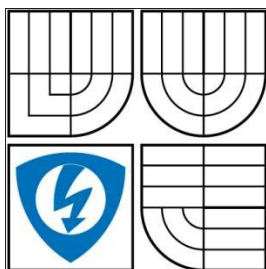


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

**ZKOUMÁNÍ VLIVU VELIKOSTI ADITIV ZÁPORNÉ AKTIVNÍ
HMOTY NA ŽIVOTNOST OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU**
INVESTIGATION SIZE EFFECT OF NEGATIVE ACTIVE MASS ADDITIVE ON SERVICE LIFE
LEAD-ACID ACCUMULATOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

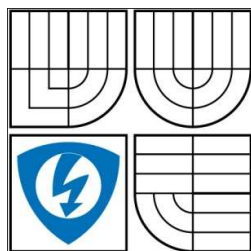
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ MIKOLÁŠ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Jiří Mikoláš

Ročník: 2

ID: 78625

Akademický rok: 2009/10

NÁZEV TÉMATU:

Zkoumání vlivu velikosti aditiv záporné aktivní hmoty na životnost olověného akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou režimu provozu hybridních elektrických vozidel (HEV) a předčasné ztráty kapacity (PCL) olověných akumulátorů určených pro HEV.

Seznamte se s metodikou měření jednotlivých složek vnitřního odporu pokusné elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebër.

Sestavte experimentální články s různými aditivy o velikosti zrn jednotek mikrometrů a nanometrů. Podrobně sledované články režimu provozu simulující podmínky v HEV.

Vyhodnoťte změny sledovaných veličin s ohledem na minimalizaci PCL efektu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 27.5.2010

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

Konzultanti diplomové práce:

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:

Úkolem výzkumných prací je studium a minimalizace nových mechanismů poruch u olověného akumulátoru pro hybridní elektrické vozy. Ty vznikají v režimu PSoC (Partial State of Charge) a souvisí s nevratnou sulfatací především záporných elektrod.

Jako jedno z řešení předcházení sulfataci záporné elektrody se jeví použití příměsí v záporné aktivní hmotě. Ve zkoumaných elektrodách je ověřován vliv uhlíku, oxidu titaničitého a oxidu křemičitého o velikosti zrn řádově nanometrů.

Abstract:

The task of research work is to study new mechanisms and to minimize disturbance of lead batteries for hybrid electric vehicles. Those arising under the PSoC (Partial State of Charge) and is linked to irreversible sulphation mainly negative electrodes.

As one solution to prevent sulphation of the negative electrode appears to be the active ingredients in a negative matter. In the investigated electrodes is verified the influence of carbon, titanium dioxide and silica on the grain size of the order of nanometers.

Klíčová slova:

olověný akumulátor, ventilem řízený olověný akumulátor, hybridní elektrické vozidlo, předčasná ztráta kapacity, aktivní hmota, příměs

Keywords:

lead-acid battery, valve regulated lead acid batteries, hybrid electric vehicles, premature capacity loss, paste, additive

Bibliografická citace díla:

MIKOLÁŠ, J. *Zkoumání vlivu velikosti aditiv záporné aktivní hmoty na životnost olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 68 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 27. 5. 2010

.....

Poděkování:

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
1 TEORETICKÝ ROZBOR	11
1.1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU	11
1.1.1 Elektrody.....	11
1.1.2 Aktivní hmota	11
1.1.3 Elektrolyt.....	12
1.1.4 Separátor	12
1.2 PRIMÁRNÍ ČLÁNKY.....	13
1.3 PALIVOVÉ ČLÁNKY	13
1.4 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY	14
1.4.1 Pojmy a parametry z oblasti akumulátorů	15
1.4.2 Režimy provozu.....	16
1.4.3 Způsoby nabíjení akumulátoru	17
1.4.4 Dělení akumulátorů podle použití	18
1.5 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY	19
1.5.1 Princip činnosti.....	19
1.5.2 Konstrukce olověného akumulátoru.....	21
1.5.3 Dělení akumulátorů dle způsobu údržby	23
1.5.4 Dělení akumulátorů dle způsobu uzavření nádoby	24
1.5.5 PCL a jeho příčiny ve VRLA.....	26
1.5.6 Sulfatace	29
1.5.7 Pasivace	30
1.5.8 Samovybíjení.....	30
1.6 HYBRIDNÍ VOZIDLA	31
1.6.1 Od historie po současnost.....	32
1.6.2 Rozdělení dle struktury pohonu	35
1.6.3 Rozdělení dle provozních režimů	37
1.6.4 Akumulátory pro hybridní vozy.....	38
2 MĚŘICÍ METODA.....	41
2.1 SLOŽKY VNITŘNÍHO ODPORU OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU.....	41
2.2 EXPERIMENTÁLNÍ ELEKTRODY	42
2.3 ROZDÍLOVÁ METODA MĚŘENÍ ODPORU KONTAKTNÍ VRSTVY KOLEKTOR – AKTIVNÍ HMOTA	43
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	45
3.1 CÍL PRÁCE.....	45
3.2 MĚŘICÍ PRACOVÍŠTĚ	45
3.3 MĚŘICÍ PŘÍPRAVEK	46
3.4 CYKLUS PRO NAPODOBENÍ REŽIMU HYBRIDNÍHO VOZIDLA	48
3.5 PRŮBĚH A VYHODNOCENÍ EXPERIMENTŮ.....	49
3.5.1 Formace	51

3.5.2	<i>Doformování</i>	52
3.5.3	<i>DOD cykly</i>	55
3.5.4	<i>PSoC režim</i>	59
3.5.5	<i>Měření odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota</i>	61
4	ZÁVĚR	63
5	POUŽITÁ LITERATURA	65
	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	68

Úvod

Akumulátory, jak v dnešní době, tak i v dobách minulých, představují nedílnou část elektrického zařízení, které vyžaduje samostatné napájení, oddělené od elektrické rozvodné sítě. Existuje celá řada akumulátorů vyvinutých pro vlastní specifické oblasti použití. Setkáváme se tak s malými akumulátory napájející hodinky, ale také s doslova obřím akumulátory v elektrárnách.

Jedním z nejpoužívanějších sekundárních zdrojů energie je právě olovený akumulátor – elektrochemický zdroj využívající chemických reakcí olova a kyseliny sírové. Byl vyvinut téměř před 150lety Francouzem Gastonem Planté a od té doby prošel výrazným vývojem a získal si nezastupitelné místo na poli sekundárních zdrojů pro výkonové aplikace. Ani v dnešní době se olovený akumulátor nijak neztrácí ve stínu nových, moderních akumulátorů řízených elektronikou. Má své nezastupitelné místo v mnoha oblastech, například v automobilovém průmyslu, ve staničních aplikacích atd. I přes svou téměř 150letou existenci je stále zdokonalován a přihlíží se především k bezúdržbové koncepci oloveného akumulátoru. Další výhodou jsou jeho nízké výrobní náklady a možnost recyklace olova.

Olovený akumulátor je znám zvláště ve spojení s automobilem, kde zajišťuje startování spalovacího motoru a napájení palubních zařízení. A stejně jako jde dopředu vývoj automobilu, musí jít dopředu také vývoj jeho akumulátoru. Jedná se především o zvyšování kapacity, potlačení údržby a minimalizace samovybíjení. Uvažuje se také o zvýšení napětí v osobních automobilech na 24 nebo 36 voltů, což s sebou nese další nároky na akumulátor.

Jelikož se světové zásoby ropy nenávratně snižují, je nutné hledat alternativní možnosti pohonu vozidel. I když elektromobil, nebo hybridní automobil byly zkonstruovány a jejich provoz byl ověřen už koncem 19. století, přednost po desetiletí dostaly právě spalovací motory na benzín nebo naftu. Nutnost šetřit světové zásoby ropy a snižovat emise výfukových zplodin staví opět do popředí elektromobily a hybridní automobily.

Hybridní automobil obsahuje jak spalovací motor, tak elektromotor. Spalovací motor pracuje ve svém optimálním režimu, kdy produkuje nejméně emisí. Podle typu hybridního vozidla slouží pro dojezdy na větší vzdálenosti nebo k nabíjení akumulátoru, který pohání elektromotor. Výhodou elektromotoru je pak nízká hlučnost, nulové emise, vysoká účinnost a možnost rekuperace energie při brzdění motorem. Elektromotor je

tedy napájen z akumulátoru, který se liší oproti akumulátorům zaplavené konstrukce z klasických vozidel.

Z olověných akumulátorů se výhradně používá koncepce bezúdržbového akumulátoru s přetlakovým ventilem VRLA (Valve Regulated Lead Acid). Jeho vývoj byl započat ke konci 70. let 20. století a než se stal konkurenceschopným, bylo nutné odstranit nové degradační mechanismy, které se u klasických olověných akumulátorů nevyskytovaly. U VRLA akumulátoru je elektrolyt „znehyněn“ pomocí speciálních separátorů, takže nehrozí únik kyseliny sírové. Vývin plynného vodíku a kyslíku byl omezen vyloučením antimonu ze slitiny používané k výrobě mřížek. Díky vnitřnímu kyslíkovému cyklu se vytváří jen velmi malé množství kyslíku nebo vodíku, který se při překročení mezního tlaku uvnitř článku dostává přetlakovým ventilem do okolní atmosféry.

Pracovní režim akumulátoru u hybridního vozidla je také odlišný, než tomu bývalo dříve. Akumulátor je nutno udržovat v tzv. PSoC (Partial State of Charge) režimu, čili režimu částečného vybití. To je důležité pro to, aby se mohla akumulovat rekuperovaná energie. Akumulátor v tomto režimu ale podléhá značné degradaci.

Hlavním cílem výzkumných prací na Ústavu elektrotechnologie je optimalizovat VRLA akumulátor pro použití v hybridním vozidle. Řeší se především přitlak elektrod, prevence teplotní nestability a vliv příměsí (druh, velikost) v aktivní hmotě elektrod.

Mým cílem je zkoumat vliv příměsí v aktivní hmotě záporné elektrody. Jako příměs byl zvolen uhlík, oxid titaničitý a oxid křemičitý. Vliv velikosti jednotlivých aditiv řešíme v experimentu tím, že uhlík a oxid titaničitý je zastoupen ve dvou zrnitostech. Uhlík o velikosti zrn 4 μm a naproti tomu „nano“ uhlík se zrnitostí 5 -10 nm a oxid titaničitý se zrnitostí 2 – 8 μm a „nano“ TiO_2 se zrny menšími než 100 nm. To znamená 5 záporných elektrod s aktivními hmotami lišícími se příměsí a navíc je vyrobena jedna srovnávací elektroda bez příměsí.

1 Teoretický rozbor

1.1 Elektrochemické zdroje proudu

Elektrochemické zdroje proudu se používají jako samostatné zdroje energie v nejrůznějších oblastech, v dopravě, v radioelektronických aparaturách atd. Pro různé specifické oblasti použití se tyto zdroje liší svou velikostí, povahou a v dalších ukazatelích a vlastnostech.

Elektrochemické zdroje dělíme do tří základních skupin:

- primární články
- sekundární články
- palivové články

Ve všech případech lze na ně nahlížet jako na zařízení sloužící k přeměně chemické energie na energii elektrickou. Tato přeměna může být spontánní nebo řízená. Během funkce zdroje dochází k chemické oxidačně redukční reakci (transport elektronů vnějším obvodem z jednoho materiálu do druhého a dále k pohybu iontů ve vnitřním prostředí zdroje) jejíž energie se uvolňuje v podobě elektrického proudu [1][2].

Základním prvkem každého elektrochemického zdroje je **článek**. Ten poskytuje napětí v rozmezí od 0,5 do 4 V. Pro získání jiného napětí se články dle potřeby sériově nebo paralelně spojují v **baterii**. Každý článek se skládá z elektrod, elektrolytu a separátoru.

1.1.1 Elektrody

Elektrody mohou být dle typu zdroje trubkového tvaru, kovové desky nebo mřížky pokryté aktivní hmotou - aktivními látkami (reaktanty), které se přímo účastní v proudové reakci. Elektroda, na níž se uvolňují elektrony, je nazývána **anoda**. Probíhá na ní oxidace aktivních látek a prochází jí proud z vnějšího obvodu do elektrolytu. Redukce probíhá na druhé elektrodě - **katodě**. Důležitou částí elektrody je sběrač proudu, tzv. kolektor.

1.1.2 Aktivní hmota

Kromě hlavní složky (reaktantů) obsahuje aktivní hmota elektrod řadu přísad, které značně mění vlastnosti elektrod. V mnoha případech se jedná o hmotu pórovité struktury připravenou z práškových složek.

Suroviny pro přípravu aktivní hmoty nesmí obsahovat cizí látky ovlivňující její vlastnosti. Suroviny se získávají mletím v různých typech mlýnů, vylučováním z roztoku

nebo dalšími metodami. Je důležité přesné dávkování přísad a dbá se na dokonalé smíšení směsi, neboť to má značný vliv na konečnou strukturu aktivní hmoty a na distribuci proudu v ní.

Přísady v aktivní hmotě [1]:

- **Vodivé přísady** – jemně zrnitý grafit, saze, chemicky stálé kovy. Přidávají se z důvodů malé elektronové vodivosti a velkého přechodového odporu mezi zrny u nekovových práškových reaktantů. Tyto přísady vytvářejí vodivou kostru pro přenos proudu.
- **Pojiva** – vysokomolekulární organické sloučeniny, např. polyvinylalkohol. Zajišťují mechanickou pevnost a zabraňují drolení elektrody.
- **Hydrofobizační a hydrofilizační přísady** – polyetylen (zvyšuje hydrofobní vlastnosti), sulfaktanty (látky zlepšující smáčení v případě, nejsou-li základní složky aktivní vrstvy dostatečně hydrofilní)
- **Ostatní přísady** – látky ovlivňující proudotvornou reakci, mechanické vlastnosti

Technologie přípravy, jednotlivé složky a jejich podíly v aktivní hmotě jsou tajemstvím každého z podniků produkujících kvalitní elektrochemické zdroje.

1.1.3 Elektrolyt

Elektrolytem se označuje kapalina, gel nebo tuhá fáze s iontovou vodivostí. Tvoří vnitřní prostředí článku a slouží k transportu iontů mezi oběma elektrodami [1][2].

Jako elektrolyty lze použít:

- vodné roztoky kyselin, zásad nebo solí
- nevodné roztoky připravené rozpouštěním solí v organických nebo anorganických rozpouštědlech
- roztavené soli
- tuhé sloučeniny

1.1.4 Separátor

Jedná se obvykle o pórovitou membránu zavedenou mezi elektrody. Mechanicky a elektricky odděluje elektrody a zabraňuje tím vnitřním nahodilým zkratům v důsledku kontaktu obou elektrod. Často se používají vícevrstvé separátory z různých materiálů, z nichž každý má specifickou funkci.

1.2 Primární články

Uvnitř primárního článku probíhají takové oxidačně redukční reakce, kterými se v tomto případě postupně a nevratně snižuje elektrická energie. Opětovné nabití je velmi omezené až nemožné a jsou tedy používány jednorázově.

Dělení primárních článků [2]:

Suché články – většina těchto článků má válcový nebo knoflíkový tvar. Anoda bývá nejčastěji zinková, dále se používá hořčík nebo kadmium. Katody se u suchých článků většinou vyrábějí z oxidu manganického MnO_2 nebo oxidu rtuťnatého HgO za použití různých aditiv. Použitý elektrolyt je zahuštěn a má konzistenci pasty nebo gelu.

Články na bázi lithia - lithiový článek je konstruován tak, že anodu tvoří kovové lithium, elektrolyt lithiová sůl rozpuštěná v organickém rozpouštědle a oxid manganický jako katoda. Tento typ baterií je nejvíce rozšířen.

Další typy lithiových článků se liší podle uspořádání vnitřní konstrukce na články s rozpustnou katodou, články s tuhým elektrolytem a rezervní články [2].

Články tepelné - baterie tvořené těmito články mají obvykle válcové uspořádání. Elektrochemický systém tepelné baterie sestává z anody vyrobené obvykle z alkalického kovu, z elektrolytu a inertní katody [2]. Napětí článku se pohybuje od 1,6 do 3,3 V v závislosti na použitých materiálech. Elektrolytem je anorganická sůl, která se stává vodivou až po roztavení teplem z pyrotechnického zdroje (např. směs železného prášku a perchlorátu draselného).

Mezi výhody tepelných článků patří nulové samovybíjení, minimální potřeba údržby, dlouhá skladovatelnost a bezchybná činnost v širokém rozsahu teplot (-54 – 74 °C). Nevýhodou je naopak vysoká povrchová teplota a nelineární napěťová charakteristika [2].

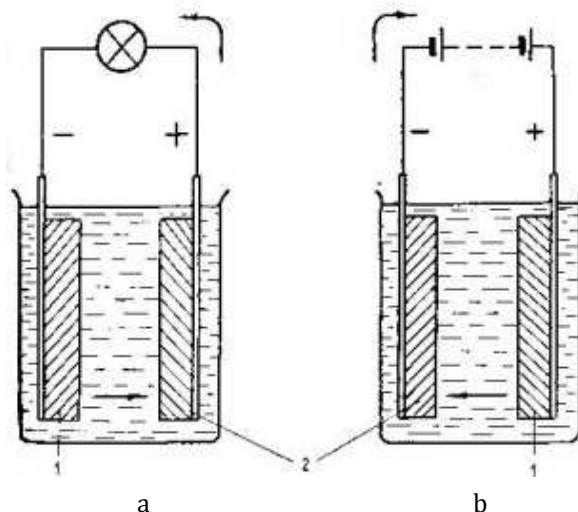
1.3 Palivové články

Dalším typem přímého měniče chemické energie v elektrickou je tzv. palivový článek. Z hlediska energetické efektivity, ochrany životního prostředí a využití alternativních zdrojů energie se jedná o velmi perspektivní technologie. Palivové články pracují v kontinuálním režimu díky plynulé dodávce paliva k anodě a oksyličovadla ke katodě.

Obecně se palivové články dělí podle pracovní teploty, pracovního tlaku, složení a skupenství reagujících materiálů případně elektrolytu. Elektrolytem může být například hydroxid sodný KOH, draselná NaOH, kyselina sírová H₂SO₄, iontoměničová membrána [2]. Soubor dvou elektrod a elektrolytu je nazýván palivovou celou, palivovým článkem obvykle označujeme soubor palivových cel. (analogie s chemickými bateriemi). Palivové články jsou obvykle sestaveny z palivových cel v bipolárním uspořádání s ohledem na požadované výstupní parametry článku (především napětí a výkon) [3].

1.4 Sekundární články

Sekundární články (akumulátory) se mohou na rozdíl od primárních článků znovu nabít elektrickým proudem z vnějšího okruhu procházejícím v opačném směru než je tomu při vybíjení (viz Obr. 1). Tato elektrická energie se v článku akumuluje ve formě energie chemické. Fungují na základě vratné chemické reakce mezi elektrolytem a povrchem kladné a záporné elektrody. Jedná se v podstatě o regeneraci původních reaktantů z reakčních produktů. Počet nabíjecích cyklů během života akumulátoru se liší podle jednotlivých typů, ale v praxi to bývají stovky až tisíce cyklů. Nahromaděnou energii jsou schopny vrátit s účinností nad 99 % a jejich životnost je značná.



Obr. 1. Směr proudu a) při vybíjení; b) při nabíjení článku (1 - katoda; 2 – anoda) [1]

Napětí jednoho článku je podle typu akumulátoru běžně 1,2 až 2 V. Pro dosažení většího napětí se z nich sestavují akumulátorové baterie. Podle elektrolytu použitého v sekundárním článku se akumulátory dělí na:

- akumulátory kyselé (olověný akumulátor)
- alkalické (Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-MH, Ag-Zn)
- akumulátory s nevodnými, tuhými nebo roztavenými elektrolyty

V posledních letech nabývá na významu (zejména v mobilních přístrojích) článek lithium-iontový (polymerový) s elektrolytem z vodivé soli a rozpouštědla, který nepatří ani mezi kyselé ani alkalické články [4].

1.4.1 Pojmy a parametry z oblasti akumulátorů

Kapacita (ampérhodinová) – udává schopnost dodat za určitou dobu určité množství elektrické energie [7]. Udává se v ampérhodinách (Ah) nebo častěji v miliampérhodinách (mAh). Akumulátor o kapacitě 1 Ah je teoreticky schopen dávat proud 1 ampér po dobu jedné hodiny.

Ampérhodinová kapacita se tedy vypočte:

$$C = I \cdot t \quad (1)$$

kde I je vybíjecí proud a t vybíjecí doba.

Jmenovitá kapacita – se vztahuje k výrobcem předepsanému způsobu nabíjení a vybíjení. Protože jmenovitá kapacita značně závisí na době vybíjení, bývá doba vybíjení označována jako index v hodinách u značky náboje. Např. C_{20} značí náboj akumulátoru v Ah při době vybíjení 20 hodin [5].

Watthodinová kapacita – jedná se o součin ampérhodinové kapacity a průměrným vybíjecím napětím získaným z více měření, prováděných v pravidelných intervalech během vybíjení akumulátoru [7].

Impedance, vnitřní odpor – určuje míru schopnosti akumulátoru dávat větší nebo menší vybíjecí proud. Ideální akumulátor by měl mít nulový vnitřní odpor a byl by schopen dodat téměř jakýkoliv proud bez poklesu napětí na svorkách. Vnitřní odpor akumulátoru se v průběhu vybíjení na rozdíl od vnitřního odporu primárního suchého článku téměř nemění.

