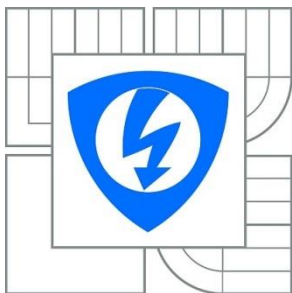


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

EFEKT PŘÍTLAKU VYVOZOVANÉHO NA ELEKTRODOVÝ SYSTÉM OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU S EXPERIMENTÁLNÍMI ELEKTRODAMI

THE EFFECT OF PRESSURE ON THE ELECTRODE SYSTEM IN LEAD ACID BATTERIES WITH
EXPERIMENTAL ELECTRODES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

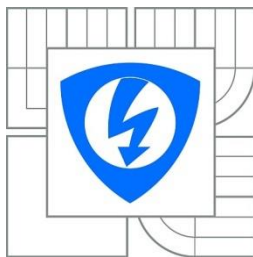
RASTISLAV GERJÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Rastislav Gerják
Ročník: 3

ID: 158136
Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

**Efekt přitlaku vyvozovaného na elektroodový systém olověného
akumulátoru s experimentálními elektroodami**

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů pracujících v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV). Nastudujte problematiku složení záporné aktivní hmoty a vlivu přitlaku u olověného akumulátoru. Sestavte experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žebířů a podrobně je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 10.2.2015

Termín odevzdání: 4.6.2015

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

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Olovený akumulátor patrí v dnešnej dobe k najvyužívanejším sekundárnym zdrojom energie, predovšetkým v automobilovom priemysle. Jedným z najdôležitejších parametrov akumulátora je jeho životnosť, ktorá je výsledkom kvality jeho prevedenia, správneho zaobchádzania a minimalizáciou degračných mechanizmov. Táto bakalárska práca pojednáva o problematike predčasnej straty kapacity olovených akumulátorov hybridných elektrických vozidiel v čiastočnom stave nabitia. Za východisko pokladá pridanie aditív do zápornej aktívnej hmoty a adekvátne nastavenie prítlaku na elektródový systém.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

olovený akumulátor, efekt prítlaku, hybridné elektrické vozidlo, HEV, experimentálne elektródy, predčasná strata kapacity

ABSTRACT

Lead acid battery is nowadays one of the most used secondary source of energy, especially in automotive industry. One of the most important parameters is battery life, which is result of quality of its design, proper handling and minimizing of degradation mechanisms. This bachelor's thesis deals with premature capacity loss of lead acid batteries of hybrid electric vehicles in a partial state of charge. Assumed solution is adding additives to negative active mass and suitable adjustment of pressure on the electrode system.

KEYWORDS

lead acid battery, effect of pressure, hybrid electrical vehicle, HEV, experimental electrodes, premature capacity loss

GERJÁK, R. *Efekt přitlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 49 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému „**Efekt prítlaču vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami**“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich zákona č. 121/2000 Zb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníku č. 40/2009 Zb.

V Brne dňa 4. júna 2015

.....

(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce doc. Ing. Petrovi Bačovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej bakalárskej práce.

V Brne dňa 4. júna 2015

.....

(podpis autora)

OBSAH

ZOZNAM OBRÁZKOV	viii
ZOZNAM TABULIEK	ix
ÚVOD	1
1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU	2
1.1 Elektrochemický článok	2
1.1.1 Primárne články	2
1.1.2 Sekundárne články	2
1.1.3 Palivové články	3
2 AKUMULÁTOR	4
2.1 História akumulátorov	4
2.2 Konštrukcia akumulátorov	4
2.2.1 Nádob a veko akumulátora	4
2.2.2 Články	4
2.2.3 Kladné elektródy	5
2.2.4 Záporné elektródy	5
2.2.5 Separátor	6
2.2.6 Elektrolyt	6
2.3 Princíp činnosti oloveného akumulátora	6
2.4 Delenie akumulátorov podľa použitia	8
2.5 Typy akumulátorov	9
2.6 Degradáčny mechanizmy v akumulátoroch	10
2.6.1 Samovybíjanie	10
2.6.2 Skraty	10
2.6.3 Sulfatácia	10
2.6.4 Predčasné straty kapacity	11
2.7 Efekt prítlaku	12
3 HYBRIDNÉ ELEKTRICKÉ VOZIDLÁ	13
3.1 Definícia HEV	13
3.2 Typy hybridných elektrických vozidiel	14
3.2.1 Sériový hybrid	14

3.2.2	Paralelný hybrid.....	15
3.2.3	Kombinovaný hybrid.....	16
3.3	Delenie podľa stupňa hybridizácie	16
3.3.1	Micro hybrid.....	16
3.3.2	Medium hybrid	17
3.3.3	Full hybrid	17
3.3.4	Plug-in hybrid.....	17
4	POPIS EXPERIMENTU A MERANIA	18
4.1	Zhotovovanie experimentálnych elektród	18
4.2	Prípravok na nastavenie prítlaku	20
4.3	Formovanie elektród.....	21
4.4	Kondiciovacie cykly v zaplavenom stave	24
4.5	Kondiciovacie cykly bez elektrolytu č. 1	30
4.6	Kondiciovacie cykly bez elektrolytu č. 2	35
4.7	PSoC 1 behy	39
4.7.1	PSoC 1 – nabíjanie	39
4.7.2	PSoC 1 - vybíjanie.....	41
4.8	PSoC 2 behy	43
4.8.1	PSoC 2 - nabíjanie	43
4.8.2	PSoC 2 - vybíjanie.....	44
4.9	Vyhodnotenie PSoC cyklovania.....	45
	ZÁVER	47
	LITERATÚRA	48
	ZOZNAM SYMBOLOV, VELIČÍN A SKRATIEK	49