Jmenovité napětí akumulátoru – pro NiCd a NiMH akumulátory je to 1,35 V, u Li-ion 3,6 – 3,7 V, pro olověné 2 V na článek. V provozu se toto napětí mění v rozmezí 0,8–1,5 V u NiCd a NiMH a asi 1,7–2,3 V u olověných.

Nabíjecí proud, vybíjecí proud – udává se v ampérech (A) nebo miliampérech (mA). Důležitý údaj je proud, jehož velikost odpovídá číselné hodnotě kapacity akumulátoru – označuje se jako C (například pro akumulátor 1700 mAh je $C = 1,7$ A).

Nabíjecí křivka – udává průběh napětí na akumulátoru při nabíjení konstantním proudem v závislosti na čase.

Vybíjecí křivka – pro akumulátory je typická malá změna napětí v průběhu cca 90 % doby vybíjení. Tvar křivky závisí zejména na vnitřním odporu. Zatímco při malém vybíjecím proudu je rozdíl mezi akumulátorem s nízkým vnitřním odporem (tvrdý akumulátor) a akumulátorem s velkým vnitřním odporem (měkký akumulátor) malý, s nárůstem proudu je patrný větší pokles napětí na měkkém akumulátoru a pokles dodaného náboje. S růstem vybíjecího proudu klesá velikost odevzdaného náboje, což je způsobeno poklesem účinnosti akumulátoru – více energie se promění na teplo. U tvrdých pohonných akumulátorů NiCd je pokles kapacity v rozmezí 1 C až 8 C asi 20–25 %, u měkkých NiCd a NiMH je to více [6].

Samovolné vybíjení – tento proces znamená neproduktivní spotřebu reaktantů. Řada kovů koroduje ve styku s vodnými roztoky nebo naopak silná oxidační činidla rozkládají vodu. V obou případech vzniká plyn. U NiCd akumulátoru se ztrácí asi 1 % elektrického náboje denně (akumulátory s větším vnitřním odporem se vybíjejí méně, s nízkým vnitřním odporem více), u NiMH akumulátorů může jít až o 3–4 % za den [1][6].

Paměťový efekt – jde o záležitost zcela okrajovou. Postihuje NiCd i NiMH akumulátory. Pokud značková akumulátorová sada ztrácí kapacitu, je to důsledkem nesprávného nabíjení (přebíjení), přetěžování v provozu, mechanického poškození, přirozeného stárnutí atp.

1.4.2 Režimy provozu

Na rozdíl od primárních článků, je provoz sekundárního článku „zatížen“ procesem nabíjení, který závisí především na vlastnostech akumulátoru a silně ovlivňuje jeho životnost.

Existují tři režimy provozu akumulátorů [1]:

Střídavý režim při provozu se pravidelně střídá nabíjení a vybíjení baterie. Používají se optimální režimy nabíjení. Pokud akumulátorem napájená aparatura musí pracovat nepřetržitě, používá se druhá baterie na výměnu a první se mezitím nabíjí. Tento režim je typický například pro trakční baterie.

Vyrovňovací režim – v tomto případě je akumulátor paralelně spojen s jiným zdrojem proudu. Při zvýšení zátěže se akumulátor částečně vybije a při poklesu zátěže se hned dobíjí. Používá se především tam, kde výkon generátoru není dostatečný k uspokojení náhle se vyskytujících extrémních potřeb energie. Tento způsob provozu je charakteristický pro automobilové startovací baterie

Pohotovostní režim – akumulátor provozovaný v pohotovostním režimu je stále udržován ve stavu okamžité připravenosti a připojuje se k zátěži pouze v havarijních situacích (přerušeni dodávky elektrické energie z hlavního zdroje – elektrická síť, generátor).

1.4.3 Způsoby nabíjení akumulátoru

Rozlišujeme dva základní způsoby nabíjení akumulátorů[1]:

Nabíjení konstantním proudem – u tohoto případu je nabíjecí zařízení vybaveno systémem, který kontroluje a stabilizuje elektrický proud. Nabíjecí aparatura může být vzhledem k menší složitosti stabilizace proudu oproti napětí jednoduchého provedení. Celkový elektrický náboj se vypočítá jako součin proudu a nabíjecího času. Při malých proudech je ale nabíjecí čas poměrně dlouhý. Při velkých nabíjecích proudech se zase zhoršuje nabíjitelnost ke konci nabíjení vlivem nerovnoměrného rozdělení proudu v hloubce pórovité elektrody.

Nabíjení při konstantním napětí – na počátku procesu je proud velký a postupně pomalu klesá. Tím je nabíjení zdlouhavé, protože ke konci cyklu je nabíjecí proud velmi malý. Důležitá je ale volba nabíjecího napětí. K potlačení plynování a dalších vedlejších procesů by mělo být malé. Nedostatkem tohoto způsobu je obtížná volba napětí a přehřívání akumulátoru velkými počátečními proudy.

Pro odstranění nedostatků těchto základních nabíjecích technik se často používají kombinované, případně jinak modifikované nabíjecí postupy. Aby se zkrátilo nabíjení

a akumulátor nebyl tepelně namáhán příliš vysokými proudy, používá se například **nabíjení stupňovitým proudem**. Na začátku se akumulátor nabíjí předepsaným proudem až k předepsanému konečnému napětí. Poté se nabíjecí proud skokově sníží na polovinu a akumulátor se opět nabíjí k předepsanému napětí. Snížení proudu může probíhat ve tří až čtyř-stupňovém nabíjení. Přehřívání akumulátoru je též možno zabránit přepnutím nabíjecího proudu o vysoké hodnotě po určitém čase na režim konstantního napětí (proud bude od určitého okamžiku exponenciálně klesat). U další alternativy zase můžeme naopak začít nabíjení konstantním napětím a po poklesu proudu na předepsanou hodnotu se pokračuje v nabíjení konstantním proudem.

V některých případech mohou být zvláště alkalické akumulátory nabíjeny asymetrickým a střídavým proudem. Takový způsob nabíjení není vhodný pro nabíjení olověných akumulátorů [1].

1.4.4 Dělení akumulátorů podle použití

Startovací baterie – používají se pro startování spalovacích motorů (napájení startéru a dalších systémů motoru a vozidla). Pokud generátor není v činnosti, napájí pomocná zařízení (osvětlení, rádio, atd.). Za chodu motoru slouží jako stabilizátor, kdy absorbuje krátkodobé impulsy vyšších napětí, které by jinak poškodily elektronické obvody vozidla. Jsou konstruovány pro vysoké vybíjecí proudy, až 1200 A. Vyrábějí se jako olověné akumulátory v provedení klasickém se zaplavenými elektrodami, také v provedení VRLA a také se separátory AGM (Absorbed Glas Mat) v kapacitách 1 až 499 Ah [1][4][9].

Trakční baterie – slouží jako zdroje energie pro různé akumulátorové dopravní vozíky. Využívají se v oblastech, kde z různých důvodů není možné použití spalovacího motoru (prostory, kde se nesmí produkovat toxické spodiny, prostory bez přístupu kyslíku atd.). Jejich maximální kapacita se pohybuje v rozmezí 1200 – 1500 Ah. Konstruují se s mřížkovými nebo trubkovými elektrodami. V této oblasti se jedná o olověné, nebo alkalické nikl-kadmiové akumulátory s odpovídající odolností vůči otřesům vznikajícím při provozu dopravních prostředků [1][7].

Staniční baterie – slouží jako nouzové zdroje, nepodléhají takovým nárokům jako trakční baterie. Mají vysokou provozní spolehlivost a dlouhou životnost v provozu trvalého dobíjení. Bývají většinou zatěžovány několikahodinovými vybíjecími proudy.

Vyrábějí se v provedení s velkopovrchovými, trubkovými, tyčovými nebo mřížkovými kladnými elektrodami. Obvykle se jedná o olověné akumulátory [1][7].

Baterie pro energetiku – v této oblasti slouží akumulátory především pro vyrovnávání zátěžových špiček elektráren (denní, týdenní a sezónní fluktuace). Mají energii až několik MWh [1].

Baterie pro medicínu – články pro stimulátory a defibrilátory. U kardiostimulátorů je požadavkem mimořádně dlouhá skladovací doba. Doba provozu 4 až 5 let. V dnešní době se pro tyto účely používají Li-ion baterie, kde záporná elektroda je blok kovového lithia. To se ponoří do roztavené hmoty kladné elektrody, což je polyvinylpyridin – plast – v roztaveném stavu se smísí s jódem. Kladný vývod tvoří kalíšek z oceli nebo titanu. Pro defibrilátory se obvykle používají Li-MnO₂ články s vysokými výkony a nárazovou zvýšenou spotřebou energie (při fibrilaci srdce) [8].

Přístrojové baterie – tato skupina zahrnuje především baterie pro domácí přístroje, jako jsou rádia, hodinky, mobilní telefony, hračky atd. Dále baterie pro speciální účely (například vojenské přístroje). Takový sortiment přístrojů a zařízení znamená velkou rozmanitost provozních podmínek a typů akumulátorů (velikostní rozdíly, provozní rozdíly). Patří sem například Li-ion, NiMH a NiCd akumulátory s kapacitou až 2700 mAh a dále celá řada primárních článků (suché burelové, lithiové, hořčíkové atd.)

1.5 Olověné akumulátory

Od doby svého vzniku, přibližně před 150 lety, prošel olověný akumulátor mnoha především konstrukčními inovacemi a v dnešní době patří k jednomu z nejpoužívanějších sekundárních zdrojů. Díky své ceně, spolehlivosti, výkonu a vysoké úrovni výrobní technologie zahrnuje použití olověných akumulátorů širokou oblast aplikací (viz Kapitola 1.4.4).

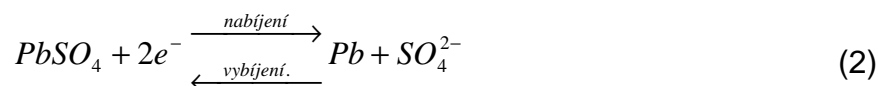
1.5.1 Princip činnosti

Chemické reakce probíhající na elektrodách ponořených v elektrolytu lze rozepsat pomocí chemických rovnic 2, 3 a 4.

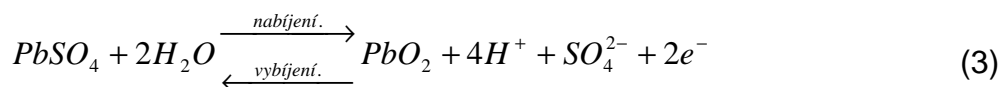
Při **nabíjení** dochází na kladné elektrodě k oxidaci, kdy se $PbSO_4$ mění na PbO_2 . Naopak na záporné katodě dochází díky proudu elektronů k redukci olovnatých iontů v $PbSO_4$ zpět na vysoce porézní olovo, roste elektrodový potenciál a vyvíjí se vodík. V roztoku se vytvářejí další molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne. Během nabíjení se na kladné elektrodě uvolňuje malé množství kyslíku. Po ukončení nabíjení vznikne článek, jehož záporná elektroda je potažena vrstvou houbovitého šedého olova a kladná elektroda je potažena vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého PbO_2 . Napětí nabitého článku je přibližně 2 V. Vnitřní odpor akumulátoru se při nabíjení zmenšuje [2][7][10].

Při **vybíjení** probíhají na elektrodách opačné reakci, než tomu bylo při nabíjení. Dochází k oxidaci olova na záporné elektrodě, k uvolňování elektronů a k vázání kladných iontů Pb^{2+} se zápornými ionty SO_4^{2-} na síran olovnatý $PbSO_4$. Obě elektrody se tedy pokrývají vrstvou síranu olovnatého $PbSO_4$ (má velmi malou vodivost – menší než $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Vybitím tedy roste vnitřní odpor akumulátoru a klesá jeho napětí. V důsledku reakce iontů kyseliny sírové s aktivními hmotami elektrod dochází při vybíjení k úbytku kyseliny sírové v elektrolytu a tím k poklesu hustoty elektrolytu v článcích [2][7].

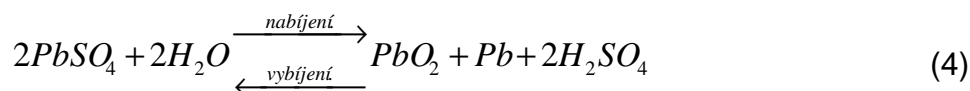
Chemické reakce na záporné elektrodě při nabíjení a vybíjení:

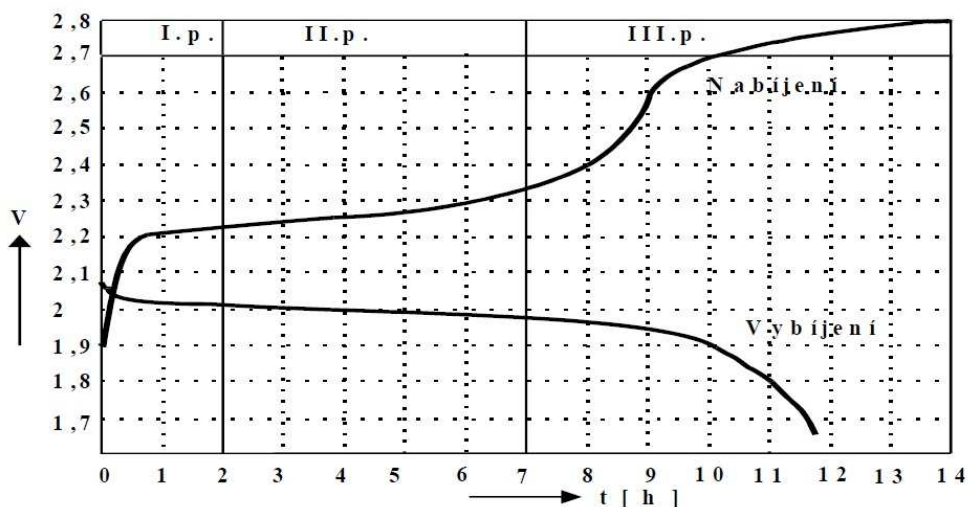


Chemické reakce na kladné elektrodě při nabíjení a vybíjení:



Celková reakce v olověném akumulátoru je:





Obr. 2. Vybíjecí a nabíjecí křivka olověného akumulátoru [10]

Křivka napětí při nabíjení (Obr. 2) prochází třemi pásmy. V prvním pásmu se po připojení nabíjecího proudu zvětšuje napětí v souvislosti s okamžitou disociací PbSO_4 , ionty SO_4^{2-} se uvolňují do nejbližšího okolí elektrod. Druhé pásmo je ohraničeno napětím 2,2 až 2,45 V a souvisí především s tvorbou kyseliny v pórech olověných desek. Od napětí 2,45 V se začne kromě síranu olovnatého PbSO_4 rozkládat i voda na vodík a kyslík a akumulátor začne plynovat. Rozloží-li se všechny PbSO_4 , zvětší se napětí článku na 2,7 až 2,8 V a dále přiváděná energie se spotřebovává jen k rozkladu vody, akumulátor intenzivně plynuje a jeho napětí se dále nezvětšuje [10].

1.5.2 Konstrukce olověného akumulátoru

Klasický olověný akumulátor s kapalným elektrolytem se skládá především z článků (záporných elektrod, kladných elektrod, separátorů), elektrolytu, nádoby, víka, ventilační zátky, svorek a indikátoru množství elektrolytu.

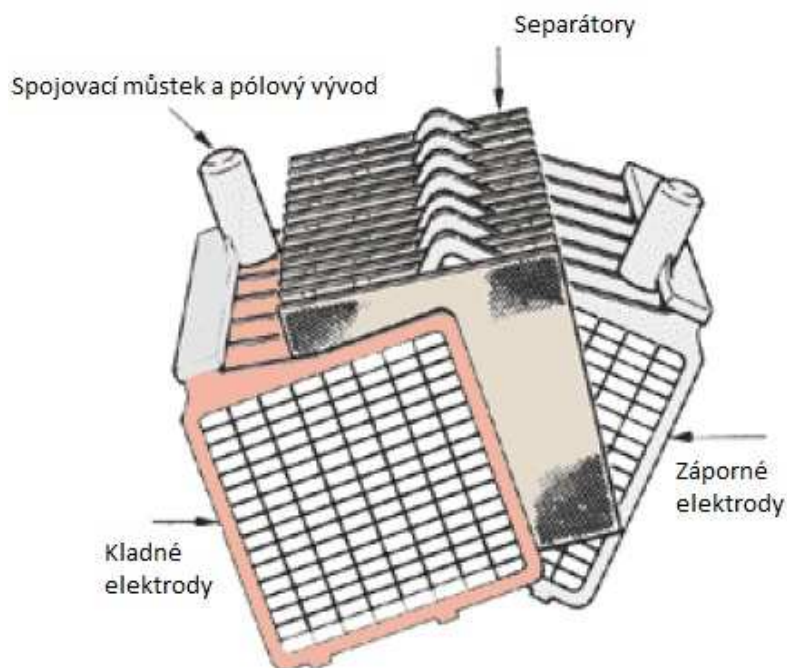
Kladná elektroda – umísťuje se v článku obvykle mezi záporné elektrody, aby byly obě plochy každé kladné elektrody stejnoměrně zatěžované. Při nestejném zatěžování dochází vlivem objemových změn aktivní hmoty během vybíjení a nabíjení k deformaci elektrod [7]. Jako materiál se používá čisté olovo, slitina olova a antimonu, případně slitina olova a vápníku. Posledním trendem jsou desky ze slitiny olova, vápníku a cínu, které mají větší životnost, odolnost proti vysokým teplotám a hlubokému vybití [9].

Kladné elektrody se z konstrukčního hlediska dělí na [7]:

- **Velkopovrchové** (povrch elektrody členěn na lamely, tloušťka 10 – 12 mm, vyrobeny z olova o čistotě nejméně 99,95 %)
- **Mřížkové** (kostru tvoří mřížka z olova legovaného nejčastěji antimonem nebo vápníkem, zbývající objem mřížky vyplňuje aktivní hmota – práškové oxidy olova a další přísady, mají nízkou životnost)
- **Trubkové** (sestaveny z olověného hřebene, jehož trny jsou zasunuty v trubicích z textilních vláken odolných kyselině sírové, dlouhá životnost, větší elektrický odpor)

Záporná elektroda – vyrábí se jako mřížková. Životnost záporných elektrod je až trojnásobná než životnost kladných elektrod [7]. Převládá použití mřížkových elektrod, které jsou zhotoveny z tvrdého olova. Aktivní hmota se do mřížky vnáší ve formě pasty.

Konstrukce článku olověného akumulátoru s mřížkovými elektrodami je na Obr. 3.



Obr. 3. Konstrukce článku akumulátoru [9]

Proces vytvoření aktivní hmoty na elektrodách při výrobě se nazývá **formování elektrod**. Elektrody se formují v roztoku kyseliny sírové a výsledkem jsou vrstvy oxidu olovičitého a olověné houby, které se tvoří na povrchu kladné a záporné elektrody.

Elektrody stejných polarit jsou spojeny tzv. **můstkem** z tvrdého olova, zakončeným pólovým vývodem (viz Obr. 3).

Separátor – v případě olovených akumulátorů nových konstrukcí se používají plošné separátory z mikroporézní PVC, z impregnovaného papíru nebo skleněných vláken. Je-li separátor opatřen žebry, montují se na stranu kladné elektrody pro lepší průchod kyslíku. Tzv. kapsové separátory jsou dole a ze stran uzavřené a zabraňují tím elektrickému zkratu způsobeného uvolněnou hmotou desek [9].

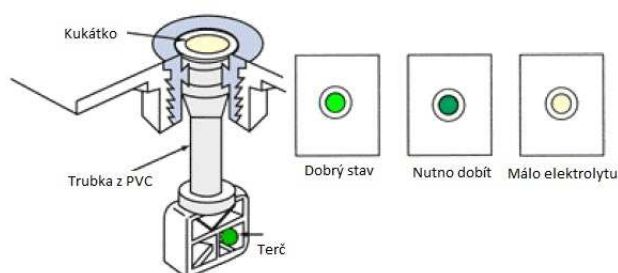
Elektrolyt – u olovených akumulátorů se používá kyselina sírová H_2SO_4 zředěná destilovanou vodou. Destilovaná voda je zbavená rozpuštěných solí a jiných chemických látek a nečistot, které by mohly nepříznivě ovlivnit elektrické parametry a životnost akumulátorů (samovolné vybíjení, sulfatace, koroze) [7]. U speciálních typů akumulátorů se používá také elektrolyt ve formě gelu nebo nasáklý v separátoru.

Nádoba a víko – materiály použité pro tyto části musí být především odolné v kyselině sírové, dostatečně pevné a musí být dobrými izolanty. Používají se tvrzená pryž, polypropylen nebo jiné plasty. Víko musí být k nádobě pevně spojeno – zataveno, nebo přilepeno.

Zátky článků – jsou navrženy tak, aby oddělily aerosol kyseliny sírové od plynů, které se uvolňují z elektrod. Kyselinové páry v zátce kondenzují a odkapávají zpět do prostoru baterie, zatímco vodík a kyslík unikají otvory v zátce do okolní atmosféry. U bezúdržbových akumulátorů jsou vyráběny zátky s katalyzátorem (paládium) pro rekombinaci unikajícího kyslíku a vodíku na vodu [9].

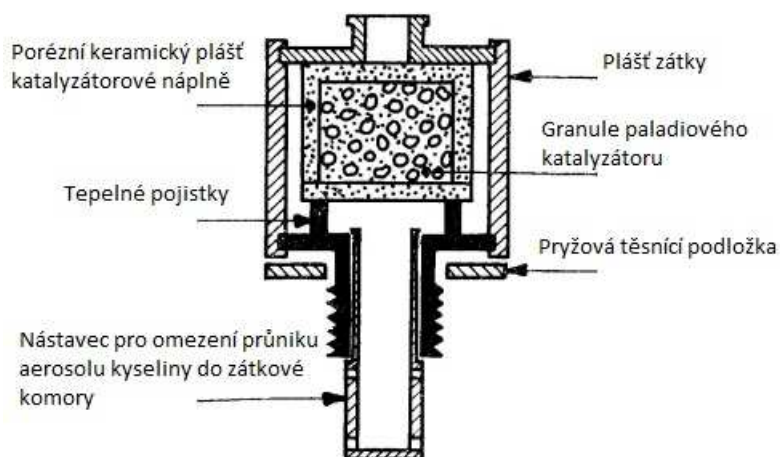
1.5.3 Dělení akumulátorů dle způsobu údržby

Akumulátory vyžadující údržbu – klasické akumulátory s víčky a tekutým elektrolytem vyžadují pravidelnou údržbu spočívající v doplnění elektrolytu. Dolévá se vždy jen destilovaná voda do předepsané úrovně celkového objemu elektrolytu. Úroveň elektrolytu lze kontrolovat plovákovým indikátorem výšky hladiny, nebo terčíkovým indikátorem hustoty elektrolytu. Ty mohou být jednoterčíkové (viz Obr. 4), nebo dvouterčíkové.



Obr. 4. Indikátor hustoty elektrolytu [9]

Akumulátory bezúdržbové – u těchto typů je odstraněna nutnost údržby (doplňování destilované vody, dobíjení po čas skladování aj.) během životnosti akumulátoru. Jedno řešení spočívá v použití speciálních zátek – ventilů (viz Obr. 5), ve kterých se kyslík a vodík za pomoci katalyzátoru (paládium) mění opět na vodu. Při mimořádně zvýšeném vývoji plynů a tím zvýšené teplotě se vznikající přetlak uvolní do ovzduší. Další alternativou jsou plynotěsné, hermeticky uzavřené akumulátory.



Obr. 5. Řez zátkou pro katalytické slučování vodíku a kyslíku na vodu [7]

1.5.4 Dělení akumulátorů dle způsobu uzavření nádoby

Akumulátory s otevřenými články – články nejsou opatřeny víkem

Uzavřené články – opatřeny víkem s otvorem, kterým mohou z článku unikát plyny.

Hermeticky uzavřené články – zcela uzavřený akumulátor, nemá žádné zřízení pro doplnění elektrolytu ani pro uvolnění tlaku.

Akumulátory s regulačním ventilem (VRLA) – jsou za normálních pracovních podmínek uzavřeny a jsou vybaveny ventilem pro odpuštění plynů pro případ převýšení stanovené hodnoty tlaku uvnitř nádoby. Existují dva rozdílné koncepty VRLA akumulátorů rozdílné ve způsobu znehybnění elektrolytu uvnitř článku akumulátoru [11].

V prvním případě je elektrolyt nasáknutý v pórech separátoru ze skleněných vláken. Tyto akumulátory se označují **AGM** (Absorbent glass Material) – viz Obr. 6a. Materiál je navržen tak, že 90 % jeho objemu je nasyceno elektrolytem a 10 % může být vyplněno plynem – vznikající kyslík přechází na zápornou elektrodu, kde s ní chemicky reaguje, čímž snižuje její potenciál a zabraňuje vývinu vodíku (kyslíkový cyklus) [9]. Problémem u tohoto typu akumulátorů je možnost tvorby teplotních zkratů. Jsou vhodné do záložních zdrojů (UPS) s trvalým dobíjením na konstantním napětí [11].

Druhým typem je VRLA akumulátor s **gelovým elektrolytem** (Obr. 6b). Používají trubkovou konstrukci elektrod se znehybněným gelovým elektrolytem. Doba života je cca 8 -10 let a po celou tuto dobu nevyžadují údržbu. Nevýhodou je vysoká cena [11].

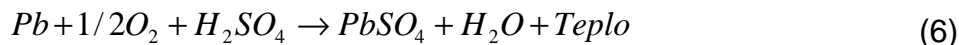


Obr. 6. a) Příklad akumulátoru VRLA AGM; b) Příklad akumulátoru VRLA s gelovým elektrolytem

VRLA baterie je navržena k tomu, aby pracovala v režimu tzv. **vnitřního kyslíkového cyklu** (nebo cyklu kyslíkové rekombinace) - viz Obr. 7 [2]. Při přebíjení se přednostně vyvíjí kyslík a ten difunduje k záporné elektrodě, kde reaguje s aktivní hmotou a tím zabraňuje jejímu přebíjení, které je spojené s vylučováním vodíku [12]. Kyslík uvolňovaný v pozdějších fázích nabíjení a během přebíjení kladné elektrody podle rovnice



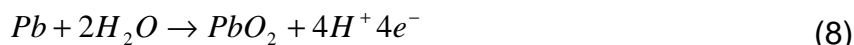
se dostává přes volné póry v separátoru k záporné elektrodě, kde je rekombinován na vodu:



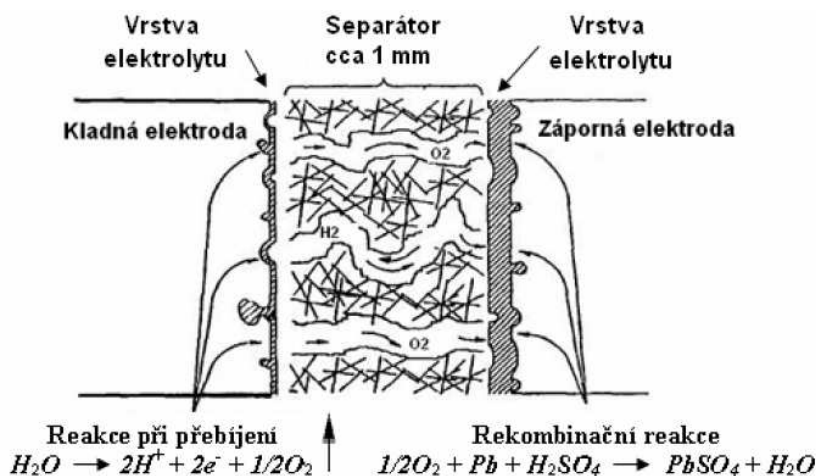
Do úvahy je třeba vzít další dvě reakce, které se uplatňují při nabíjení VRLA článku. Tyto jsou vyvíjení vodíku na záporné elektrodě:



a koroze na kladné mřížce:



Jak je vidět nabíjení VRLA článku je potenciálně komplexnější než nabíjení konvenčního článku. Během nabíjení VRLA článku termodynamicko-kinetické podmínky umožňují spuštění šesti oddělených reakcí a to o významných reakčních rychlostech: dvě nabíjecí reakce (2) a (3) a čtyři reakce sekundární (5) až (8) [2].



Obr. 7. Koncepční pohled na vnitřní kyslíkový cyklus ve ventilem řízeném olověném článku [2]

1.5.5 PCL a jeho příčiny ve VRLA

Jelikož se VRLA akumulátor liší oproti klasickému akumulátoru zaplavené konstrukce jak technologicky, tak dalšími elektrochemickými reakcemi, trpí i rozdílnými degradačními mechanismy [2].

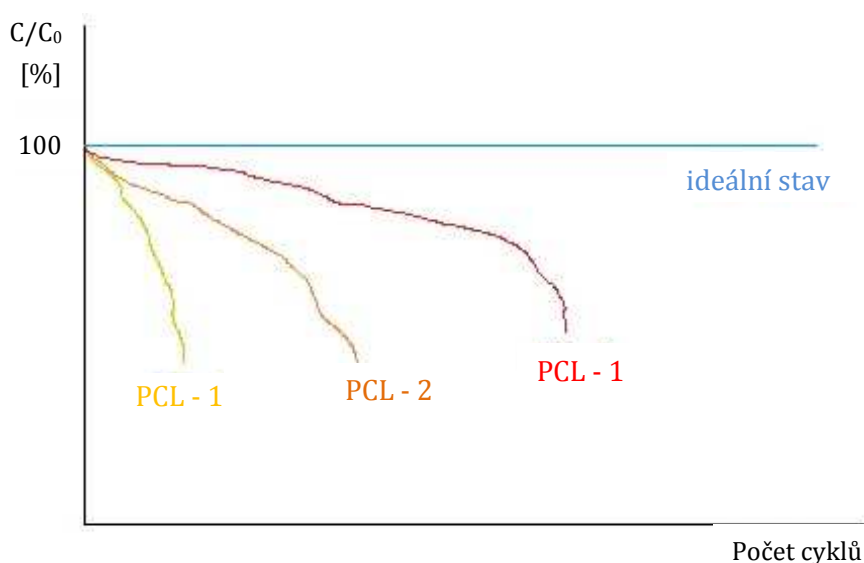
Oproti zaplavené konstrukci byla nahrazena slitina olovo – antimon za slitinu olovo – vápník, případně olovo – vápník – cín. Problémem byl právě přidaný antimon, který způsoboval snížení přepětí vodíku na záporné elektrodě. Vápník s cínem zpětně zlepšily mechanické vlastnosti. Bez antimonu totiž docházelo k destrukci mřížek vlivem expanze kladné hmoty při cyklování.

Povedla se vyřešit i otázka doplňování elektrolytu. Díky kyslíkovému cyklu bylo vysychání elektrolytu redukováno. Mírné odvodnění je způsobeno vývinem vodíku na záporné elektrodě a korozi mřížky kladné elektrody.

VRLA akumulátory obsahují velmi málo volného elektrolytu, takže ani malá stratifikace elektrolytu nemůže být odstraněna pomocí přebíjení. Navíc jakákoli ztracená voda upuštěná ventilem při nadměrném plynování nemůže být z důvodu uzavřené konstrukce baterie doplněna.

Kyslíkový cyklus může navíc způsobovat neúplné nabíjení záporné elektrody.

VRLA koncepcí tedy byly vyřešeny některé problémy a degradační mechanismy zaplavených akumulátorů, nicméně VRLA často selhává z jiných důvodů. Především se jedná o korozi mřížky kladné elektrody, případně opadávání kladné aktivní hmoty. Možný je vliv obou mechanismů. Jedná se o jevy spojené s nabíjením, především pak s hlubokým cyklováním, kdy jsou akumulátory vytěžovány k 100 % DOD (Depth of discharge). Tyto jevy byly označeny jako zkratkou PCL (premature capacity loss), tedy předčasná ztráta kapacity. Jak je vidět na Obr. 8, rozlišujeme celkem tři PCL efekty, postupně objevované po překonání efektu předcházejícího. Vyřešení jednotlivých PCL efektů vede ke zvýšení životnosti akumulátoru [2] [28].



Obr. 8. Schematické znázornění závislosti kapacity na životnosti olověného akumulátoru [28]

PCL - 1

Důvodem tohoto efektu předčasného selhání kapacity bylo vytvoření vysokoohmové pasivační vrstvy na rozhraní aktivní hmoty a povrchu žebra kladné elektrody. Akumulátory podrobené hlubokému cyklování se 100 % DOD tak ztrácely svou kapacitu již po několika málo cyklech.

Řešením bylo nalezení vhodné slitiny žebra olovo – vápník – cín, které výrazně omezují korozi mřížky kladné elektrody. Rychlost koroze slitiny Pb-Ca-Sn je funkcí množství obou příměsí, kdy se vzrůstající koncentrací vápníku roste korozní rychlost a naopak vzrůst obsahu cínu přináší pokles rychlosti koroze. Je ale třeba brát v úvahu, že při testování slitin se zvýšenou korozní odolností se důsledkem špatné adheze mezi mřížkou a kladnou aktivní hmotou formovaly krystaly $PbSO_4$ v nejbližším prostoru mřížky kladné elektrody. Správný poměr Sn:Ca je tedy velmi důležitý. Akumulátory VRLA po vyřešení PCL – 1 dosahovaly životnosti několika stovek cyklů, avšak ani tak nedosahovaly ani poloviny životnosti zaplavených akumulátorů [2] [28].

PCL - 2

Druhý degradační efekt byl opět způsobován kladnou elektrodou, respektive kladnou aktivní hmotou. Během vybíjení totiž kladná aktivní hmota zvyšuje svůj objem, kdy se PbO_2 mění na $PbSO_4$. Při hlubokém cyklování tak docházelo k velkému rozpínání a ztrátě soudržnosti kladné aktivní hmoty.

Jedním z řešení bylo použití chemických přísad jako H_3PO_4 . Dále může tento problém vyřešit komprese ve směru kolmém na rovinu elektrod a zamezit tak rozpínání aktivní hmoty, ale pak je nutné použití separátorů s nižší pružností. Separátory ze skelných vláken, používané v AGM koncepci VRLA akumulátoru bohužel absorbují většinu z aplikovaného přtlaku [2] [28].

Překonání PCL – 2 u některých akumulátorů znamenalo zvýšení životnosti při 100 % DOD téměř na 1000 cyklů [28].

PCL - 3

Nedávno objevený degradační mechanismus spojený právě s PSoC režimem u hybridních vozidel. Akumulátor provozovaný v tomto režimu vykázal prudký pokles kapacity spojený s nedostatečným nabíjením záporné elektrody. Pokles byl způsoben nerovnoměrnou sulfatací, která narůstá zejména směrem ke spodní části elektrody. Povahou nabíjecích a vybíjecích cyklů je zpětná redukce vzniklého tvrdého sulfátu problematická.

Bylo zjištěno [30], že jedním z problémů je design mřížky a s ním spjaté nestejně rozložení proudu v důsledku ohmických ztrát. V hybridních vozidlech při velmi vysokých rychlostech cyklování může být rozdělení proudové hustoty tak nerovnoměrné, že článek nebude schopen dodat požadovaný výkon. Při vybíjení se bude více vytěžovat horní část elektrody s proudovým praporcem a oproti spodní části se zde bude tvořit více síranu olovnatého. Jelikož je ale v režimu PSoC maximální nabíjecí proud výrazně vyšší než vybíjecí, znamená to, že ve spodní části elektrody bude nahromaděno množství síranu, který nebude nikdy odstraněn, pokud nedojde k plnému nabití obou elektrod. Řešením se zdá být použití druhého proudového přívodu na spodní část elektrody, což znamená poloviční proud procházející přes zdvojené vývody a lepší odvod teplo [28] [29].

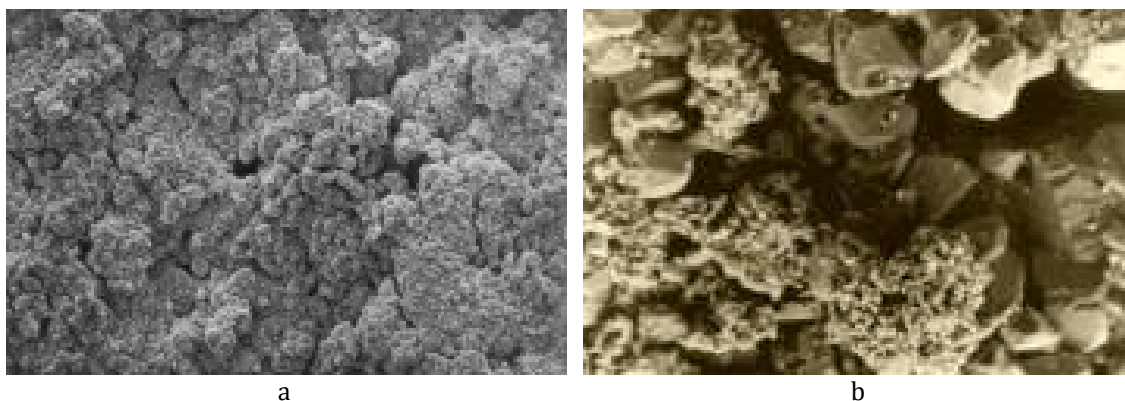
Další možností předcházení zasulfátování záporné elektrody může být použití nabíjecích pulsů minimalizujících tvorbu tvrdého hrubozrnného sulfátu.

V současné době se ale nejvíce soustřeďuje pozornost na použití různých aditiv do záporné aktivní hmoty, především pak uhlíku, který snižuje sulfataci záporných elektrod. Mechanismus tohoto viditelného efektu ještě stále není zcela jasný. Je spojován s velikostí pórů záporné aktivní hmoty. Póry jsou velké (povrch 0,5 – 0,8 m²/g), to znamená, že krystaly síranu mají mnoho místa pro svůj růst. Právě mikročástice až nanočástice uhlíku by měly tyto velké póry zaplnit a zabránit tvorbě hrubozrnného síranu [28].

1.5.6 Sulfatace

Proces sulfatace aktivních hmot elektrod (zvláště záporných) spočívá v postupné přeměně jemně zrnitého síranu olovnatého v tvrdou hutnou vrstvu hrubozrnného síranu (viz Obr. 9). Důsledkem je pokles porézности elektrod a tím snížené pronikání elektrolytu do aktivních hmot. Akumulátor se sulfátovými elektrodami se velmi obtížně nabíjí, protože na záporné elektrodě dochází spíše k vývinu vodíku než k redukci síranu olovnatého. Snižuje se kapacita akumulátoru a zvyšuje se jeho vnitřní odpor. Akumulátor brzy po zahájení nabíjení začíná plynovat.

Sulfataci lze předcházet pravidelným a správným dobíjením akumulátoru. Lze ji potlačit například opakovaným nabíjením nízkým proudem, nebo odstranit síran chemickými přípravky.



Obr. 9. a) Bez sulfatace; b) Sulfatace – hrubozrnný síran olovnatý [13]

1.5.7 Pasivace

Jedná se o předčasný pokles vybíjecího napětí, způsobený hutnou jemnozrnnou vrstvou síranu olovnatého vytvořeného při vybíjení na záporné elektrodě. Ke snížení pasivace se do jejich aktivních materiálů přidává speciální přísady (například síran barnatý) [1].

1.5.8 Samovybíjení

Samovolné vybíjení je běžnou vlastností akumulátorů a dosahuje hodnoty 0,5 – 1 % denně. V principu se jedná o reakce elektrod s vodným roztokem za uvolňování vodíku na záporné a kyslíku na kladné elektrodě. Kromě toho může oxid olovičitý chemicky reagovat s olověnou mřížkou.

Samovybíjení závisí především na teplotě akumulátoru. Se vzrůstem teploty se zvyšuje. Dále samovybíjení roste s koncentrací kyseliny sírové a s množstvím nečistot v surovinách pro výrobu akumulátoru. Protože ionty nečistot se vážou na aktivní hmotu elektrod, nebo se na elektrodách vylučují, není výměna elektrolytu dostatečně účinná a elektrody sulfatují [7].

1.6 Hybridní vozidla

Účinnost současných spalovacích motorů dosahuje v optimálních provozních podmínkách maximálně 40 %. Tato účinnost je z větší části dána účinností samotného termodynamického cyklu. Naopak účinnost elektromotorů je kolem 95 % a to v širokém rozsahu otáček. Problémem elektromobilu (automobil poháněný pouze elektromotory napájenými z akumulátoru) je hmotnost potřebných akumulátorů, malý dojezd na jedno nabití a následné zdlouhavé dobíjení [24]. Pokud spojíme výhody vozidla pouze se spalovacím motorem (hmotnost, akcelerace, dojezd na větší vzdálenost), kde způsob přenosu výkonu do pohonného ústrojí je mechanický, s vozidly pouze na elektrický pohon, tak kombinací těchto dvou konceptů vzniká tzv. **hybridní vozidlo** (HEV). Auto na hybridní pohon využívá výhody jednotlivých pohonů při různých provozních režimech vozidla. Každý agregát se pohybuje ve svém optimálním provozním režimu, kdy dosahuje nejvyšší možné účinnosti, čímž dochází k úsporám energie. Provozními režimy se myslí rozjezd, zrychlování, jízda na krátkou / dlouhou vzdálenost a brzdění.

Při akceleraci se využívá veškerý výkon spalovacího motoru, případně i veškerý výkon elektromotoru (záleží na typu vozidla). Při jízdě na krátké vzdálenosti například ve městě je auto poháněno výhradně elektromotorem napájeným z akumulátoru. Na delší vzdálenosti je zase naopak připojen spalovací motor. Při brzdění u hybridního vozidla se využívá vzniklá kinetická energie vozu. Mluvíme zde o tzv. **rekuperaci** energie. Generátor přeměňuje kinetickou energii na elektrickou, která slouží k nabíjení akumulátoru [22] [23].

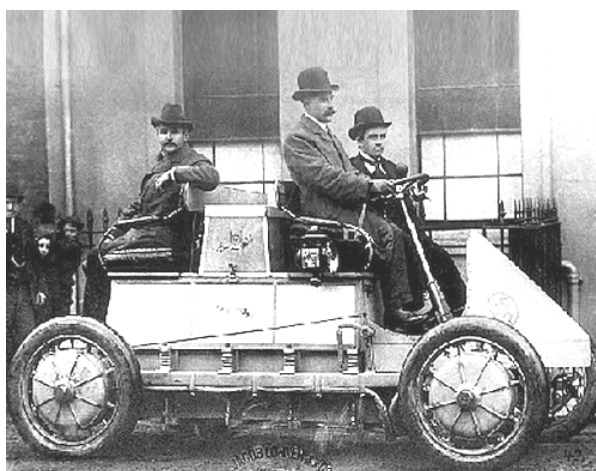
Kombinace spalovacího motoru a elektromotoru patří mezi nejběžnější. Existují ale hybridní vozidla, kde se využívá spojení spalovacího motoru a setrvačnicku, případně palivový článek a elektromotor.