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1: Funkcia primárnych článkov [1]	2
Obr. 2: Funkcia sekundárnych článkov [1]	3
Obr. 3: Funkcia palivových článkov [1]	3
Obr. 4: Stavba článku akumulátora [3]	5
Obr. 5: Vybíjacia a nabíjacia krivka oloveného akumulátora [7]	7
Obr. 6: Grafická závislosť kapacity na životnosti akumulátora [8]	11
Obr. 7: Experimentálna elektróda so znázorneným aplikovaným prítlakom [9]	12
Obr. 8: Hybrid využívajúci sériový pohon [11]	14
Obr. 9: Hybrid využívajúci paralelný pohon [11]	15
Obr. 10: Hybrid využívajúci kombinovaný pohon [11]	16
Obr. 11: Full hybrid Toyota Prius tretej generácie [13]	17
Obr. 12: Prípravok na vytvrdzovanie a zaliata elektróda s naspájanými vodičmi [14]	19
Obr. 13: Elektróda po dvojito zaliatí epoxidom a napastovaná elektróda [14]	19
Obr. 14: Prípravok vyvinutý na meranie prítlaku [15]	20
Obr. 15: Napätie na článkoch počas formácie	21
Obr. 16: Kladný potenciál na článkoch počas formácie	22
Obr. 17: Záporný potenciál na článkoch počas formácie	22
Obr. 18: Napätie na článkoch počas kondicionovacích cyklov v zaplavenom stave	24
Obr. 19: Prúd na článkoch počas kondicionovacích cyklov v zaplavenom stave	24
Obr. 20: Kladný potenciál na článkoch počas kondicionovacích cyklov v zaplavenom stave	25
Obr. 21: Záporný potenciál na článkoch počas kondicionovacích cyklov v zaplavenom stave ..	25
Obr. 22: Závislosť napätia a prúdu 2. cyklu na čase (DoD 1)	26
Obr. 23: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 1) .	26
Obr. 24: Závislosť napätia a prúdu 7. cyklu na čase (DoD 1)	27
Obr. 25: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 7. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 1) .	27
Obr. 26: Kapacity článkov v priebehu kondicionacieho cyklovania v zaplavenom stave	29
Obr. 27: Napätie na článkoch počas kondicionovacích cyklov bez elektrolytu č. 1	30
Obr. 28: Prúd na článkoch počas kondicionovacích cyklov v zaplavenom stave	30
Obr. 29: Porovnanie priebehov s rôznymi referenčnými elektródami	31
Obr. 30: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na čase (DoD 2)	32
Obr. 31: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 2) .	32
Obr. 32: Závislosť napätia a prúdu 9. cyklu na čase (DoD 2)	33

Obr. 33: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 9. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 2) .	33
Obr. 34: Kapacity článkov v priebehu kondicionacieho cyklovania bez elektrolytu	34
Obr. 35: Napätie na článkoch počas kondicionacích cyklov bez elektrolytu č. 2	35
Obr. 36: Závislosť napätia a prúdu 2. cyklu na čase (DoD 3)	36
Obr. 37: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 3) .	36
Obr. 38: Závislosť napätia a prúdu 14. cyklu na čase (DoD 3)	37
Obr. 39: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 14. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 3)	37
Obr. 40: Kapacity článkov v priebehu kondicionacieho cyklovania bez elektrolytu č. 2	38
Obr. 41: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 1 – nabíjanie).....	40
Obr. 42: Závislosť kladného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – nabíjanie).....	40
Obr. 43: Závislosť záporného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – nabíjanie).....	41
Obr. 44: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 1 – vybíjanie)	42
Obr. 45: Závislosť kladného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – vybíjanie).....	42
Obr. 46: Závislosť záporného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – vybíjanie).....	43
Obr. 47: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 2 – nabíjanie).....	43
Obr. 48: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 2 – vybíjanie)	44
Obr. 49: Závislosť napätia článkov na počte PSoC cyklov pri nabíjaní.....	45
Obr. 50: Závislosť napätia článkov na počte PSoC cyklov pri vybíjaní	45
Obr. 51: Zmeny kapacity článkov počas jednotlivých kondicionacích cyklov	46

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1: Podiel zložiek v zápornej aktívnej hmote B15	18
Tabuľka 2: Podiel zložiek v expandéry STB 20,4.....	19
Tabuľka 3: Doba formovania jednotlivých elektród	23
Tabuľka 4: Porovnanie 2. a 7. kondicionacieho cyklu v zaplavenom stave.....	28
Tabuľka 5: Porovnanie kapacít pre kondicionacie cykly v zaplavenom stave.....	29
Tabuľka 6: Porovnanie 2. a 9. kondicionacieho cyklu bez elektrolytu	34
Tabuľka 7: Porovnanie kapacít pre kondicionacie cykly bez elektrolytu	35
Tabuľka 8: Porovnanie 2. a 14. kondicionacieho cyklu bez elektrolytu č. 2	38
Tabuľka 9: Porovnanie kapacít pre kondicionacie cykly bez elektrolytu č. 2.....	39

ÚVOD

Elektrická energia je v dnešnej dobe neodmysliteľnou súčasťou každodenného života. Do popredia sa dostávajú ekologicky prijateľné alternatívne zdroje energie. Prvá kapitola tejto bakalárskej práce sa venuje popisu a rozdeleniu elektrochemických zdrojov energie na primárne zdroje, sekundárne zdroje a palivové články. Vďaka ich relatívnej prenosnosti a ekologickému charakteru ich význam ako alternatívny zdroj energie prudko stúpa.

Druhá kapitola popisuje olovený akumulátor, históriu jeho vzniku, konštrukciu a jeho rozdelenie na rôzne typy. Na rozdiel od primárnych zdrojov energie má akumulátor tú výhodu, že je po vybití schopný sa znovu nabiť. Jeho životnosť je tak neporovnateľne vyššia, nie však nekonečná. Akumulátor podlieha rôznym degradačným mechanizmom, ktoré ju znižujú.

Už dlhé roky je olovený akumulátor využívaný ako pomocná jednotka pri štartovaní spaľovacích motorov u automobilov. S klesajúcimi svetovými zásobami ropy a zvýšenej pozornosti na alternatívne zdroje energie bývajú spaľovacie motory stále viac a viac nahradzované elektromotormi, kde akumulátor, ako zdroj elektrickej energie pre pohon zohráva čím ďalej, tým väčšiu úlohu. Tretia kapitola tejto práce teda pojednáva o miere využitia elektromotorov a akumulátorov v hybridných elektrických vozidlách.

Jednou z požiadaviek popri písaní bakalárskej práce bolo praktické zhotovenie experimentálnych elektród s nespojitým systémom rovnobežných rebier, ktoré budú následne podrobené meraniam pri rôznych režimoch prevádzky. Cieľom je simulovať chod akumulátora u hybridných elektrických vozidiel pri čiastočnom nabití a skúmať efekt prítlaku vyvodzovaného na elektródový systém. Predpokladom je, že pridaním správneho pomeru aditív do aktívnej zápornej hmoty a nastavením adekvátneho prítlaku zmiernime degradačné mechanizmy a zvýšime tak životnosť akumulátorov.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU

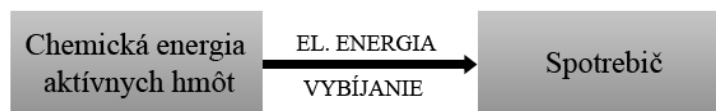
Sú to zariadenia, v ktorých dochádza k priamej premene chemickej energie na energiu elektrickú. Látky vstupujúce do chemickej reakcie majú iný obsah vnútornej energie ako reakčné produkty. Rozdielom je energia, ktorú reagujúca sústava prijíma alebo dodáva svojmu okoliu. Väčšina samovoľne prebiehajúcich chemických reakcií, teda aj vybíjanie elektrochemických zdrojov, prebieha tak, že látky vstupujúce do reakcie majú väčší obsah vnútornej energie ako reakčné produkty, takže rozdiel energie je dodávaný okoliu formou tepla, svetla, mechanické práce, elektrickej energie a pod. Elektrochemické zdroje prúdu sú usporiadané tak, aby väčšina uvoľnenej energie bola energia elektrická, a tak bola dosiahnutá čo najvyššia efektívnosť [1].

1.1 Elektrochemický článok

Základom všetkých elektrochemických zdrojov prúdu je elektrochemický (galvanický) článok, ktorý je tvorený dvojicou elektród a iónovo vodivým elektrolytom, táto sústava je umiestnená vo vhodnej nádobe. Elektrochemicky aktívny materiál elektród musí byť volený tak, aby na jednej z nich prebiehala oxidácia a na druhej redukcia. Elektróda, na ktorej prebieha oxidácia, sa nazýva anóda a elektróda, na ktorej prebieha redukcia, katóda. Elektródy bývajú oddelené poréznym separátorom, aby sa zabránilo priamemu kontaktu (skratu) elektrónovo vodivých častí elektród [1].

1.1.1 Primárne články

Majú iba schopnosť premeniť pri vybíjaní chemickú energiu na energiu elektrickú, ale schopnosť akumulovať energiu už nemajú. Často sú nazývané aj galvanické články [1].

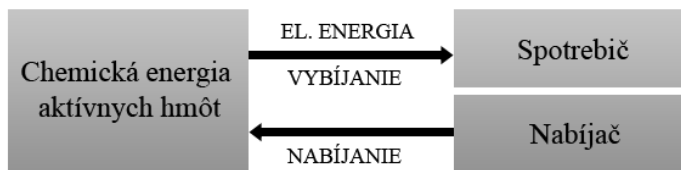


Obr. 1: Funkcia primárnych článkov [1]

1.1.2 Sekundárne články

Elektrické akumulátory sú chemické zdroje elektrickej energie, ktoré sú v priebehu nabíjania schopné prijímať elektrickú energiu z vonkajšieho zdroja a ukladať ju (akumulovať) vo svojich elektródach ako energiu chemickú (zmenou chemického zloženia elektrochemicky aktívnych zložiek elektród). Pri vybíjaní dodáva akumulátor elektrickú energiu do spotrebiča, pri tom sa mení chemické zloženie aktívnych zložiek elektród, chemická energia v nich akumulovaná sa mení na energiu elektrickú (viď Obr. 2).