Mezi sériově vyráběné hybridní vozy patří například: Toyota Prius, Lexus GS 450h, Honda Insight, Honda Civic Hybrid, Fiat Multipa, Citroen Xsara Dynactive, Chevy Volt, Chevrolet Silverado, Opel Ampera, Mitsubishi iMiEV aj.

Hybridní koncept se nepoužívá pouze u osobních automobilů. Konstruuje se celá řada diesel-hybridních autobusů. Například autobus Orion VII od firmy Daimler Buses North America, který je poháněn 6,7l dieselovým motorem zapojeným v sérii s elektromotorem a Li-ion baterií. Kromě autobusů se ještě vyrábí hybridní nákladní vozy. Známý je především velký terénní nákladní vůz určený do velkých pozemních dolů na hybridní pohon. Je osazen sodíko-niklo-chloridovými (NaNiCl_2) bateriemi, které zachycují energii získanou z brzdění.

1.6.1 Od historie po současnost

První hybridní automobil vynalezl Ferdinand Porsche roku 1898. Myšlenka hybridního pohonu tedy není v dnešní době žádnou novinkou. Ferdinand Porsche tehdy využil zážehový motor k pohonu dynama, které nabíjelo akumulátory ve vozidle. Tyto akumulátory pak napájely elektromotory v předních kolech – v principu šlo o **sériový hybrid**. Lehký elektrický kočár Lohner, nazvaný Mixte (Obr. 10), dokázal ujet až 50 km maximální rychlostí 50 km/h. V modernizované verzi byly umístěny elektromotory přímo do všech čtyř kol a dosahovala rychlosti 110 km/h. Tento princip se stal úspěšným i o 100 let později u moderních hybridních vozidel jako Chevy Volt, Opel Ampera nebo Volvo ReCharge.



Obr. 10. Lohner Mixte – první hybridní automobil [14]

V roce 1915 společnost Woods Moto Vehicle vytvořila systém pohonu Dual Power, který pro pohon vozu při nízkých rychlostech využíval elektromotor a při vyšší rychlosti nasadil benzinový motor. V principu se jednalo o **paralelní hybrid**.

První dvě dekády 20. století byly hybridy i elektromobily velmi oblíbenými dopravními prostředky. Rozmach elektromobilů a hybridů však učinila přítrž levná nafta a Henry Ford se svým pásově vyráběným Fordem T [14].

Po 40letém úpadku vývoje hybridního pohonu se v druhé polovině 60. let Amerika potýká se silně znečištěným ovzduším způsobeným právě rozmachem automobilové dopravy. Proto v roce 1965 začali General Motors experimentovat s hybridními auty, jejichž označení bylo GM 512 (Obr. 11). Jednalo se o benzinový dvouválec s elektromotorem a baterií. Maximální rychlost na elektřinu byla 20km/h, maximální rychlost při kombinovaném pohonu byla omezena na 64 km/h. I přes všechna úsilí General Motors málokdy své experimenty ale dotáhli do konce. Hybridní

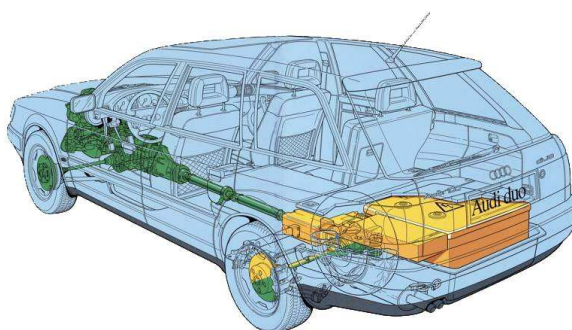
auta nakonec neměla perspektivu ani v 70. letech, protože Organizace pro ochranu životního prostředí chtěla pouze elektrická vozidla bez spalovacího motoru. Problémem ale byla kapacita tehdejších baterií, která bránila zkonstruování použitelného, čistě elektrického automobilu [15].



Obr. 11. Hybridní automobil GM 512 [15]

Rok 1979 přináší další zlom v oblasti hybridních vozidel. Jistý David Arthurs vlastnoručně, s investicí 1500 dolarů, přestavěl Opel GT na hybridní pohon. Spotřeba tohoto auta byla 2,8 litru na 100 km. Co bylo ale nejdůležitější, tak to, že David Arthurs jako první použil regenerativní brzdění, jinak řečeno **rekuperaci** [16].

Z evropských automobilek experimentovalo s hybridním pohonem Audi. Prvním hybridním vozem bylo, na Audi 100 Avant Quattro založené, Audi Duo (Obr. 12). Zadní nápravu poháněl elektromotor napájený z NiCd baterií. Přední nápravu zase naopak poháněl 2,3l pětiválec s výkonem 136 koní. Jednalo se o paralelní hybrid s napájením akumulátorů ze sítě (**plug-in**). Problém ale byla vysoká hmotnost (kvůli instalovaným akumulátorům), která zvyšovala spotřebu.



Obr. 12. Audi Duo [18]

Do sériové výroby se v počtu pouze 60 kusů dostala až třetí generace Audi Duo. Využíval olověné baterie, které mohly být dobíjeny během jízdy nebo ze sítě. Základní cena Audi duo třetí generace začínala na 1 100 000 Kč. Novým projektem Audi je model

Q7 chystaný pro rok 2010. Model Q7 bude používat modernější Li-ion baterie [16] [18] [21].

Zásadní zlom nastává v roce 1997. Zatímco se Amerika neúspěšně zabývá elektromobily, Japonsko přichází s dnes již legendární Toyotou **Prius**, která prakticky a v masovém měřítku spojuje pohon auta s elektřinou [16]. Jedná se o vůz střední třídy s cenou přibližně do 800 000 Kč. Do Priusu první generace (Obr. 13) byl montován spalovací motor o výkonu 53 kW, střídavý synchronní elektromotor o výkonu 33 kW a 120 voltový NiMH akumulátor. Spotřeba paliva 3,6 l/100 km. Ve druhé generaci Priusu je používán 273,6 voltový NiMH akumulátor s kapacitou 6,5 Ah a hmotností jen 39 kg.



Obr. 13. První generace Toyoty Prius z období 1997 – 2001 [20]

Koncem roku 2009 se začala vyrábět již třetí generace Toyoty Prius (Obr. 14) s ještě nižší spotřebou a produkcí emisí. O 20 % se podařilo snížit hmotnost díky novému hnacímu ústrojí. Zlepšení doznal také aerodynamický tvar vozu, který snižuje hodnoty aerodynamického odporu. Třetí generace Prius používá opět Ni-MH baterie (Obr. 14). Skládají se z 28 modulů. Ty obsahují 6 článků. Každý má napětí 1,2 V. Celkové napětí baterií pokleslo oproti druhé generaci (z 273,6 V na 201,6 V). Avšak díky elektronice je napětí celého hybridního systému zvýšeno na 500 V. Hmotnost baterií je 45 kg a měrný výkon je 1250 W/kg (1. generace 600 W/kg). Jejich správné fungování, optimální teplotu a nabití hlídá elektronika [19] [23].



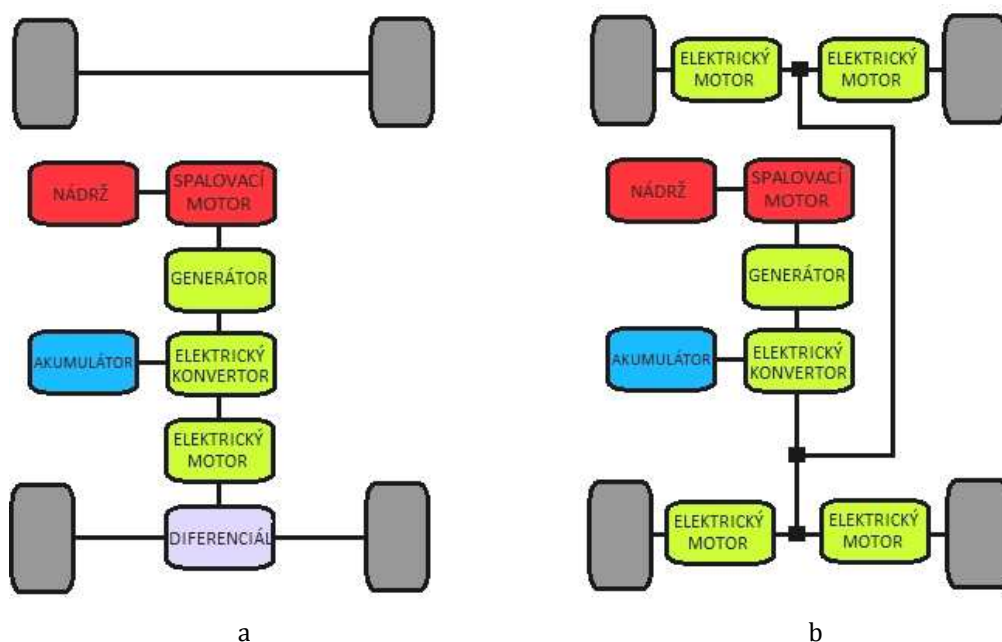
Obr. 14. Toyota Prius třetí generace (2009) a řez jejím akumulátorem [19]

1.6.2 Rozdělení dle struktury pohonu

Sériový hybrid – také označovaný E-REV nebo REEV (Range-Extended Electric Vehicle)

Struktura u tohoto pohonného systému je taková, že elektromotor a spalovací motor jsou zapojeny za sebou. Spalovací motor není mechanicky přímo spojen s koly, ale za pomoci generátoru dodává elektrickou energii pro trakční elektromotor pohánějící kola, případně slouží k dobíjení akumulátoru. Pohonná náprava je tedy pevně spojena s jedním, nebo několika elektromotory.

Výhodou je, že není třeba žádná převodovka, neboť trakční motory jsou schopné pracovat v širokém rozsahu otáček s vysokou účinností. Otáčky spalovacího motoru nejsou závislé na otáčkách kol. Spalovací motor tak pracuje pouze ve svém optimálním režimu. Má prakticky konstantní otáčky, ve kterých má nejvyšší účinnost, tedy nejpříznivější spotřebu paliva. Některé automobily využívají jeden elektromotor (Obr. 15a) pro pohon celého automobilu, ale je možné umístit do vozu elektromotorů také více. Nabízí se možnost použití čtyř elektromotorů (viz Obr. 15b) umístěných přímo v nábojích kol a získat tak nápravu 4x4 bez nutnosti používat složité mezinápravové diferenciály.



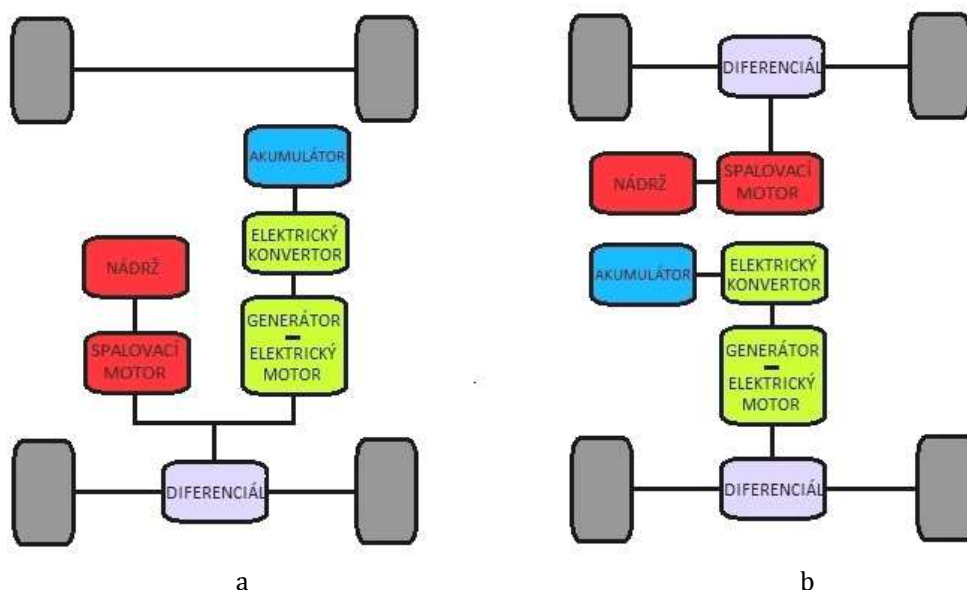
Obr. 15. a) Sériový pohon s jedním elektromotorem; b) Sériový pohon se čtyřmi elektromotory [21]

Pokud je dost energie v akumulátorech, spalovací motor se úplně vypíná. Například ve městském provozu může pracovat motor pouze výjimečně a provoz je zajišťován akumulátory.

Nevýhodou sériového pohonu představuje odstranění mechanického spojení spalovacího motoru s poháněnými koly prostřednictvím spojky, převodovky, diferenciálu a hnacího hřídele. Mechanická cesta má totiž výrazně vyšší účinnost (98 %) než elektrická cesta přes generátor, měnič do elektromotoru (70 - 80 %) [19] [22] [24] [25].

Paralelní hybrid – (viz Obr. 16a, 16b) – vůz je vybaven spalovacím motorem s převodovkou a mechanickým náhonem na hnací nápravu a paralelně připojeným elektromotorem. S využitím energie akumulátorů zvyšuje tato soustava elektrického a spalovacího motoru celkový moment. Vhodnou momentovou charakteristikou elektrického motoru lze zaručit dostatečný moment celého soustrojí na kolech vozidla v celém rozsahu uvažovaných rychlostí. Převodová skříň může být proto velmi jednoduchá a základní převod by měl odpovídat nejpravděpodobnější předpokládané rychlosti vozu a současně i takové poloze pracovního bodu pro spalovací motor, kdy má nejvyšší termodynamickou účinnost. Pokud je tedy využíván pouze jeden motor, druhý rotuje s ním, aniž by dodával výkon (volnoběh), nebo může být odpojen přes spojku. U automobilů se častěji používá spojení přes planetovou převodovku. Obvyklým režimem paralelního hybridu je, že většinu výkonu dodává spalovací motor a elektromotor se zapojuje v případě akcelerace. Výhodou je možnost rekuperace.

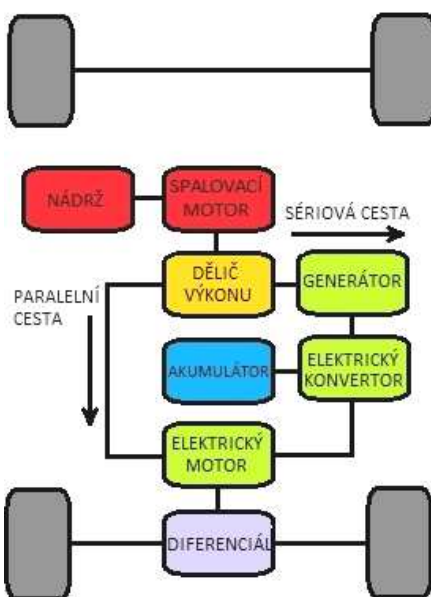
Protože mechanická převodovka s pevnými převody má větší účinnost proti elektrickému přenosu síly na kola, je paralelní princip hybridního vozidla velmi často využíván [19][25].



Obr. 16. a) Paralelní hybrid; b) Paralelní hybrid 4x4 [19]

Kombinovaný hybrid – (viz Obr. 17) je vybaven tzv. děličem výkonu. Ten zajišťuje, aby tok výkonu spalovacího motoru šel k nápravě buď mechanickou cestou (paralelní hybrid) nebo elektrickou (sériový hybrid). O tom kolik procent výkonu půjde mechanickou či elektrickou cestou rozhoduje režim, ve kterém se vůz nachází. Jsou to například akcelerace, jízda nízkou rychlostí (město), vysokou rychlostí (dálnice), prudká akcelerace, jízda z kopce, brzdění. Tímto systémem jsou vybaveny vozy Toyota a Lexus.

Hybridní modely mohou tedy fungovat pouze v režimu spalovacího motoru nebo samotných elektromotorů případně jako spojení obou. V situacích, kdy spalovací motor běží neekonomicky, např. při rozjezdu a pomalé jízdě, pohání vůz pouze elektromotor a spalovací motor je vypnutý. Za normální jízdy větší rychlostí optimalizuje řídicí jednotka účinnost systému regulací podílu výkonu spalovacího motoru a elektromotorů. Přebytek výkonu spalovacího motoru se ukládá do akumulátorů pro pozdější použití, například při akceleraci, kdy je činnost spalovacího motoru podpořena točivým momentem elektromotoru. Kdykoli není spalovací motor k provozu automobilu zapotřebí, elektronická řídicí jednotka jej ihned vypne [19] [26].



Obr. 17. Kombinovaný hybrid [19]

1.6.3 Rozdělení dle provozních režimů

Full hybrid – automobil může být poháněn pouze spalovacím motorem, případně pouze elektromotorem, případně kombinací obojího. Výběr pohonu lze obvykle vlastnoručně ve voze přepnout. Některé vozy jsou vybaveny zásuvkou k připojení k elektrickému zdroji a tím nabití akumulátoru – tzv. **Plug-in** hybridy (PHEV). Výhodou

těchto vozů je skutečnost, že dokážou dojet až několik desítek kilometrů čistě na elektrický pohon. S tím je samozřejmě spojena nižší spotřeba paliva a nižší emise. V případě vyšších rychlostí se zapíná spalovací motor, optimalizovaný právě na takovéto využití.

Mild hybrid – k pohonu kol vozu po celou dobu jízdy se využívá spalovacího motoru. Vůz je vybaven generátorem, který slouží pouze jako startér a alternátor a není možné, aby byl poháněn pouze elektřinou. Je ale možná rekuperace energie. Vozidla jsou vybavena tzv. Stop – start režimem (při dojíždění ke křižovatce je spalovací motor vypnut, avšak ostatní spotřebiče jako klimatizace zůstávají v chodu. Po sundání nohy z brzdového pedálu spalovací motor opět naskočí a vůz je připraven k akceleraci)

Power assist hybrid – spalovací motor je opět primární pohonnou jednotkou a elektromotor je zde využit jako jeho „asistent“ při zvýšené potřebě energie. Elektromotor je umístěn mezi spalovací motor a převodovku a dodává energii například při zrychlování. Naopak při brzdění pracuje jako generátor po akumulátor. Stejně jako u Mild hybridu není možný čistě elektrický pohon [16] [19].

1.6.4 Akumulátory pro hybridní vozy

V případech, kdy elektromotor vozidla potřebuje přísun většího množství elektrické energie a spalovací motor generující elektrický proud je již vytížen na maximum, musejí tyto špičky (akcelerace vozidla, spotřeba elektrických zařízení) pokrýt akumulátory svým nábojem. Akumulátory jsou zde zatěžovány několikanásobně více, než je tomu u klasických automobilů. Někdy musí být akumulátor schopný pohánět i celý automobil sám.

NiCd – tento typ akumulátorů pro hybridní vozidla se vyznačuje vysokou spolehlivostí, malým samovybíjením a životností více než 500 cyklů nabití/vybití. Jsou odolné proti zvýšeným teplotám. Hustota energie je též vysoká (100 Wh/dm³). Nevýhodou je jejich cena a také fakt, že je použito karcinogenního kadmia.

NiMH – jeden z nejpoužívanějších typů akumulátorů pro hybridní vozidla. Vyšší cenu a relativně vysoké samovybíjení vyvažuje vynikající hustota energie, typicky 300 Wh/dm³.

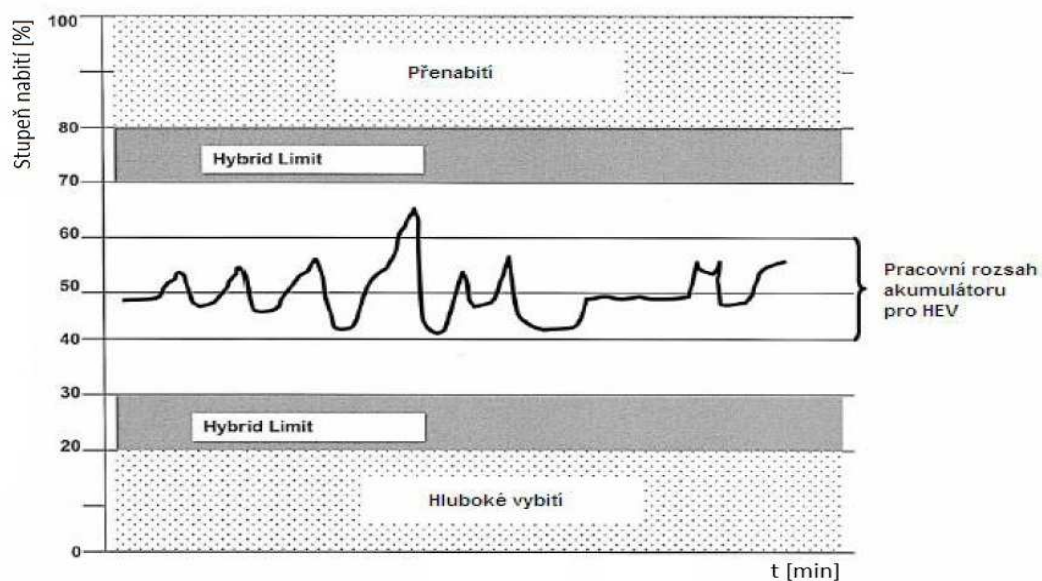
Li-ion – na malé rozměry a nízkou hmotnost se vyznačují nejvyšší hustotou energie (1000 Wh/dm³). Jsou ale až 20 kát dražší, než adekvátní VRLA akumulátor. Mají omezenou životnost v důsledku postupné degradace vnitřních struktur [27].