Je dôležité si uvedomiť, že polarita článku sa nezmení, keď zmeníme smer prúdu (vybíjanie na nabíjanie). Pri tejto zmene dôjde k tomu, že na elektróde, kde prebiehala redukcia, bude prebiehať oxidácia a naopak. V elektrochémii nie je termín "katóda" (elektróda, na ktorej prebieha redukcia) a termín "anóda" (elektróda, na ktorej prebieha oxidácia) spojený s polaritou článku (plus a mínus pól), ale so smerom prechádzajúceho prúdu. Tieto termíny majú zmysel, len ak prechádza prúd. Preto sa používajú výrazy kladná elektróda a záporná elektróda [1].

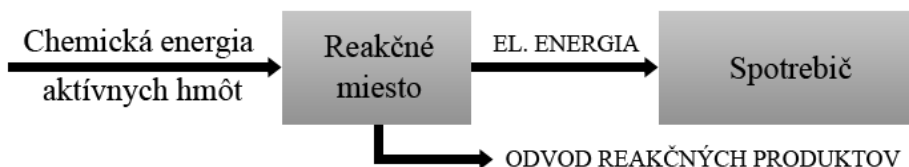


Obr. 2: Funkcia sekundárnych článkov [1]

1.1.3 Palivové články

Elektródy palivových článkov sú len prúdovým kolektorom a miestom, kde prebieha elektrochemická reakcia. Elektrochemicky aktívne látky (plynné, kvapalné alebo pevné) sú do elektród v priebehu tejto reakcie kontinuálne privádzané, produkty elektrochemickej prúdovornej reakcie sú zase z palivového článku odvádzané.

Na ďalšom obrázku (obr. 3) je uvedená schéma funkcie palivového článku. Veľmi rozšírený je palivový článok s plynými elektrochemicky aktívnymi látkami, ktorý ako vstupujúce materiály využíva plyný kyslík a vodík. Elektrická energia bude produkovaná za vzniku reakčného produktu - vody. V prípade metanolového palivového článku, ktorý pre elektrochemickú prúdovornú reakciu využíva kvapalný metylalkohol a plyný vzdušný kyslík, reakčnými produktmi budú oxid uhličitý a voda. Príkladom palivového článku s pevnou elektródou je zinkovzdušný palivový článok, u ktorého sa elektróda tvorená doskou kovového zinku môže po spotrebovaní mechanicky vymeniť, zatiaľ čo vzdušný kyslík je do článku kontinuálne privádzaný [1].



Obr. 3: Funkcia palivových článkov [1]

2 AKUMULÁTOR

2.1 História akumulátorov

Prvé zmienky o elektrických článkoch sú známe už z časov pred 2000 rokmi, avšak história akumulátorov sa datuje až od 17. a 18. storočia so začiatkami používania elektriny.

V roku 1773 taliansky lekár a fyzik Luigi Galvani skúmaním statickej elektriny pozoroval jemné sťahy svalov mŕtvych žiab pri zasiahnutí iskrou. Týmto javom, ktorý nazval "galvanizmus", položil základy elektrochemických zásobníkov energie, na ktoré neskôr nadviazal Alessandro Volta. Ten v roku 1800 vytvoril prvý funkčný akumulátor, tzv. Voltov stĺp. Pozostával zo striedavo navrstvených medených a zinkových doštičiek izolovaných handričkami napustenými v kyseline. Zistil tak, že niektoré kvapaliny sú schopné vytvárať elektrickú energiu pri chemických reakciách s určitými kovmi.

Všetky pokusy však mali za výsledok iba nedobývateľné primárne články. Prvý sekundárny článok schopný viacnásobnej premeny chemickej energie na elektrickú vytvoril až francúzsky fyzik Gaston Planté v roku 1859. Vodivé olovené doštičky ponorené do zriedenej kyseliny sírovej vytvorili dobývateľný akumulátor, ktorý používame dodnes [2].

2.2 Konštrukcia akumulátorov

2.2.1 Nádob a veko akumulátora

Nádoba akumulátora slúži ako ochranný obal a zároveň ako nádržka na elektrolyt. Pozostáva z niekoľko oddelených buniek, ktoré obsahujú jednotlivé články upevnené v dostatočnej vzdialenosti od dna nádoby ako prevencia pred prípadnými skratmi spôsobenými odpadnutým olovom z dosiek. Nádoba je vytvorená z tvrdej pryže, polypropylénu alebo iných plastických hmôt, na ktorej je pevne zatavené alebo prilepené veko. Na veku sú otvory na pólové nástavce pre pripojenie kladného a záporného vodiča, a ak nejde o bezobslužný akumulátor aj uzatvárateľné zátky jednotlivých článkov pre doplnenie destilovanej vody. U niektorých batérií sú veká vybavené aj poistnými pretlakovými ventilmi pri zvýšenej činnosti batérie. Väčšina dnes vyrábaných akumulátorov má vo veku taktiež integrované držadlo pre pohodlnejší prenos [3].

2.2.2 Články

Články sú paralelne spojené skupiny kladných a záporných elektród oddelených separátormi, umiestnené v jednotlivých bunkách akumulátora (viď Obr. 4). Akumulátor

obvykle pozostáva z viacerých takýchto článkov, ktoré sú elektricky prepojené do jedného celku. Jeden olovený článok poskytuje menovité napätie 2V. Šesť článkov teda stačí na vytvorenie 12V batérie [3].



Obr. 4: Stavba článku akumulátora [3]

2.2.3 Kladné elektródy

Elektródy sú dosky zo zliatiny olova s určitým množstvom antimónu (5-7%), vápnika a iných prvkov. Dosky pozostávajú z rovnobežných rebier tvoriacich mriežku umiestnených kolmo alebo uhlopriečne zabezpečujúc čo najnižšie mechanické pnutie a čo najväčšiu dotykovú plochu. Napriek priaznivým liacím vlastnostiam, relatívne nízkej cene, dobrej mechanickej pevnosti a životnosti sa trend výroby uberal k znižujúcemu podielu antimónu (2,4-1,8%), alebo nahradzovaniu vápnikom, čo malo za výsledok zníženie samovybíjania. Takéto elektródy sú však chýlostivejšie na prebíjanie a hlboké vybíjanie. Opatrebnie dosky vzniká pri opakovanej zmene kysličníku olovičitého na síran olovnatý a naopak, čo spôsobuje nepatrné roztáľovanie mriežky. Zhoršuje sa spojenie aktívnej hmoty s mriežkou a dochádza k zmenšeniu mechanickej pevnosti aktívnej hmoty, jej uvoľňovaniu a klesaniu ku dnu nádoby. Olovená mriežka sa obnažuje a dochádza k chemickým reakciám medzi mriežkou a aktívnou hmotou. Olovo mriežky sa mení na síran olovnatý, ktorý má podstatne menšiu mechanickú pevnosť a mriežka sa postupne rozpadá [3].

2.2.4 Záporné elektródy

Rovnako ako kladné sú aj záporne elektródy odlievajú zo zliatin olova. Vyformované dosky akumulátora majú tmavosivú farbu. Behom prevádzky sa opotrebovávajú menej ako kladné elektródy, preto je ich životnosť vyššia. Záporné dosky z hubovitého olova behom činnosti strácajú pórovitosť a kvôli tzv. zaolovnateniu klesá podiel chemických reakcií [3].

2.2.5 Separátor

Separátory mechanicky oddeľujú v článkoch kladné elektródy od záporných. V súčasnej dobe sa používajú plošné separátory pokrývajúce celú plochu medzi elektródami. Podmienkou separátorov je čo najmenší elektrický odpor v elektrolyte, umožňovanie maximálnemu prechodu iónov SO_4 a zároveň zabraňovanie prechodu kovových iónov z elektród jednej polarita na elektródu polarita druhej. Z hľadiska použitých materiálov ich delíme na papierové, mikroporézne a skelnovláknenné separátory.

Papierové separátory - zhotovené z dlhovlákennej celulózy impregnovanej fenol formaldehydovou pryskyricou. Majú nízky odpor a pri veľkosti pórov 20-30 μm umožňujú dobrú priechodnosť iónov SO_4 . Životnosť je porovnateľná so životnosťou klasických štartovacích akumulátorov.

Mikroporézne separátory - zhotovené z PVC, pryže alebo vysokomolekulárneho polyetylénu o šírkach od 1 do 0,1mm, s veľkosťou pórov 5-0,03 μm . Ich životnosť presahuje životnosť akumulátorov.

Skelnovláknenné separátory - v ťažko prevádzkových batériách dopĺňajú mikroporézne separátory, pri kladných elektródach priaznivo ovplyvňujú životnosť akumulátorov [4].

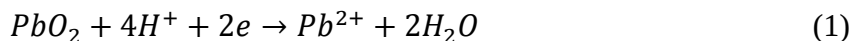
2.2.6 Elektrolyt

Elektrolyt je látka schopná vytvárať kladné a záporné ióny, umožniť vedenie prúdu a podieľať sa na chemických reakciách v článku. V olovených akumulátoroch je ako elektrolyt používaná kyselina sírová riedená destilovanou vodou. V nabitom stave obsahuje roztok 28-40% kyseliny sírovej. Pri zmenšení objemu elektrolytu počas jeho prevádzky dopĺňujeme iba destilovanú vodu. Pri väčšej koncentrácii kyseliny sírovej sa zlepšia merné parametre a zníži sa nebezpečenstvo zamrznutia elektrolytu na konci vybíjania pri nízkych teplotách. Nadmerné zvýšenie koncentrácie má však za následok zvýšenie pasivity elektród, samovybíjanie a sulfatáciu, čo markantne znižuje životnosť akumulátora v cykloch. Plne nabitý elektrolyt nemrzne ani pri teplotách -40°C , vybitý naopak môže zamrznúť už pri teplotách tesne pod bodom mrazu [7].

2.3 Princíp činnosti oloveného akumulátora

Olovený akumulátor je v dnešnej dobe najpoužívaným sekundárnym zdrojom. Funguje na princípe premeny chemickej energie na energiu elektrickú a naopak prostredníctvom dvoch elektród opačnej polarita umiestnených v roztoku kyseliny sírovej s destilovanou vodou. Kladná doska je hnedej farby a aktívnu hmotu tvorí oxid olovičitý. Záporná doska je sivá a je vyplnená hubovitým olovom.