Li-Pol – patří mezi novější alternativy akumulátorů pro hybridní vozidla. V porovnání s NiMH akumulátory nabízejí stejný výkon při hmotnosti nižší o 20 – 30 % a objemu menším až o 40 %. Účinnost je také vyšší než u NiMH akumulátorů. Vyznačují se malým samovybitím a hustotou energie 500 Wh/dm³. Tento nový a propracovaný typ akumulátoru se používá například v nové Hyundai Sonata Hybrid 2011.

Olověné akumulátory – v hybridních vozidlech se z olověných akumulátorů výhradně používají bezúdržbové, ventilem řízené akumulátory **VRLA**. Vyznačují se nízkou cenou a vysokým napětím na článek. Po řadě výzkumů se podařilo zvýšit kapacitu, cyklovací životnost a dobíjecí doba byla snížena na 10 minut. Teprve pak se olověný akumulátor stal konkurenceschopným na poli hybridních vozidel [27].

Problematikou olověných VRLA akumulátorů se zabývá **ALABC** (The Advanced Lead Acid Battery Consortium) založené na koordinaci vývojových prací. Sdružuje světové výrobce olova, výrobce akumulátorů, technology a vědce zabývající se výzkumem a vývojem olověných akumulátorů. Od roku 1994 se do tohoto týmu účinně zapojilo i naše pracoviště na Ústavu elektrotechnologie. Cílem je především překonat nedostatky ve výkonnostních parametrech, potlačit jednotlivé formy předčasné ztráty kapacity a zlepšit účinné vlastnosti VRLA akumulátoru.

Jak jde vidět na Obr. 18, akumulátory pracují v hybridním voze v režimu částečného nabití **PSoC** (Partial State of Charge). Akumulátor musí využít značného množství kapacity pro činnost palubních elektrických zařízení. Na druhou stranu je ale požadavek na uskladnění energie vzniklé při rekuperačním brzdění.



Obr. 18. Pracovní stavy akumulátoru pro hybridní vozidla [27]

Průměrný stav nabití akumulátoru je tedy cca 50 %. To s sebou nese jistá omezení. Akumulátor sice v tomto stavu dobře přijímá náboj i při velmi vysokém nabíjecím proudu, ale nepracuje ve svém optimálním režimu. Zvyšuje se tím jeho samovybíjení a snižuje se životnost, protože obě elektrody podléhají degradačním mechanismům (viz kapitola 1.5.5.) [28].

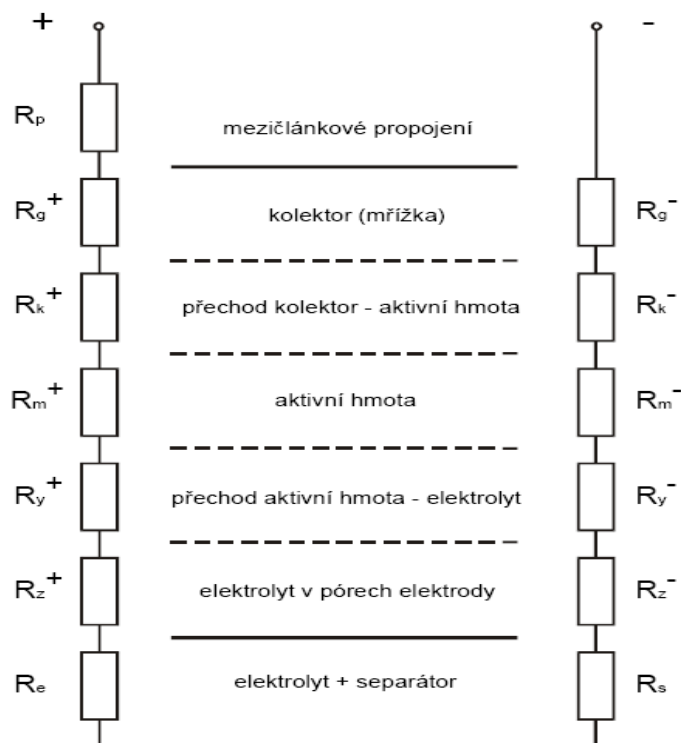
2 Měřicí metoda

2.1 Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru

Vnitřní odpor olověného akumulátoru je součtem jeho jednotlivých dílčích složek:

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

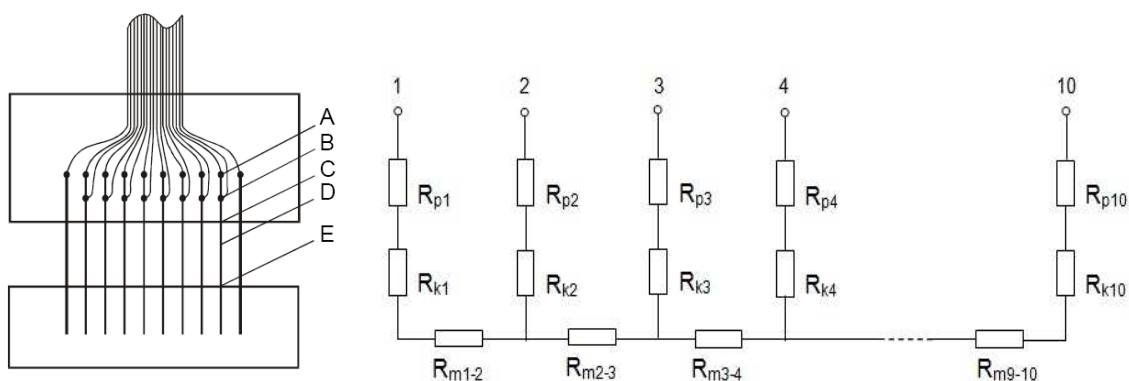
První tři složky jsou ohmického charakteru a řídí se ohmovým zákonem. Odpor rozhraní mezi aktivní hmotou a elektrolytem má charakter impedance (s převažující kapacitní složkou) a její hodnota je přibližně přímo úměrná logaritmu proudové hustoty. Na Obr. 19 jsou znázorněny jednotlivé složky vnitřního odporu olověného akumulátoru, jež mají ohmický charakter.



Obr. 19. Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru [28]

2.2 Experimentální elektrody

Elektroda s rozměry 20 x 55 x 7 mm je tvořena deseti vzájemně planparalelními žebry, fixovanými ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyřice, viz Obr. 20. Dvě krajní žebra jsou nosná, tedy silnější a současně slouží jako proudový kontakt. Na zbylá žebra byly napájeny proudové (A) a napěťové (B) kontakty, sloužící k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Mezi pruhy epoxidové pryskyřice, která vymezuje pracovní oblast experimentální elektrody, je nanášena aktivní hmota ve formě čerstvé, naší skupinou vyrobené pasty.



Obr. 20. Elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebér a její náhradní schéma

Náhradní schéma takové elektrody je na Obr. 20 vpravo. $R_{m_{i-i+1}}$ značí odpor aktivního materiálu mezi sousedními žebry, R_{k_i} je kontaktní odpor i -tého žebra a R_{p_i} je odpor přívodu i -tého žebra.

Teoretické výpočty rozložení proudové hustoty v elektrodové hmotě [28] ukazují, že hodnota R_{p_i} je přibližně rovna 1/3 odporu aktivní části žebra (bod D na Obr. 20).

Odpor přívodu daného žebra vyjádříme vztahem:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (9)$$

kde R_1 odpovídá úseku B-C a R_3 dán vztahem

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad (10)$$

kde R_2 odpovídá úseku B-E.

Odpor přívodu daného žebra se zjišťuje ještě před nanesením aktivní hmoty čtyřbodovou ohmovou metodou. Proud se přivádí jedním pólem na proudový kontakt A a druhý pól je přiveden do bodu F na konci žebra.

2.3 Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota

Jedná se o metodu vyvinutou na našem pracovišti. Díky této metodě je možno při měření odporu kolektor-aktivní hmota rozlišit jednotlivé odpory, tedy odpor kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota (R_k) osmi nekrajových žebor na elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žebor od odporu samotné aktivní hmoty (R_m). Odpory R_k žebor č. 3 až 8 a R_m úseků mezi žebory 2 až 9 je přitom možno měřit nezávisle dvakrát, totiž v různém směru. Jednou proudem, který teče směrem k vyšším číslům žebor (\rightarrow) a podruhé proudem, který teče směrem k číslům nižším (\leftarrow)[28].

Po vypočítání odporů přívodu jednotlivých žebor R_{pi} pokračujeme měřeními, která již vedou ke stanovení kontaktních odporů (R_k) korozní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odporů aktivní hmoty (R_m), probíhá pro každé žebro ve třech krocích.

Postup měření libovolného žebra i (č. 2 až 8) ve směru k vyšším číslům žebor (\rightarrow) :

Krok 1:

Měřící proud teče žebrem i a žebrem $i+2$.

Napětí U_1 se snímá mezi žebory i a $i+1$. Pro toto napětí pak z náhradního schématu můžeme napsat:

$$U_1 = I \cdot (R_{pi} + R_{ki} + R_{mi,i+1}); i=2, 3, \dots, 8 \quad (11)$$

Krok 2:

Měřící proud o stejné velikosti jako v kroku 1. se připojí mezi žebrem $i-1$ a žebrem $i+2$. Napětí U_2 se snímá mezi žebory i a $i+1$ a jeho velikost pak je:

$$U_2 = I \cdot R_{mi,i+1}; i=2, 3, \dots, 8 \quad (12)$$

Krok 3:

Měřící proud je shodný jako v kroku 1. a 2. a zůstává připojen k žeborům $i-1$ a $i+2$.

Napětí U_3 se snímá z bočnicku, který slouží ke stanovení velikosti měřícího proudu
I. Vzorec pro kontaktní odpor R_k daného žebra je potom:

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2) \cdot R_B}{U_3} - R_p \quad (13)$$

Kde R_p je odpor přívodu daného žebra a R_B je odpor bočnicku. Odpor aktivní hmoty R_m pak je:

$$R_m = \frac{U_2 \cdot R_B}{U_3} \quad (14)$$

Proměření kteréhokoliv žebra č. 3 až 9 ve směru ← je obdobné jen s tím, že:

Krok 1:

Proud se připojí mezi žebrem i a žebrem $i-2$.

Krok 2:

Proud připojen k žebřům $i+1$ a $i-2$.

Krok 3:

Proud připojujeme k žebřům $i+1$ a $i-2$.

Napětí U_1 v prvním kroku a U_2 v druhém se měří mezi žebry i a $i-1$.

Tyto tři po sobě jdoucí kroky se opakují pro měření každého žebra v obou směrech, takže všechna žebra elektrody změříme po celkem 42 krocích.

Celé měření je plně automatizováno, trvá asi 90 sekund a může být realizováno buď konstantním proudem, který je předem zvolený pro měření všech žebřer elektrody, nebo proudem, který je automaticky nastavován pro jednotlivá měření z hlediska optimální napěťové odezvy. Ta by neměla přesáhnout 10 mV.

Kontaktní odpor R_k je měřen na daném žebřru a odpor aktivní hmoty je měřen mezi sousedními žebřry, jejichž „aktivní“ délka je 20mm a jsou od sebe vzdáleny 5,5 mm. Jelikož povrch každého žebra je cca 96 mm², hodnota R_k koresponduje s hodnotou povrchového odporu v Ωcm². Vzhledem ke geometrii elektrody, odpor aktivní hmoty v Ωcm může být získán vynásobením hodnot R_m konstantou 2,5. [28]

3 Experimentální část

3.1 Cíl práce

Jednou z cest, jak předcházet důsledkům PCL – 3, tedy zasulfátování elektrod je použití různých aditiv v aktivní hmotě pastované na záporné elektrody.

Dřívějšími experimenty [28] se zjistilo, že na snižování tvorby síranu má vliv přídavek malého množství uhlíku. Další z možných příměsí jsou oxid titaničitý TiO_2 a oxid křemičitý SiO_2 .

Cílem této práce je tedy sestavit a zkoumat testované články, u kterých jsou použita aditiva (kapitola 3.5) a vyhodnotit naměřené charakteristiky v závislosti jejich dopadu na životnost článku v režimu simulujícím provoz hybridního vozidla.

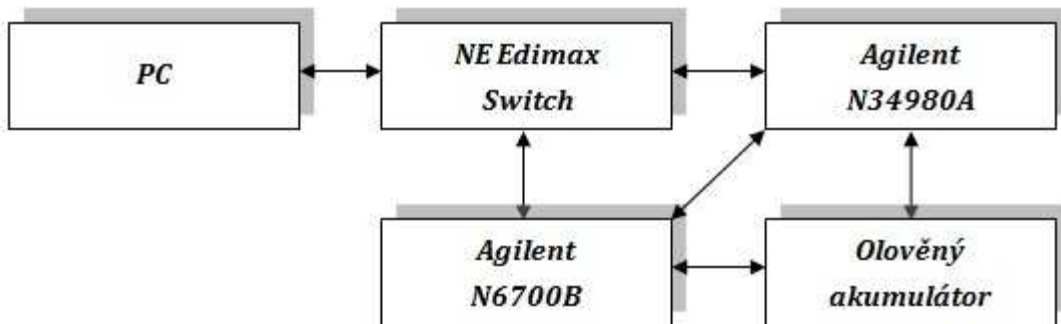
3.2 Měřicí pracoviště

Měření u našich experimentů jsou prováděna na automatizovaném pracovišti (Obr. 21 a 22), které je vybaveno:

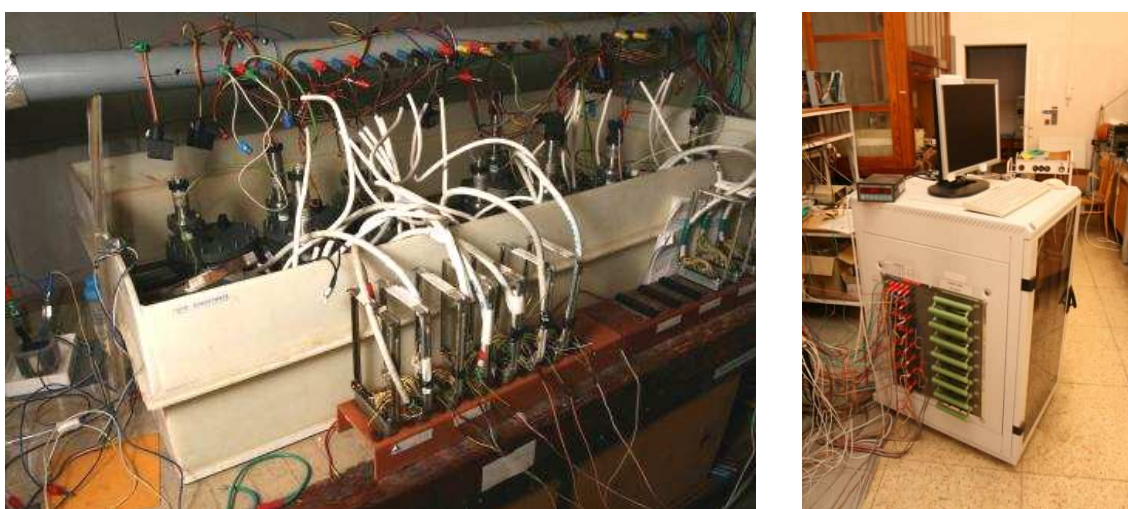
- měřící program pro automatické cyklování - Agilent Vee 7.0 Professional
- program pro zaznamenávání naměřených hodnot Microsoft Excel
- Multifunkční digitální přepínač a digitální měřící jednotka Agilent 34980A s rozhraním 10/100 Ethernet S.N.: MY44000809
- multiplexerová reléová karta Agilent 34921A S.N.: MY44000946
- přepínací reléová vstupní/výstupní karta Agilent 34938A S.N.: MY44000168
- nízkoprofilový digitální soustava zdrojů Agilent N6700B s rozhraním 10/100 Ethernet S.N.: MY43001287
- NE Edimax Switch 8x10/100 Palmtop S.N.: ES3108P56C0703098 [31]

Na člancích jsme schopni dlouhodobě sledovat napětí, proud, kapacitu, potenciál záporných hmot, tlak uvnitř článku a při speciální úpravě elektrody (za použití termočlánku místo jednoho žebra elektrody) také teplotu.

Veškerá získaná data se poté zpracovávají programem Excel.



Obr. 21. Blokové zapojení měřicího pracoviště



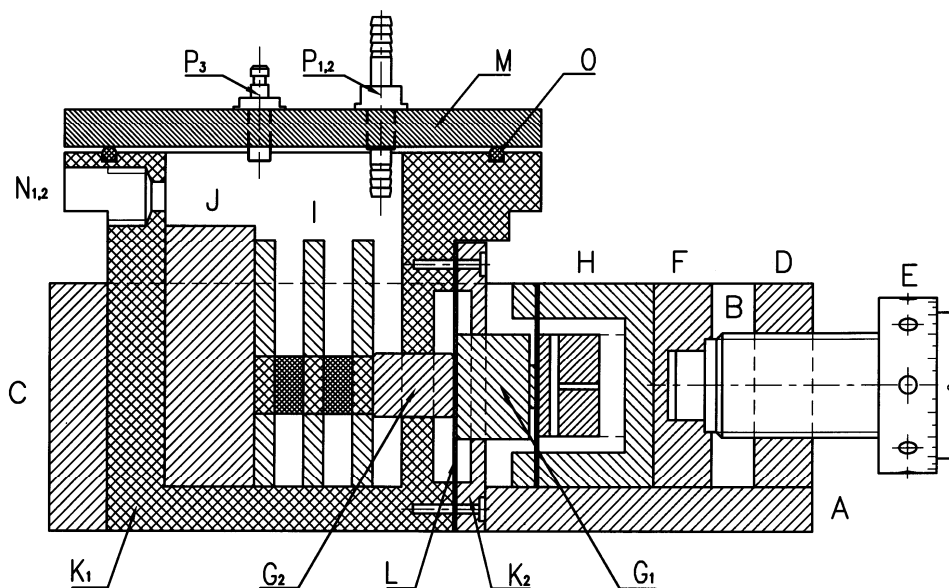
Obr. 22. Fotografie měřicího pracoviště

3.3 Měřicí přípravek

Pro studium kyslíkového cyklu v člancích olověného akumulátoru, zatíženého přítlakem, byl na našem ústavu vyvinut speciální přípravek (Obr. 23). Díky němu jsme schopni sledovat děje probíhající v hermeticky uzavřených člancích. Elektrody z tohoto přípravku jsou zapojeny na automatizované pracoviště, kde jsme schopni zaznamenávat naměřené veličiny, které následně vyhodnocujeme.

Elektrodotý systém **I** s distanční vložkou **J** a elektrolytem je umístěn do nádoby vyrobené z polypropylénového válce o průměru 165 mm. Víko **M** je s nádobou spojeno přes pryžový O-kroužek **O** prostřednictvím 16 symetricky rozmístěných šroubů k zajištění hermetizace vnitřního prostoru. Hermeticky uzavřená nádoba **K₁** je od separační desky **K₂** oddělena pryžovou membránou **L**. V zadní části nádoby jsou umístěny průchodky **N_{1,2}** vodičů jednotlivých elektrod. Ve víku jsou umístěny průchodky

$P_{1,2}$ pro dopravu elektrolytu dovnitř nádoby a ven P_3 pro vyvedení tlaku plynu k digitálnímu tlakoměru PE350 Digibar II. Kromě dílů K_1 , H , I , O a L jsou ostatní pevné díly vyrobeny z polyvinylchloridu. Sekce pro vyvozování definovaného mechanického tlaku se skládá ze základní desky A , boční vřpěry B , pevné zadní stěny C , pevné čelní stěny se závitem D , tlačného šroubu E , pohyblivé desky F , elementů pro přenos tlaku G_1 a G_2 , a čidla tlaku H [28].



Obr. 23. Přípravek na vyvozování přitlaku na aktivní část elektrody s hermeticky oddělenou pracovní komorou [28]

Popis obrázku:

A	Základní deska	B	Boční vřpěra
C	Pevná zadní stěna	D	Pevná čelní stěna se závitem
E	Tlačný šroub	F	Pohyblivá deska
G_{1,2}	Elementy přenášející tlak	H	Tlakové čidlo
I	Elektrodový systém	J	Distanční vložka
K₁	PPE článková nádoba	K₂	Separáční deska
L	Pryžová membrána	M	PMMA víko
N_{1,2}	Průchodky vodičů	O	Pryžový O-kroužek
P_{1,2}	Průchodky pro elektrolyt	P₃	Průchodka pro připojení čidla tlaku plynů

3.4 Cyklus pro napodobení režimu hybridního vozidla

Jak již bylo řečeno, akumulátor v hybridním voze pracuje v tzv. PSoC režimu. To znamená, že je nabit přibližně na 50 až 60 %. Takto nabitý akumulátor může efektivně přijímat náboj získaný brzděním, ale snáze podléhá nevratné sulfataci záporné elektrody.

Skutečný cyklovací PSoC režim Power Assist, ve kterém jsou testovány válcové moduly VRLA akumulátorů EUCAR [32] pro vozidla se systémem 42 V vypadá následovně:

Doba startu – vybíjení rychlostí 5 C po 18 sekund

Doba klidu – klid po dobu 19 sekund

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

– nabíjení rychlostí 2,5 C po 8 sekund

– nabíjení rychlostí 1 C po 54 sekund

Fáze zastavení – klid po dobu 18 sekund

Na našem pracovišti používáme upravený cyklovací režim dle metodiky ALABC. Tento režim simuluje reálný provoz hybridního vozidla, ale je upraven tak, aby byl použitelný v našich laboratorních podmínkách.