Na pozitívnej elektróde prebieha reakcia vybíjania: (nabíjanie má opačný smer)

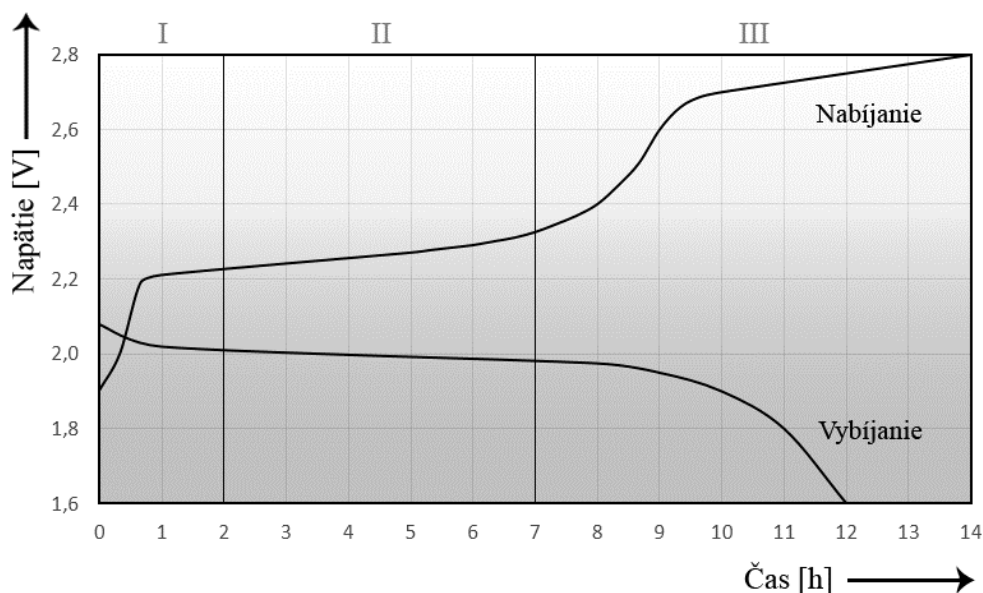
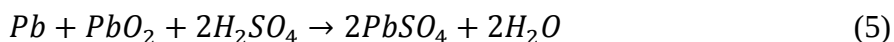


Vznikajúce ióny Pb^{2+} sa zlučujú s iónmi kyseliny sírovej na síran olovnatý $PbSO_4$, ktorý je nerozpustný a zaujíma preto miesto PbO_2 .

Na negatívnej elektróde prebieha reakcia vybíjania: (nabíjanie má opačný smer)



Celková reakcia vybíjania: (nabíjanie má opačný smer)



Obr. 5: Vybíjacia a nabíjacia krivka oloveného akumulátora [7]

Pri nabíjaní sa tvorí kyselina sírová (H_2SO_4) a elektrolyt hustne. Napät'ová krivka prechádza troma pásmami (viď Obr. 5). V prvom pásme sa v súvislosti s tvorbou kyseliny v póroch olovených dosiek prudko zvyšuje napätie. Ide o oblasť medzi 1,75 až 2,2V. Hustota elektrolytu stúpa z hodnoty $0,95g/cm^3$ na $1,15g/cm^3$. Druhé pásmo je charakterizované miernym rovnomerným stúpaním napätia ohraničeným hodnotami 2,2 až 2,45V kvôli premene síranu. Hustota elektrolytu dosiahne $1,25g/cm^3$. V prípade zväčšenia nabíjacieho napätia článku na 2,45V sa začne okrem síranu rozkladať aj voda na vodík na zápornej a kyslík na kladnej elektróde a akumulátor začne "vrieť". Ak prebíjanie trvá dlhšiu dobu a všetok síran sa rozloží, napätie článku sa zvýši na 2,7 až 2,8V a prebytočne privádzaná

energia sa spotrebováva len na rozklad vody. Akumulátor stále viac intenzívne vrie, bez toho aby sa napätie zvyšovalo. Kvôli dlhému prebývaniu bude pri následnom vybíjaní klesať napätie omnoho rýchlejšie z dôvodu nedostatočnej difúzie kyseliny sírovej z okolia kladných dosiek. Veľký význam pre funkciu elektród má hubovitá štruktúra umožňujúca prienik H_2SO_4 do objemu elektród. Behom vybíjania pórovitosť elektród značne klesá, pretože merný objem síranu olovnatého je väčší ako merný objem olova a oxidu olovičitého. Objem elektrolytu sa zmenšuje zhruba o 1ml na každú ampérhodinu. Vybítý článok má hodnotu 1,75V, no pri hlbokom vybití a predovšetkým veľmi nízkych teplotách môže siahť až k hodnote 1,0V.

Vnútny odpor oloveného akumulátora je veľmi malý, rádovo $0,001\Omega$. Pri nabíjaní koncentrácia elektrolytu stúpa a vnútorný odpor klesá. Pri vybíjaní klesá koncentrácia kyseliny sírovej, pretože sa v nej tvorí voda a odpor sa zase zväčšuje. Nabitie akumulátora a jeho vnútorný odpor je teda môže kontrolovať pomocou hustoty a teploty kyseliny.

Na 1 Ah je potreba asi 36 gramov aktívnej hmoty elektródy. Kapacita akumulátora je priamoúmerná ploche elektród, konkrétne množstvu účinnej hmoty zúčastňujúcej sa na vratných chemických premenách. Nakoľko kapacita akumulátora závisí aj na veľkosti vybíjacieho prúdu, udáva každý výrobca zaručenú minimálnu kapacitu akumulátora pri určitom prúde, čo väčšinou býva prúd veľkosti 1/10 kapacity akumulátora v ampéroch po dobu 10 hodín [5] [7].