Před každým experimentem články vybity na 50 % předchozí kapacity.

Doba startu – vybíjení rychlostí 2,5 C po 25 sekund (100 % kapacity, $I_{VYB} = 2,5 \text{ A}$)

Doba klidu – klid po dobu 3 sekund

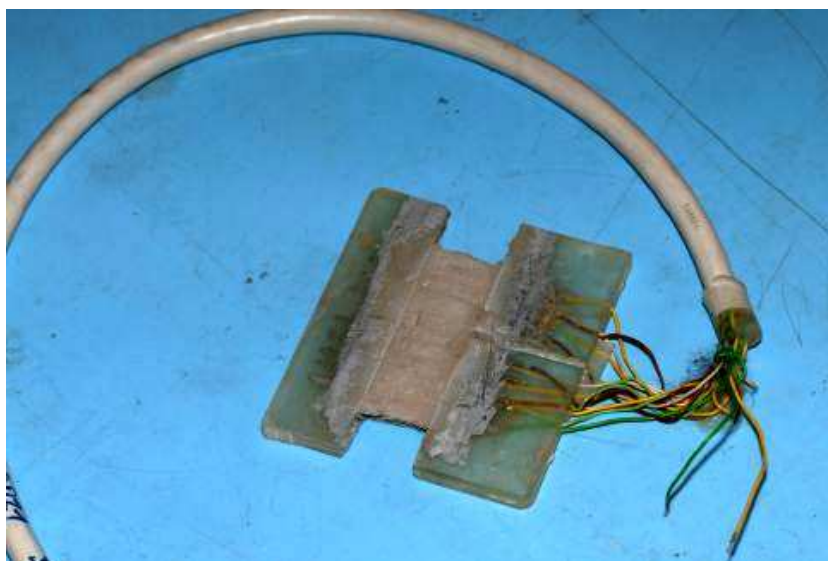
Regenerativní brzdění – nabíjení rychlostí 2,5 C po 25 sekund ($I_{NAB} = 2,5 \text{ A}$)

Fáze zastavení – klid po dobu 3 sekund

Cyklovací režim: nabíjení – stání – vybíjení – stání.

3.5 Průběh a vyhodnocení experimentů

Nejprve bylo vyrobeno 6 elektrod, které jsme následně napastovali (obr. 24). Celý postup výroby měl pevně daná pravidla a časové postupy. Především se kladl důraz na přesné složení aktivní hmoty záporné elektrody (hmotnostní podíly jednotlivých složek a příměsí) a dodržení časových intervalů jednotlivých fází přípravy. Bral se také ohled při zacházení s kyselinou sírovou nebo hydroxidem sodným.



Obr. 24. Fotografie napastované záporné elektrody

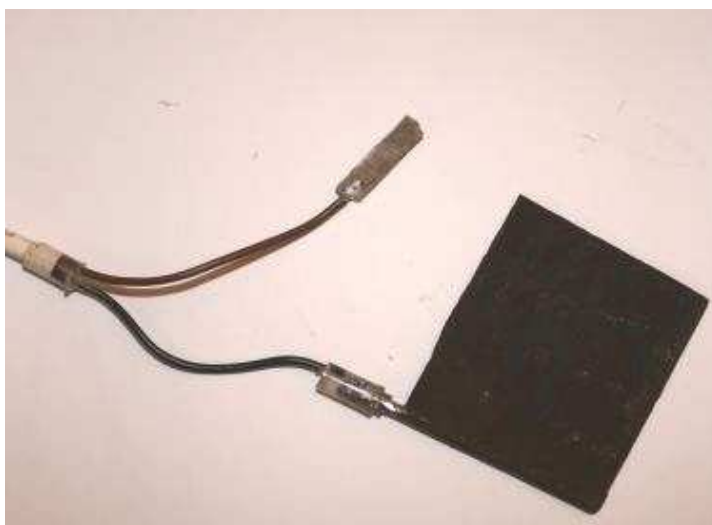
Základními složkami záporné aktivní hmoty byly: olověný prach, síran barnatý, dřevěná moučka, akrylová stříž, kyselina sírová, demineralizovaná voda, hydroxid sodný a další složky. Jednotlivé aktivní hmoty se lišily použitými aditivy o různých zrnitostech. Jedna elektroda (referenční) byla bez přidaných aditiv.

Tab. 1. : Použitá aditiva v aktivní hmotě záporné elektrody

Příměs	Výrobce	Označení v katalog. listu	Velikost aktivního povrchu [m ² /g]	Velikost zrn
SiO ₂	Sigma - Aldrich	637238	140 - 180	10 - 20 nm
Uhlík	Graphite AG	CR 2 995	13	4 μm
Uhlík nano	Sigma - Aldrich	636835	40 - 300	5 - 10 nm
TiO ₂	Lachema a.s. Neratovice	30444 0401	15	2 - 8 μm
TiO ₂ nano	Sigma - Aldrich	637226	200 - 220	< 100 nm

Po napastování elektrod se nechala aktivní hmota vyžrát po dobu jednoho týdne v polystyrénovém boxu s velkou vlhkostí.

Dále následovala tvorba vlastního článku, jeho umístění do přípravku (Obr. 26) a zalití elektrolytem. Hustota kyseliny sírové $1,28 \text{ g/cm}^3$. Z každé strany námi vyrobené záporné elektrody byla umístěna elektroda kladná (Obr. 25). Mezi elektrodami byl umístěn separátor, nejprve papírový, poté ze skelných vláken – blíže popsáno v kapitole 3.5.3.



Obr. 25. Kladná elektroda



Obr. 26. Přípravek k uložení článku

3.5.1 Formace

Prvním krokem měření byla formace zahrnující:

- nabíjení proudem 0,2 A po dobu 4 hodin
- stání v bezproudovém stavu po dobu 2 hodin

Celkem se články nabíjely 92 hodin a 44 hodin stály v bezproudovém stavu.

Vyhodnocení spočívalo v určení rychlosti přechodu na druhý nabíjecí stupeň a velikosti konečného napětí v závislosti na typu a velikosti částic příměsi. Především jsou pak porovnány tyto vlastnosti u stejných příměsí ale různých zrnitostí. Při dosažení napětí nad 2,6 V se považují elektrody za proformované.

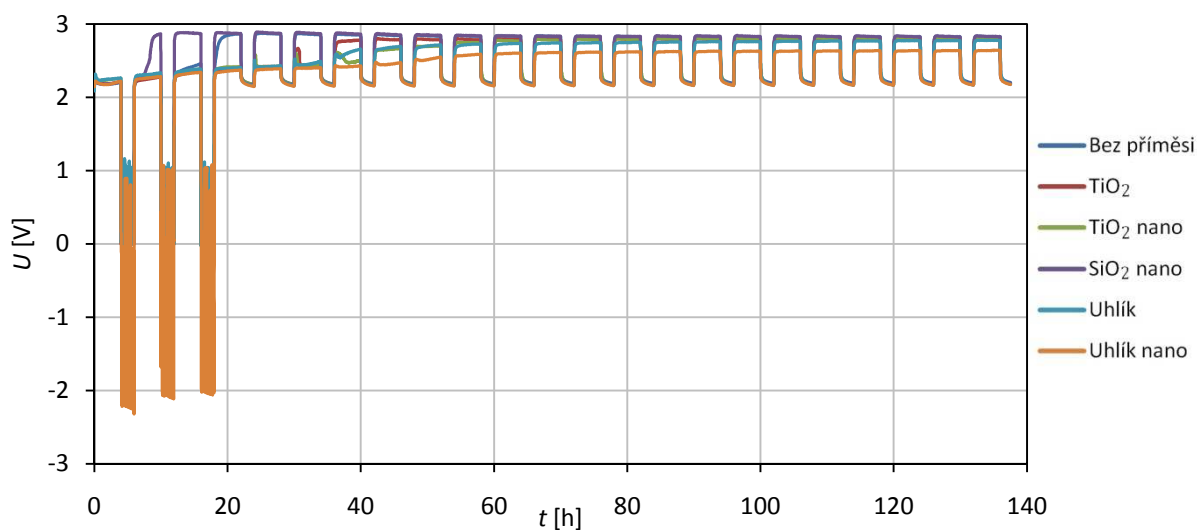
Jak je uvedeno v tabulce 2, nejrychleji na druhý nabíjecí stupeň přešla elektroda s příměsí SiO₂. Během 8 hodin však ve skutečnosti nemohlo proběhnout dostatečné proformování aktivní hmoty a vzrůstem napětí nad plynovací napětí článku byl formační proces prakticky neúčinný. Tato elektroda byla po ukončení formace do značné míry zasulfátovaná, což se projevilo negativně v dalších experimentech. Tato elektroda také dosáhla nevyššího konečného napětí 2,830 V.

Tab. 2. : Vyhodnocení formace elektrod

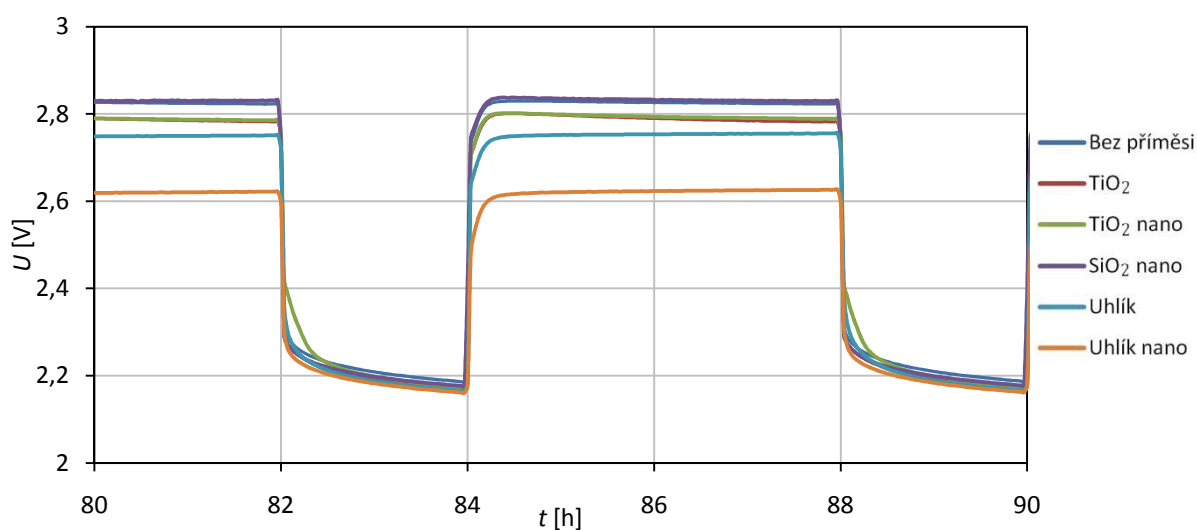
Příměs	Rychlost přechodu [h]	Konečné napětí [V]	Rozdíl konečného napětí [V]
Bez příměsi	16	2,826	
SiO ₂ (10-20 nm)	8	2,830	
C (4 μm)	28	2,749	0,130
C (5-10 nm)	40	2,619	
TiO ₂ (2-8 μm)	28	2,787	0,001
TiO ₂ (< 100 nm)	44	2,788	

Při porovnání konečného dosaženého napětí (Obr. 27 a 28) je nejnižší napětí u elektrody s příměsí uhlíku (o 207 mV u „mikro“ uhlíku a 77 mV u „nano“ uhlíku proti srovnávací elektrodě bez příměsi), což potvrzuje zjištění Pavlova a naznačuje možnou elektrokatalytickou funkci uhlíku. U TiO₂ došlo také k poklesu konečného napětí proti srovnávací elektrodě, konkrétně o 39 mV, resp. o 38 mV.

Při porovnání konečného napětí u stejných příměsí různé zrnitosti je napětí vždy nepatrně větší u příměsí se zrnitostí v řádu μm. U uhlíku je tento rozdíl 130 mV a u TiO₂ jen 1 mV. Elektrodám s příměsemi se zrnitostí v řádu nm také trvá téměř o polovinu déle přechod na druhý nabíjecí stupeň.



Obr. 27. Průběh formace všech elektrod



Obr. 28. Průběh formace všech elektrod - detail

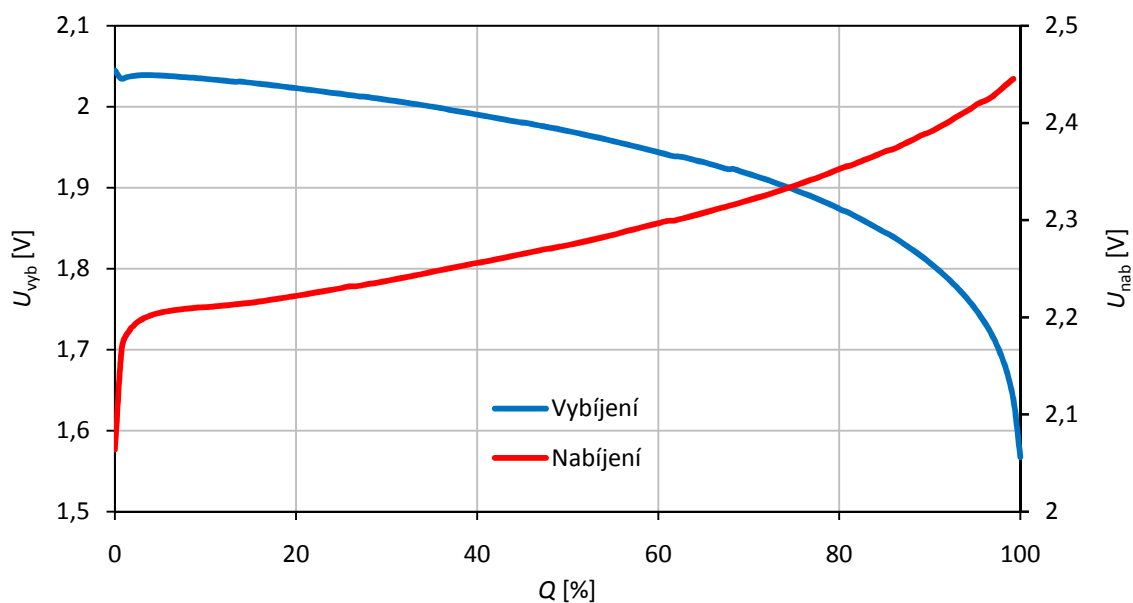
3.5.2 Doformování

Následovalo doformování. Tento režim slouží k doformování článků a k ujištění, že jsou elektrody v pořádku. Ty jsou plně nabíjeny a plně vybity (100 % DOD).

- Vybíjení proudem 0,7 A do konečného vybíjecího napětí 1,6 V
- Nabíjení konstantním proudem 0,7 A s napěťovým omezením 2,45 V

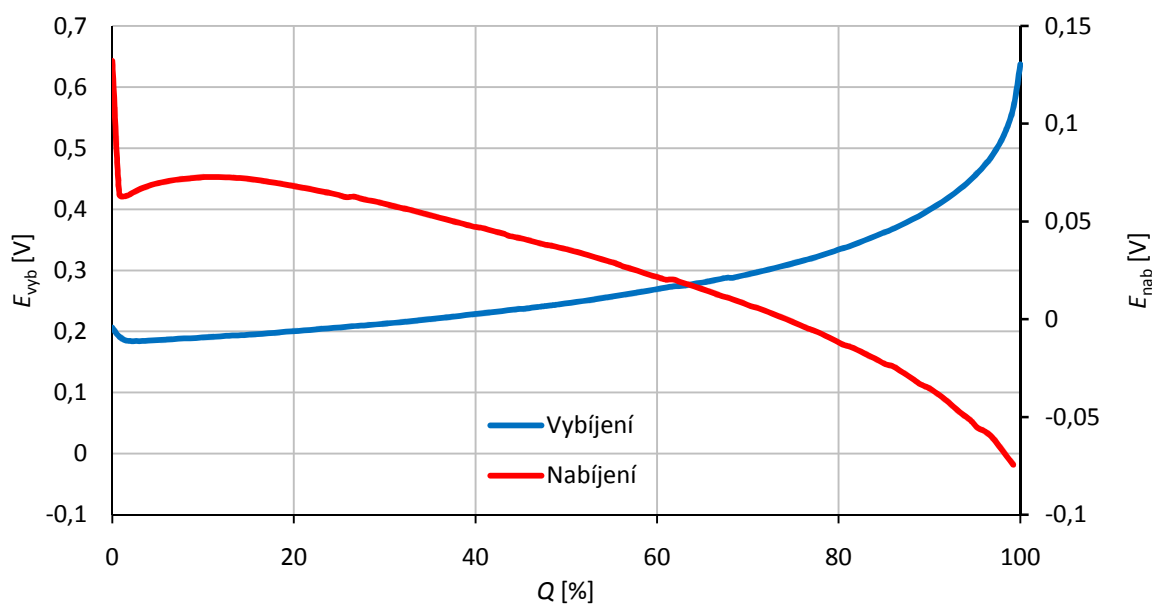
Nejdříve byl tedy článek vybit na 1,6 V, jakmile napětí kleslo pod 1,6 V, začalo nabíjení.

Na Obr. 29 je zobrazen jeden nabíjecí a vybíjecí průběh napětí (konkrétně pro uhlík). Průběhy ostatních příměsí se v doformovací fázi příliš nelišily, pouze článek s SiO₂ měl kvůli vysokému vnitřnímu odporu nejnižší počáteční napětí při vybíjení.



Obr. 29. Doformovací cyklus – průběhy napětí

Totéž uvádím pro průběhy potenciálů záporné elektrody (Obr. 30).



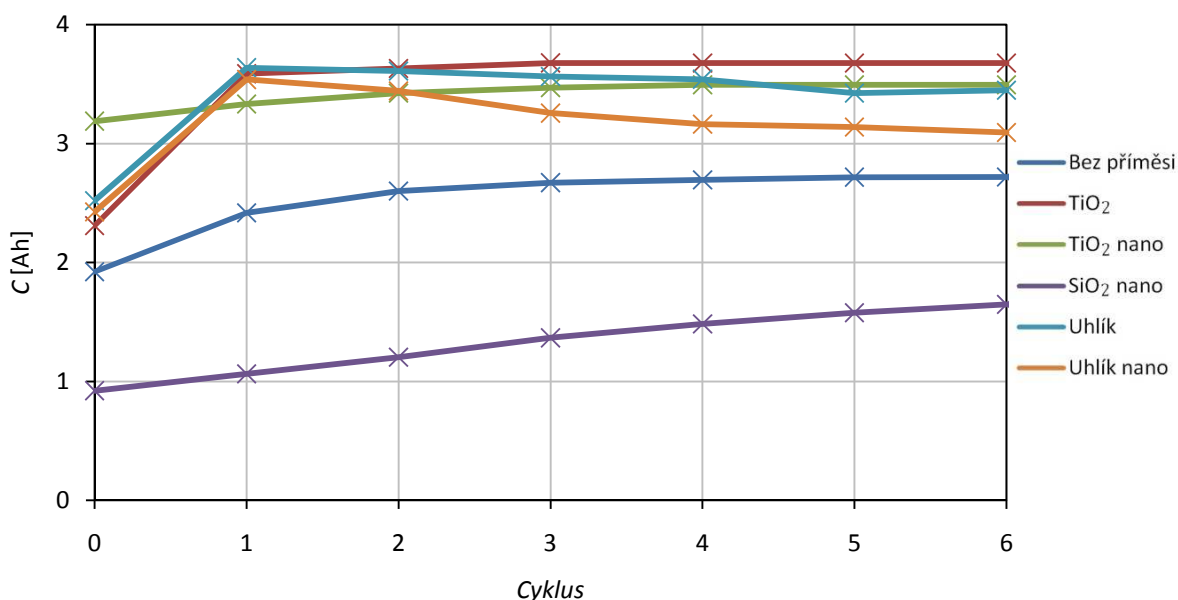
Obr. 30. Doformovací cyklus – průběhy potenciálů

S doformováním také souvisí vyhodnocení kapacit jednotlivých článků. Jak je patrné z následujícího grafu (Obr. 31), tak u elektrody s příměsí SiO_2 je zjevné její značné zasulfátování a kapacita je poloviční až třetinová oproti ostatním elektrodám. Její kapacita sice během doformovávání roste, nicméně se SiO_2 jeví jako nevhodná příměs. Vnitřní odpor této elektrody je ze všech největší.

Uhlík se během doformování také projevil jako nevhodný z hlediska hlubokého cyklování. Z průběhu jeho kapacity je vidět prudký nárůst kapacity po prvním cyklu a dále trvalý pokles, zvláště pak u uhlíku zrnitosti nanometrů.

Jako mnohem vhodnější příměs se ukázalo TiO_2 . U obou zrnitostí průběh roste a během všech následujících cyklů se drží na stejné hodnotě, neklesá.

Kapacita článku je určena kapacitou záporné elektrody.



Obr. 31. Průběh kapacit jednotlivých článků během doformování

3.5.3 DOD cykly

Cykly nabíjení a vybíjení byly principiálně stejné jako v doformovací části s tím rozdílem, že se nepřestalo nabíjet v okamžiku dosažení napětí 2,45 V, ale pokračovalo se až do druhého nabíjecího stupně. Proud se neomezoval a elektrody se nabíjely přibližně na 110 % náboje.

DOD cykly proběhly ve třech týdnech pro 3 různé proudy:

- první den v každém týdnu 0,7 A
- druhý den v každém týdnu 1,2 A
- třetí den v každém týdnu 2,5 A

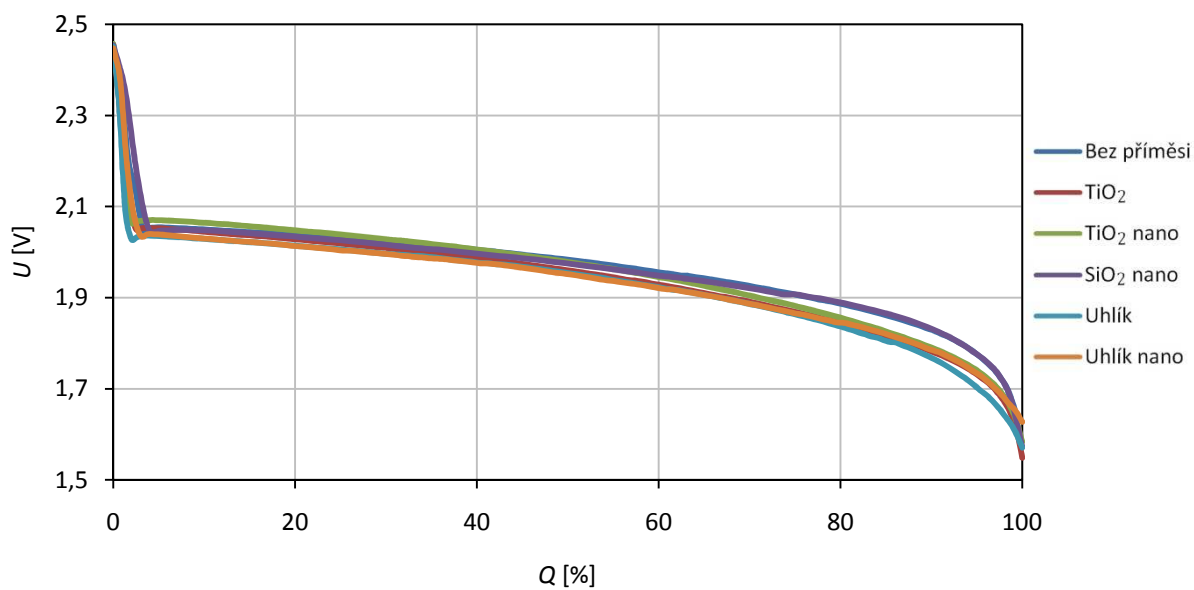
a 2 různé separátory:

- první týden papírový separátor (zaplavený stav)
- druhý týden separátor ze skelných vláken (zaplavený stav)
- třetí týden separátor ze skelných vláken (hermetizovaný stav)

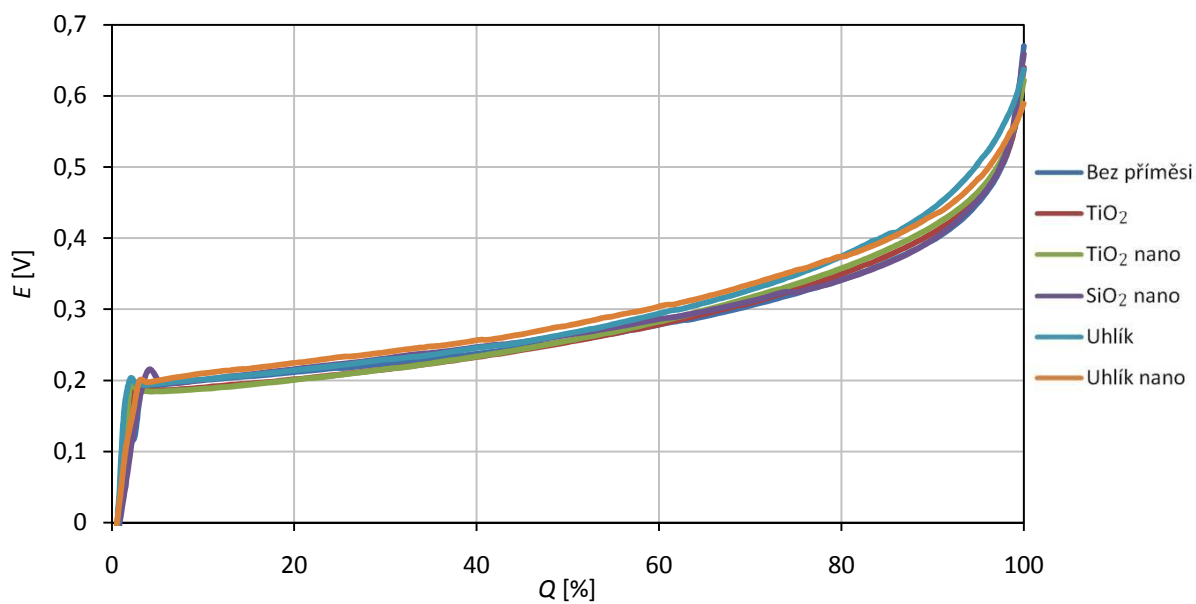
Běžně bylo použito cca 200 ml elektrolytu, u hermetizovaného stavu byl elektrolyt nasáknut v separátoru a přebytek odebrán.

Z průběhů vybíjecích napětí z prvního týdne při proudu 0,7 A (Obr. 32) plyne, že průběhy mají standardní charakteristiku a nevykazují žádné anomálie. Průběhy potenciálu záporné elektrody při vybíjení (Obr. 33) naznačují, že pokles napětí celého článku při vybíjení je dán poklesem potenciálu záporné elektrody.

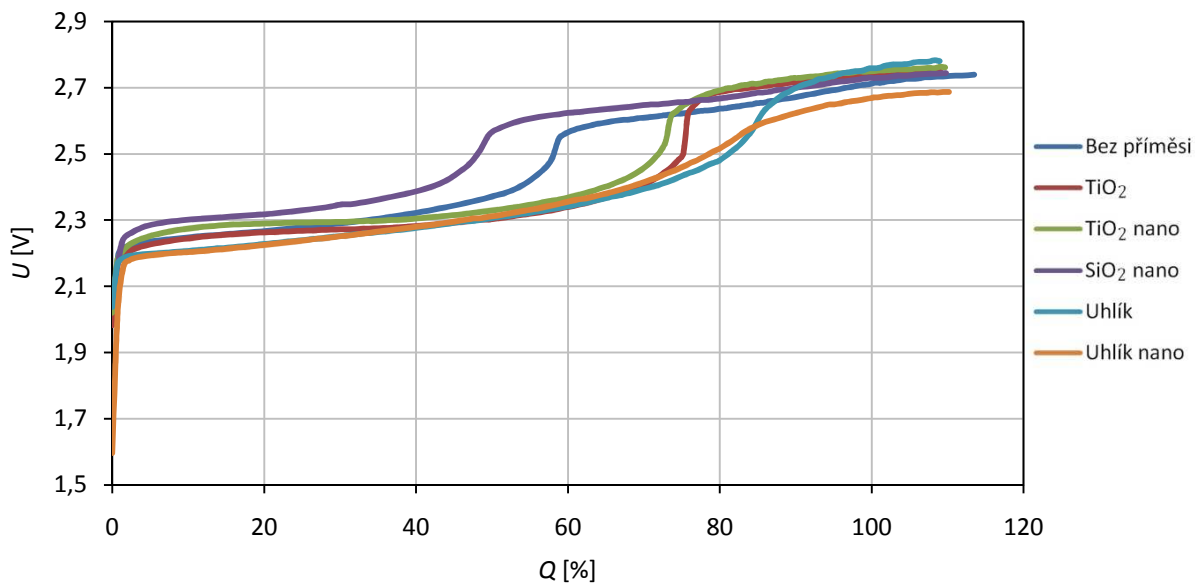
U nabíjecích charakteristik z prvního týdne při proudu 0,7 A (Obr. 34) je patrný rozdíl přechodu na druhý nabíjecí stupeň a také rozdíl dosaženého napětí. Nejdříve přechází na druhý nabíjecí stupeň elektroda s příměsí SiO_2 , dále bez příměsi. Přibližně při 70 % přechází obě příměsi TiO_2 a nakonec uhlík při 80 %. Nejvyššího napětí při 110 % dodaného náboje dosahuje uhlík, naopak nejmenší konečné napětí zaznamenal nano uhlík, což koresponduje s průběhy potenciálu záporné elektrody na Obr. 35



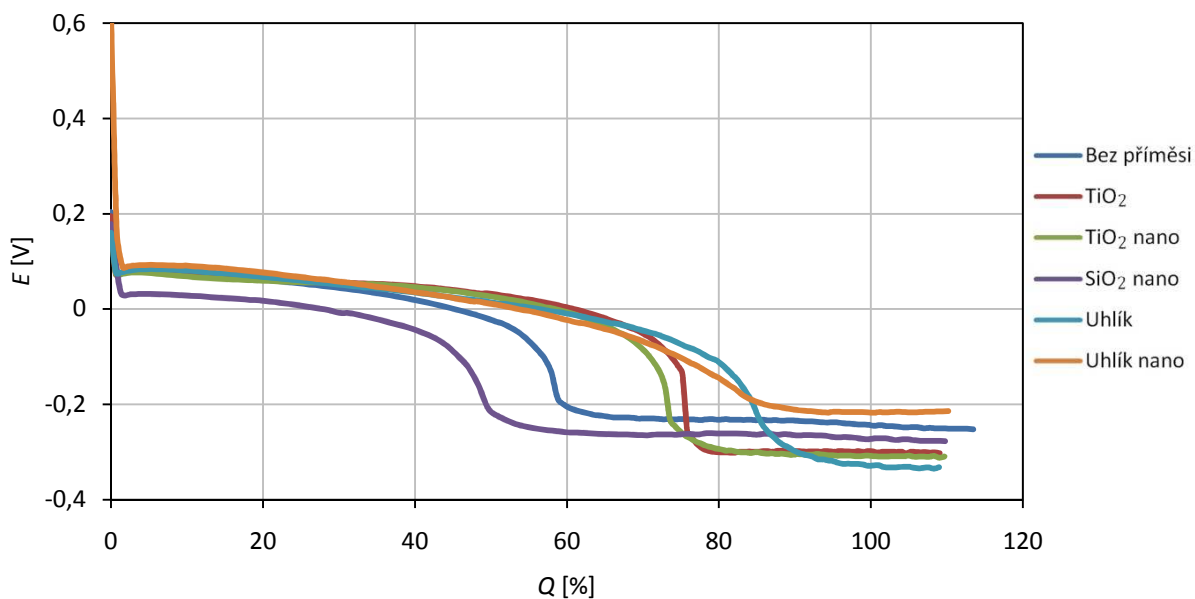
Obr. 32. Napětí při DOD vybíjení, první týden, proudu 0,7 A



Obr. 33. Potenciál při DOD vybíjení, první týden, proud 0,7 A



Obr. 34. Napětí při DOD nabíjení, první týden, proudem 0,7 A



Obr. 35. Potenciál při DOD nabíjení, první týden, proudem 0,7 A

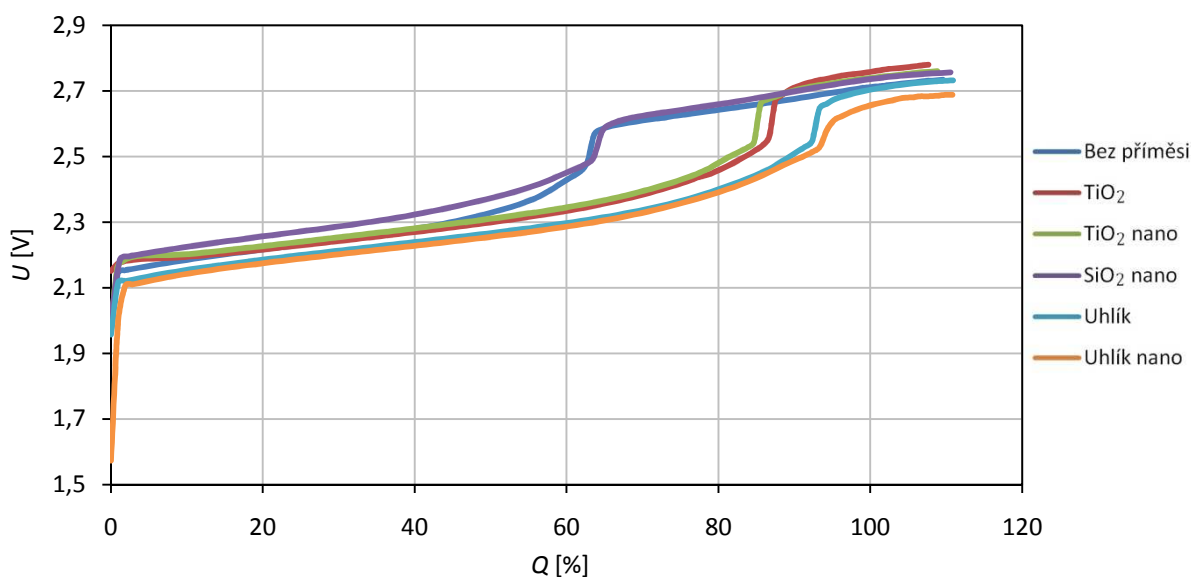
Dále zde uvádím pro srovnání průběhy napětí a potenciálů při nabíjení proudem 0,7 A ve třetím týdnu. Elektrolyt byl nasáknut pouze v separátoru ze skelných vláken a článek byl hermetizován.

Oproti prvnímu týdnu je zde patrný posun napětí přechodu na druhý nabíjecí stupeň. V prvním týdnu přecházela elektroda s příměsí TiO₂ (obě zrnitosti) při cca 70 %

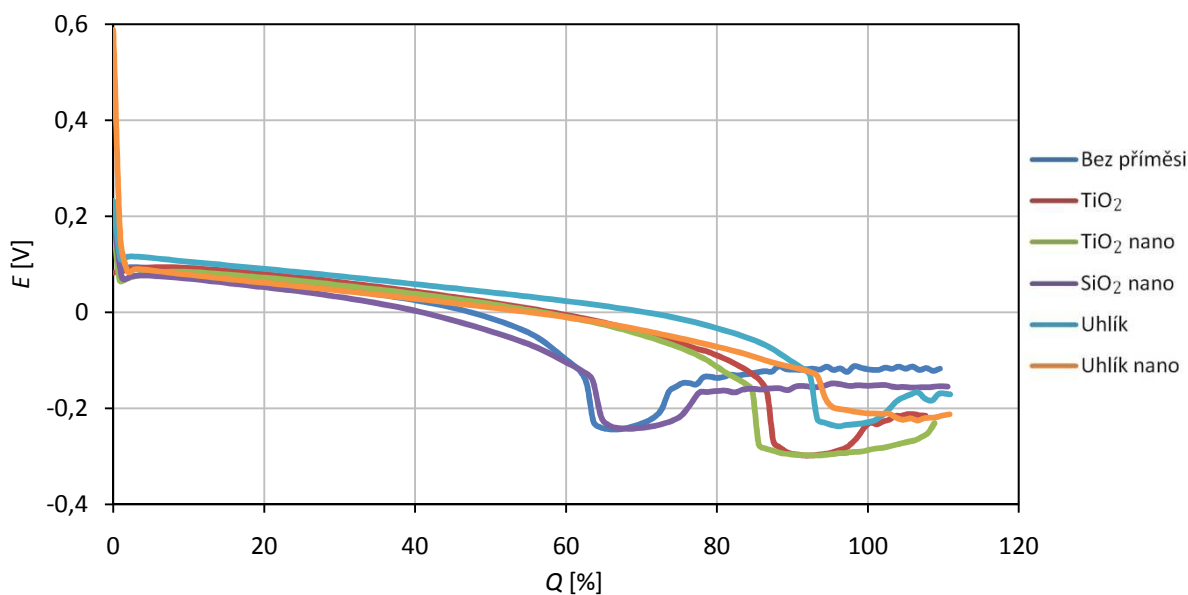
dodaného náboje. Nyní, jak je vidět na Obr. 36, je tomu tak až při 85 %. U uhlíků je přechod posunut z cca 80 % na 95 %.

Tento posun je dán kyslíkovým cyklem v hermetizovaném článku. Kyslík přechází na zápornou elektrodu a snižuje její potenciál. Nejvíce je to patrné na Obr. 37, kde je vidět nejdříve výrazný skokový pokles potenciálu zapříčiněný nárůstem napětí na druhý nabíjecí stupeň, s tím související větší tlak uvnitř akumulátoru. Poté, co tlak vznikajícího kyslíku vypudí dostatečné množství elektrolytu ze separátoru, uvolní se dostatečné množství pórů a kyslík přechází na zápornou elektrodu, kde se redukuje. Výsledkem je následný vzrůst potenciálu záporné elektrody po počátečním poklesu.

Nejnižšího konečného napětí dosáhl opět nano uhlík, nejvyššího pro změnu oxid titaničitý.



Obr. 36. Napětí při DOD nabíjení, třetí týden, proudu 0,7 A



Obr. 37. Potenciál při DOD nabíjení, třetí týden, proudu 0,7 A

Průběhy pro větší proudy (1,2 A a 2,5 A) jsou uvedeny v příloze na CD. Dokládají, že větší proudy jsou již limitní, plynování je radikálnější a přechod na druhý stupeň je prudší. Při nabíjení takovými proudy byl vnitřní tlak ještě větší, což mělo za následek větší pokles potenciálu.

3.5.4 PSoC režim

Posledním experimentem bylo již podrobení olověných článků režimu PSoC. Články se udržovaly přibližně na 50 % své kapacity. Z časové náročnosti předchozích experimentů se nám podařilo zaznamenat a vyhodnotit zatím jen první PSoC běh.

PSoC režim vypadal následovně:

- Nabíjecí i vybíjecí proud 2,5 A
- Nabíjeno na 100 % odevzdaného náboje v předchozím rychlém cyklu
- Čas nabíjení i vybíjení 25 sekund
- Čas stání 3 sekundy
- Cyklovací režim: nabíjení → stání → vybíjení → stání



Vliv rychlého cyklování v PSoC režimu na vlastnosti záporných elektrod ilustruje graf závislosti napětí článku na počtu cyklů – viz Obr. 38 pro napětí měřená na konci nabíjení a Obr. 39 pro napětí měřená na konci vybíjení.

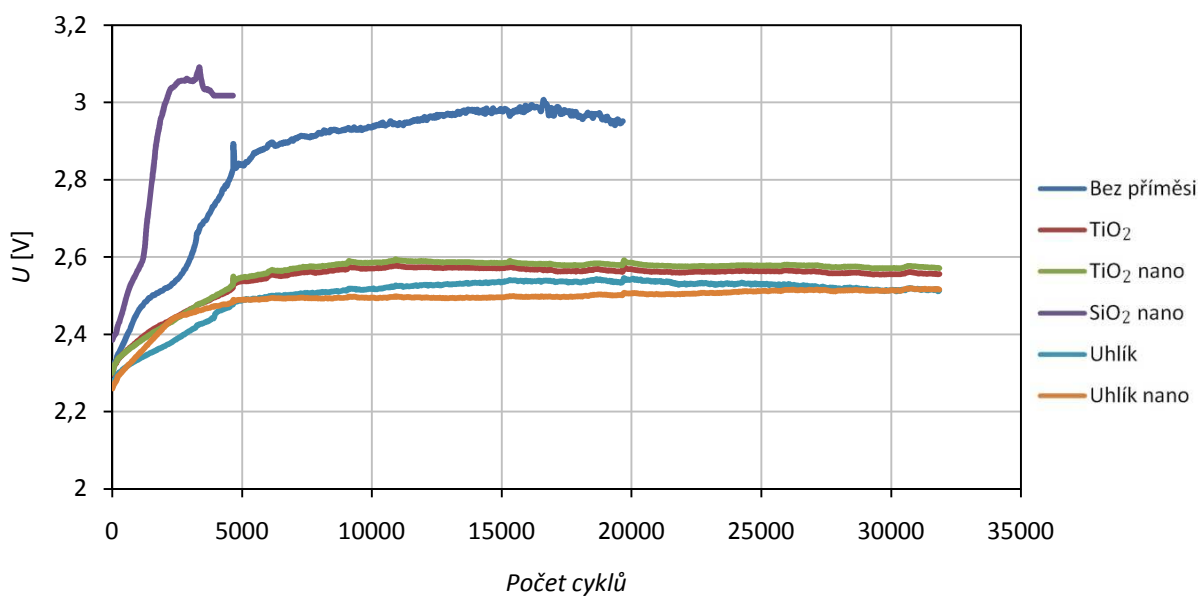
Přítomnost aditiv v aktivní hmotě záporné elektrody je zřejmá, zvláště z Obr. 39. Oxid křemičitý vykazoval problémové průběhy již od formace. Nakonec se potvrdilo, že

tato příměs není vhodná, jelikož během PSoC běhu ukončila svou životnost po 3200 cyklech, to je téměř o 14500 cyklů méně, než referenční elektroda bez příměsí.