2.4 Delenie akumulátorov podľa použitia

Štartovacie akumulátory

Nazývané aj akumulátory SLI (starting, lighting, ignition) sa používajú predovšetkým v automobiloch na štartovanie spaľovacích motorov. Sú schopné krátkodobo dodať veľké množstvo elektrickej energie, preto ich je možné použiť na niekoľko tisíc štartovaní. Ich nevýhodou je neschopnosť napájania spotrebičov na dlhšiu dobu kvôli citlivosti na hlboké vybitie a tým spôsobenému trvalému poškodeniu akumulátora. Životnosť je 3 až 5 rokov [6].

Trakčné akumulátory

Nazývané aj cyklické akumulátory sú konštruované, aby vydržali dodávať elektrickú energiu spotrebičom dlhšiu dobu. Každé nabitie a vybitie predstavuje jeden cyklus, pričom celková životnosť je približne 1500 cyklov. Na rozdiel od štartovacích akumulátorov sa môžu vybiť až z 80% bez toho, aby došlo k poškodeniu. Veľké využitie majú v elektromobiloch a iných elektrických vozidlách. Doba prevádzky je 4 - 6 rokov [6].

Staničné akumulátory

Staničné batérie sú trvalo dobíjané a zaisťujú neprerušené napájanie elektrickou energiou v prípade výpadku napätia rozvodnej siete. Behom svojej životnosti prejdú len malým počtom cyklov. Ich životnosť sa pohybuje okolo 20 rokov [8].

2.5 Typy akumulátorov

Konvenčné akumulátory

Štandardný olovený akumulátor, ktorého elektródy sú ponorené v kyseline sírovej. Na veku sa nachádzajú krytky na otvory, cez ktoré sa do článkov dolieva destilovaná voda kvôli poklesu elektrolytu počas prevádzky. Obvykle trpia niektorým z degradačných mechanizmov [8].

VRLA akumulátory

Tendencie vo vývoji akumulátorov viedli k vzniku bezúdržbového ventilom riadeného oloveného akumulátora VRLA. Jedná sa o systém, v ktorom nedochádza k poklesu elektrolytu a nutnosti dolievať destilovanú vodu z dôvodu úniku kyslíku do atmosféry počas prevádzky. Kyslík vznikajúci pri prebiehaní kladnej elektródy v rámci vnútorného kyslíkového cyklu a vodík vyvíjaný na zápornej elektróde a pri korózii kladnej mriežky sa rekombinujú na vodu. Pretlakový ventil zabráňuje vzniku vysokého tlaku v batérii pri produkcii vodíka. Existujú dve alternatívy transportu plynu vo VRLA článkoch. Prvá možnosť je transformácia elektrolytu do formy nepohyblivého gélu, druhá využíva štandardný elektrolyt nasiaknutý v separátore zo skelných mikrovlákién AGM. Plyny prechádzajú buď prasklinami v géloch alebo kanálikmi nezaplavenými elektrolytom v AGM. Na rozdiel od konvenčných akumulátorov, ktoré často zlyhávajú kvôli korózii mriežky kladnej elektródy alebo opadávaníu kladnej aktívnej hmoty, VRLA akumulátory podliehajú degradačným mechanizmom spojenými s nabíjaním [8].

Hermetické akumulátory

Hermetické batérie obsahujú články, ktoré neuvolňujú ani plyn ani kvapalinu, v prípade, že je prevádzkovaný v medziach nabíjajúcich a teplotných podmienok stanovených výrobcom. Článok môže byť vybavený bezpečnostným prvkom, ktorý chráni pred nebezpečným vnútorným tlakom. Článok nevyžaduje dopĺňovanie elektrolytu a je konštruovaný pre prevádzku po celú dobu životnosti v pôvodnom uzavretom plynotesnom stave [1].

2.6 Degradáčné mechanizmy v akumulátoroch

2.6.1 Samovybíjanie

Obe elektródy oloveného akumulátora sú termodynamicky nestále a môže reagovať s vodným roztokom pričom uvoľňujú vodík na zápornej a kyslík na kladnej elektróde. Okrem toho môže oxid olovičitý reagovať chemicky s olovenou mriežkou. Samovybíjanie je však behom skladovania čerstvo vyrobeného nabitého akumulátora prakticky zanedbateľné a činí 2 až 3 % straty kapacity za mesiac.

Samovybíjanie rastie s rastúcou koncentráciou H_2SO_4 a s rastúcou teplotou. Rýchlo stúpa s cyklovaním akumulátora. Je to spôsobené rozpúšťaním antimónu pri korózii mriežky kladnej elektródy. Antimón sa vylučuje na aktívnej hmote zápornej elektródy, uľahčuje vývin vodíka a podporuje tak koróziu olova. V praxi sa samovybíjaním akumulátora s mriežkami, ktoré obsahujú veľké množstvo antimónu, stráca až 30% kapacity za mesiac. Okrem toho ku koncu nabíjania sa zvyšuje vývin vodíka, t.j. kapacita akumulátora klesá. Samovybíjanie taktiež podporujú i početné látky v elektrolyte, napr. stopy solí železa [7].

2.6.2 Skraty

Pri prevádzke oloveného akumulátora sa môžu vytvárať olovené mostíky medzi elektródami, ktoré spôsobujú skraty a tým taktiež samovybíjanie. Príčinami skratov môžu byť i opadané častice oxidu olovičitého, ktoré sa dostanú k zápornej elektróde, nakopenie vysokej vrstvy kalu, deformácia elektród a iné javy [7].