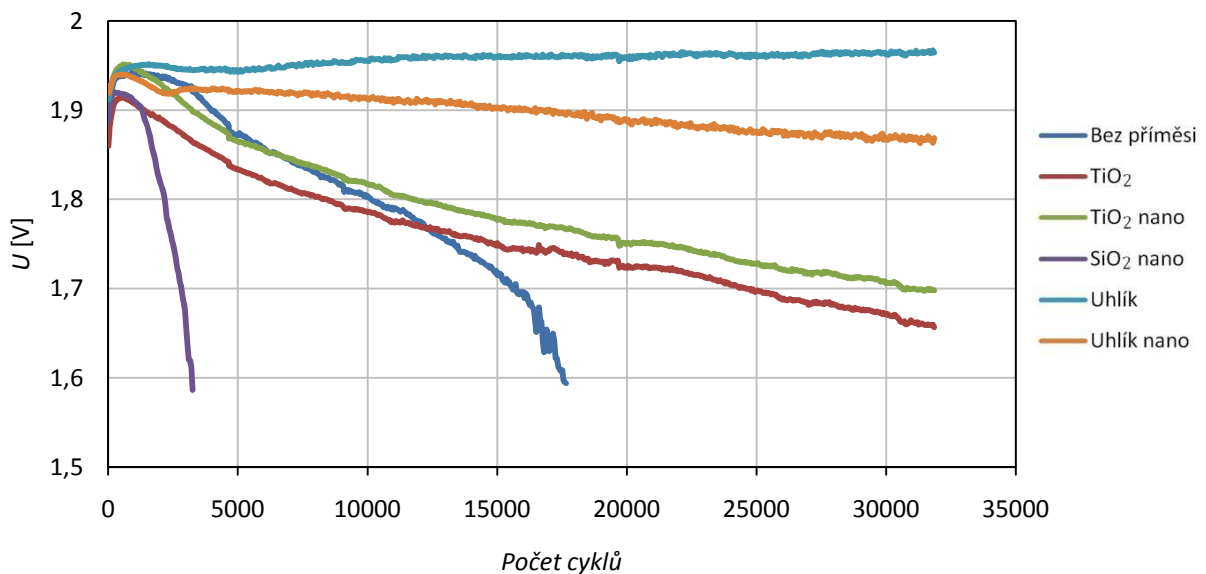
Pozitivní vliv uhlíku a oxidu titaničitého na životnost elektrody je evidentní. Z uhlíku se nejlépe jeví použití zrn o velikosti μm , naopak u TiO_2 se osvědčila zrnitost v řádu nanometrů.

Princip pozitivního vlivu aditiva v záporné aktivní hmotě ve VRLA člancích je nejspíše založen na mechanickém působení. Velikost a rozložení krystalů PbSO_4 v objemu aktivní hmoty je rovnoměrnější díky většímu množství zárodečných center, které vznikly částečným zaplněním pórů záporné aktivní hmoty přidanou příměsí.

Dokázali jsme také, že je zde možnost nahradit uhlík oxidem titaničitým v záporných elektrodách operujících v PSoC režimu. Jeho velmi malá elektrická vodivost nehraje roli. Výhody této příměsí jsou v tom, že je dostupná v dostatečně velkém množství a není příliš drahá.



Obr. 38. Režim PSoC, napětí měřená na konci nabíjení v závislosti na počtu cyklů



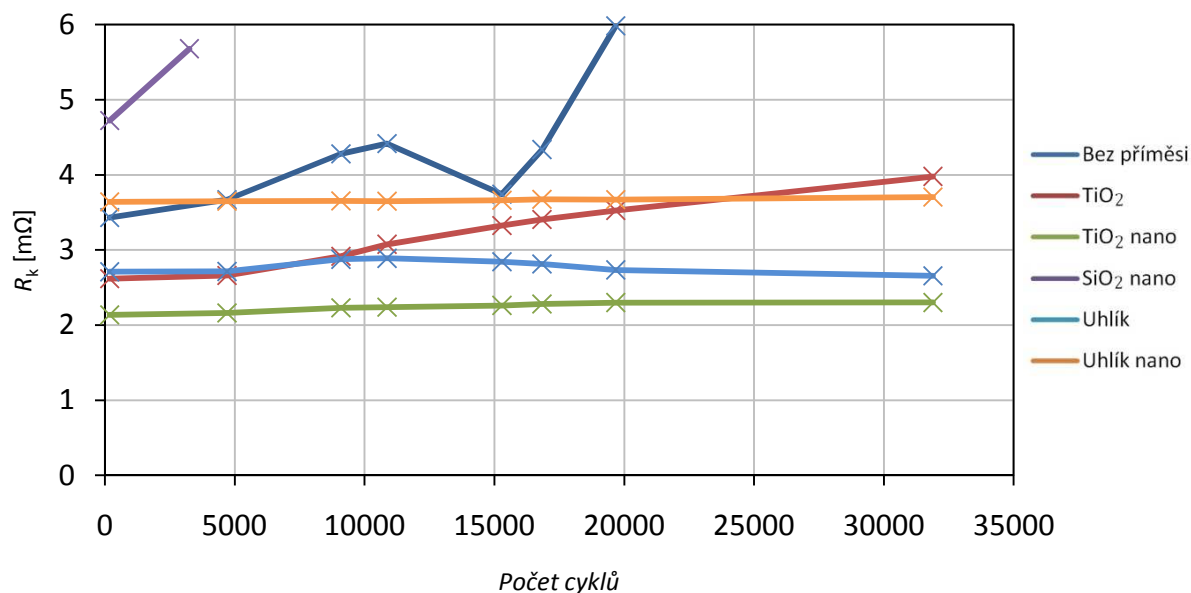
Obr. 39. Režim PSoC, napětí měřená na konci vybíjení v závislosti na počtu cyklů

3.5.5 Měření odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota

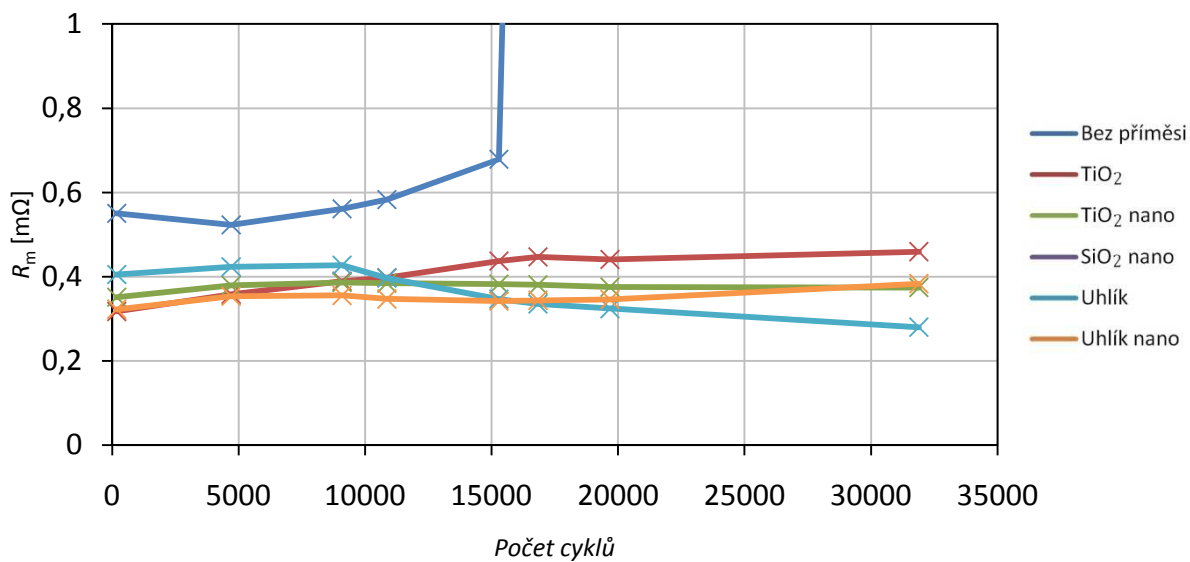
Během PSoC cyklu se průběžně měřil kontaktní odpor vrstvy kolektor – aktivní hmota R_k a odpor aktivní hmoty R_m . Měření je důležité k porovnání stavu elektrody. Pokud jsou odpory na nízké předpokládané úrovni a elektroda vykazuje ztrátu životnosti, znamená to chybu na povrchu elektrody – sulfatace. Vzrůst hodnot R_m naznačuje pasivaci vnitřních struktur aktivní hmoty, Vzrůst hodnot R_k zase značí problém na kontaktní vrstvě žebra s aktivní hmotou.

Odpor kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota R_k a odpor aktivní hmoty R_m se během prvního PSoC cyklu nepatrně zvyšovaly (viz Obr. 40 a 41). U elektrody bez příměsi je patrný 100 % nárůst R_k od cca 15000 cyklů, což značí blížící se konec života elektrody. Od tohoto počtu cyklů je také patrný ještě výraznější vzrůstající trend R_m (viz Obr. 41). Z toho vyplývá postupná sulfatace vnitřních vrstev elektrody, až sulfatace pronikne do oblasti kontaktní vrstvy žebro/aktivní hmota. Hodnoty R_m korespondují s Obr. 39, kde je taktéž patrný blížící se konec životnosti elektrod. Po elektrodě bez příměsi rostou nejvíce odpory elektrod s TiO₂. Elektrody s uhlíkem se drží zatím stále na téměř konstantní úrovni a u „mikro“ uhlíku můžeme pozorovat dokonce mírný pokles (opět korespondence s Obr. 39, kde napětí uhlíku mírně roste s počtem cyklů). Odpor R_m pro elektrodu s SiO₂ není na obr 41 znázorněn, jelikož jeho hodnota byla ihned na počátku PSoC běhu cca 5x vyšší a v průběhu experimentu se zvýšila z 2 na 2,5 mΩ a poté elektroda ukončila životnost.

Mírný nárůst R_m je příkládán zvyšování koncentrace nerozpustných síranů, jejichž množství se bude ještě s každým PSoC během zvyšovat.



Obr. 40. Závislost odporu R_k na počtu cyklů



Obr. 41. Závislost odporu R_m na počtu cyklů

4 Závěr

Během prací na výzkumu a psaní této diplomové práce jsem se seznámil s provozními režimy hybridních vozidel, především nároky na použité akumulátory a problémy s nimi spjatými. Na Ústavu elektrotechnologie zkoumáme akumulátory olověné, proto má práce zahrnuje také popis a princip těchto sekundárních zdrojů energie. Pro úplnost problematiky jsem se okrajově zmínil i o člancích primárních.

Provoz hybridního vozidla (ještě více se to dotýká samotných elektromobilů) je v dnešní době omezen vlastnostmi jeho akumulátoru. Jako olověný akumulátor se výhradně využívá VRLA, hermeticky uzavřená koncepce s regulačním ventilem. Ta s sebou nese několik nevyřešených technologických otázek. Výzkum v této oblasti je řízen světovým sdružením ALABC, do kterého patří i naše pracoviště.

Dalším cílem mé práce bylo tedy seznámit se s degradačními mechanismy ve VRLA akumulátorech, zvláště s předčasnou ztrátou kapacity, tzv. PCL – 3 efektem, spojeným s nevratnou sulfatací záporné elektrody. Aby mohl VRLA během jízdy přijímat rekuperovanou energii, pracuje v hybridních vozech v tzv. PSoC režimu, to znamená, že je částečně nabit (na cca 50 – 60 % své kapacity). Právě to s sebou nese jistá omezení. Akumulátor sice v tomto stavu dobře přijímá náboj i při velmi vysokém nabíjecím proudu, ale nepracuje ve svém optimálním režimu. Zvyšuje se tím jeho samovybití a snižuje se životnost, protože obě elektrody podléhají degradačním mechanismům. Jedním z řešení předcházení PCL – 3 efektu se jeví přidání příměsí do aktivní hmoty záporné elektrody, čímž jsem se v praktické části práce zabýval.

Praktickou částí výzkumu bylo sestavení 6 záporných elektrod. Do aktivní hmoty byly při výrobě přidány příměsí uhlíku, oxidu titaničitého a oxidu křemičitého a tyto elektrody byly dále zkoumány v souvislosti na typu přidané příměsí. Uhlík a oxid titaničitý byl zastoupen ve dvou variantách, jako prášky o zrnitosti několik mikrometrů a jako prášky o zrnitosti několik nanometrů. Také vliv velikosti částic na tvorbu sulfátu byl zkoumán.

Oproti předcházejícím experimentům, kdy byla aktivní hmota vyráběna a pastována v podniku AKUMA Mladá Boleslav, jsme podle jejich výrobního postupu vyrobili a napastovali aktivní hmotu sami.

Námi provedené experimenty naznačují, že přidaný uhlík a oxid titaničitý působí na životnost olověného akumulátoru velmi pozitivně. Příměsí vyplňují póry aktivní hmoty záporné elektrody, čímž brání tvorbě velkých krystalů PbSO_4 , které pak při nabíjení nemají možnost přejít zpět v olovo. Vznikají tedy rovnoměrně rozložené menší

krystaly PbSO_4 . Oxid křemičitý se neprojevil jako vhodná příměs, kdy již v průběhu formace se projevila jeho nižší schopnost přijímání dodávaného náboje.

Dalším poznatkem je to, že nezáleží na tom, jestli je, či není příměs elektricky vodivá. Tím se potvrdily předchozí výsledky [28], že vodivý uhlík nevytváří vodivé dráhy k zajištění přísunu elektronů blíže k povrchu krystalu a nelze díky němu očekávat zvýšení vodivosti záporné aktivní hmoty.

Při porovnání výsledků ve vztahu k velikosti zrn jednotlivých příměsí není patrný výrazný rozdíl. Při PSoC cyklování dosahoval lepších výsledků uhlík o zrnitosti mikrometrů, naopak elektrody s „nano“ oxidem titaničitým vykazovaly lepší výsledky oproti elektrodám s „mikro“ oxidem titaničitým. Z uvedeného je patrné, že velikost aktivního povrchu nehraje zásadní roli při určování chování elektrod při PSoC režimu.

Ze všech výsledků tedy vyplývá, že vliv druhu příměsi je výraznější než vliv velikosti částic příměsi.

5 Použitá literatura

- [1] BAGOCKIJ, V.S.; SKUNDIN, A.M. *Elektrochemické zdroje proudu*. Vyd. 1. Praha : SNTL, 1987. 340 s.
- [2] VANĚK, Jiří; KŘIVÍK, Petr; NOVÁK, Vítězslav. *Alternativní zdroje energie*. Brno : VUT Brno, 2006. 158 s.
- [3] DLOUHÝ, Petr; JANÍK, Luděk. *Podpora vodíkových technologií v ČR* [online]. 2007 [cit. 2010-03-28]. Palivové články. Dostupné z WWW: <<http://www.hytep.cz/>>.
- [4] CENEK, M. a kol.: *Akumulátory od principu k praxi*, FCC Public, (2003)
- [5] SYROVÁTKO, M. *Navrhování napájecích zdrojů pro elektroniku*. Praha : SNTL, 1977. 212 s.
- [6] JÍNA, Jaroslav. *RC autoklub Rakovník* [online]. 2009 [cit. 2010-03-28]. Akumulátory. Dostupné z WWW: <<http://www.rcarakovnik.cz/akumulatory.htm>>.
- [7] KOZUMPLÍK, Josef. *Akumulátory vozidel*. Praha : Nakladatelství dopravy a spojů, 1977. 210 s.
- [8] KUKLA, Martin. *Baterie a akumulátory*. VUT v Brně, 2007. 12 s. Seminární práce. VUT v Brně.
- [9] VLASÁK, Zdeněk . *Olověné automobilové akumulátory - konstrukce* [online]. Příbram : [vl.n.], 2002 [cit. 2010-03-29]. Dostupné z WWW: <http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf>.
- [10] HAMMERBAUER, Jiří . *Západočeská univerzita v Plzni* [online]. 2005 [cit. 2010-04-01]. Olověné akumulátory. Dostupné z WWW: <http://stag.zcu.cz/fel/kae/NSA/Texty/Akum_olovene.pdf>.
- [11] KŘIVÍK, Petr. *Současné možnosti akumulace elektrické energie ve fotovoltaických aplikacích* [online]. Brno : [vl.n.], 2007. 5 s. Příspěvek. VUT v Brně. Dostupné z WWW: <<http://www.roznovskastredni.cz/dwnl/pel2007/11/Krivak.pdf>>.
- [12] BAČA, Petr. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA* . Brno, 2007. 89 s. Habilitační práce. VUT v Brně.
- [13] *Battery life plus* [online]. 2007 [cit. 2010-04-02]. Process Duo-regen. Dostupné z WWW: <<http://www.batterylifeplus.com/DUO-REGEN/procede.html>>.
- [14] HORČÍK, Jan. *Hybrid.cz* [online]. 2009-10-01 [cit. 2010-04-09]. Historie hybridních aut, 1. díl. Dostupné z WWW: <<http://www.hybrid.cz/clanky/historie-hybridnich-aut-1-dil>>.

- [15] HORČÍK, Jan. *Hybrid.cz* [online]. 2009-10-01 [cit. 2010-04-09]. Historie hybridních aut, 2. díl. Dostupné z WWW: <<http://www.hybrid.cz/clanky/historie-hybridnich-aut-2-dil>>.
- [16] HORČÍK, Jan. *Hybrid.cz* [online]. 2009-10-01 [cit. 2010-04-09]. Historie hybridních aut, 3. díl. Dostupné z WWW: <<http://www.hybrid.cz/clanky/historie-hybridnich-aut-3-dil>>.
- [17] *GM Inside News* [online]. 02-05-2006 [cit. 2010-04-09]. GMMediumDutyMQ. Dostupné z WWW: <http://www.gminsidenews.com/forums/501630-post37.html>
- [18] DUDA, Michael . *Der Avant* [online]. 2001-2002 [cit. 2010-04-09]. Der Audi 100 Avant (Typ C4). Dostupné z WWW: <<http://www.deravant.de/index.htm?cavant/100c4/w100typc4.htm>>.
- [19] *Auto.cz* : <http://baracadaj.blog.auto.cz/> [online]. 2008 [cit. 2010-04-09]. Hybridní automobily 3 – Jak funguje Toyota Prius. Dostupné z WWW: <<http://baracadaj.blog.auto.cz/2008-08/hybridni-automobily-3-jak-funguje-toyota-prius/>>.
- [20] *Citizen Ted* [online]. 2009 [cit. 2010-04-09]. What Your Car Says About You . Dostupné z WWW: <<http://citizented.com/?p=499>>.
- [21] *Auto.cz* : <http://baracadaj.blog.auto.cz/> [online]. 2008 [cit. 2010-04-09]. Hybridní automobily – Historie. Dostupné z WWW: <<http://baracadaj.blog.auto.cz/2008-08/hybridni-automobily-historie/>>.
- [22] *Auto-Motory* [online]. 2008 [cit. 2010-04-09]. Jak funguje hybridní pohon?. Dostupné z WWW: <<http://www.auto-motory.com/hybridni-pohon/>>.
- [23] ČERNÝ, Václav. Hybridní Toyota Prius . *Elektro* [online]. 2007, 01, [cit. 2010-04-09]. Dostupný z WWW: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=34820>.
- [24] *LinearCombustionEngine* [online]. 2007 [cit. 2010-04-09]. Hybridní automobily. Dostupné z WWW: <<http://www.lceproject.org/pouziti/hybridni-automobily.php>>.
- [25] VYSOKÝ, Petr; VYSOKÝ, Ondřej. Perspektivy hybridních vozidel. *Automatizace* [online]. 2006, 49, 12, [cit. 2010-04-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.automatizace.cz/article.php?a=1544>>.
- [26] *AutoJob* [online]. 19.08.2009 [cit. 2010-04-09]. Spalovací motor nebo elektrický pohon? . Dostupné z WWW: <<http://www.autojob.cz/auto-magazin/clanek/862-spalovaci-motor-nebo-elektricky-pohon-.htm>>.
- [27] BAČA, Petr. *Hybridní pohon v automobilovém průmyslu*. VUT v Brně, 2008. 32 s. Referát. VUT v Brně.

- [28] BAČA, Petr. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*. Brno, 2007. 89 s. Habilitační práce. VUT v Brně.
- [29] MOSELEY, P.T. High-Rate Partial-State-of-Charge Operation of VRLA Batteries. *Journal of Power Sources*. 2004, 127, s. 27-32.
- [30] LAM, L.T., et al. Advanced design of valve-regulated lead–acid battery for hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*. 2000, 88, s. 92-97.
- [31] LÁBUS R: *Automatizované měřicí pracoviště pro výzkum experimentálních článků olověných akumulátorů*, VUT v Brně, 2006. Diplomová práce. VUT v Brně.
- [32] ALABC, Návrh projektu ALABC N 4.2, 1. Postupná zpráva. 2003

Seznam symbolů a zkratek

C	[Ah]	ampérhodinová kapacita
E	[V]	elektrický potenciál
I	[A]	elektrický proud
I_{NAB}	[A]	nabíjecí elektrický proud
I_{VYB}	[A]	vybíjecí elektrický proud
R_B	[Ω]	odpor bočníku
R_e	[Ω]	odpor elektrolytu
R_g	[Ω]	odpor mřížky
R_k	[Ω]	odpor rozhranní kolektor – aktivní hmota
R_m	[Ω]	odpor aktivní hmoty
R_p	[Ω]	odpor přívodu
R_z	[Ω]	odpor elektrolytu v pórech
R_y	[Ω]	odpor přechodu aktivní hmota - elektrolyt
R_z	[Ω]	odpor elektrolytu v pórech
t	[s]	čas
U	[V]	elektrické napětí
AGM	[Absorbed Glass Material]	separátor ze skleněných vláken
DOD	[Depth Of Discharge]	hluboké cyklování
HEV	[Hybrid Electric Vehicle]	hybridní elektrické vozidlo
PCL	[Premature Capacity Loss]	předčasná ztráta kapacity
PSoC	[Partial State of Charge]	režim částečného nabití
VRLA	[Valve Regulated Lead Acid]	akumulátory s regulačním ventilem