2.6.3 Sulfatácia

Ak je olovený akumulátor skladovaný vo vybitom stave, alebo je systematicky nedostatočne nabíjaný, dôjde k veľmi nežiadúcemu procesu, k tzv. sulfatácii elektród (predovšetkým záporných). Sulfatácia spočíva v postupnej premene jemne zrnitého síranu olovnateho na tvrdú vrstvu hrubozrnného síranu. Akumulátor so sulfatovanými elektródami sa veľmi obtiažne nabíja, pretože nabíjacím prúdom sa skôr vyvíja vodík na zápornej elektróde než redukuje síran olovnatý.

Sulfatácii sa dá zabrániť pravidelným dobíjaním akumulátora. Kapacita akumulátora so sulfatovanými elektródami sa obnoví naplnením zriedenou kyselinou sírovou (v ktorej je rozpustnosť síranu olovnateho väčšia), alebo dokonca destilovanou vodou a nabíjaním akumulátora malými prúdmi. Vznikajúca kyselina sa pravidelne vymieňa za zriedenejšiu alebo za vodu [7].

2.6.4 Predčasné straty kapacity

PCL-1 efekt

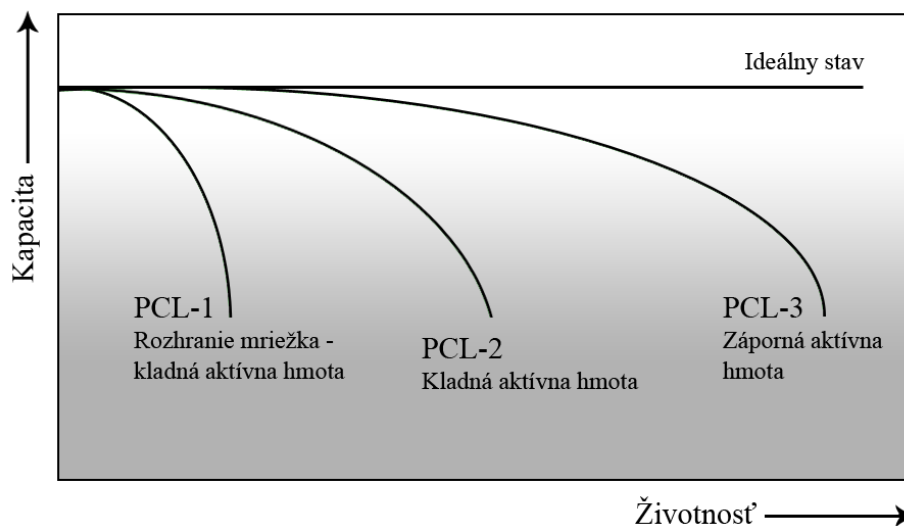
Je spôsobený vytvorením pasivačnej vrstvy na rozhraní mriežky a kladnej aktívnej hmoty. Nové zliatiny Pb-Ca-Sn vo väčšine prípadov tento problém prekonali.

PCL-2 efekt

Tento degradačný mechanizmus je zapríčinený kladnou aktívnou hmotou, kde dochádza k izolácii pôvodne vzájomne spojených čiastočiek PbO_2 , ktoré následne nevratne sulfatujú, neschopné spätného nabitia. Chemické prísady ako H_3PO_4 majú prospešný účinok, ale najväčšie zlepšenie prišlo po aplikácii vyššej kompresie dosiek a použití separátora s nižšou pružnosťou.

PCL-3 efekt

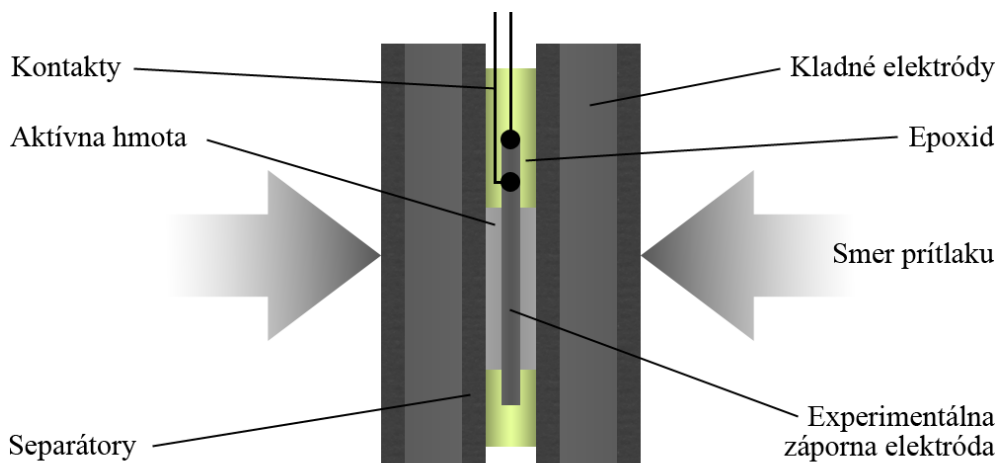
Je spojený s nedostatočným nabíjaním zápornej elektródy. Považuje sa za hlavnú príčinu zlyhania VRLA batérií a to predovšetkým batérií v HEV a pre systémy vzdialenej dodávky energie, kde batéria strávi väčšinu času v stave čiastočného nabitia PSOC, často približne v 50% nabitia. Nastáva, keď je kyslíkový cyklus behom nabíjania tak významný, že celý prebiehajúci prúd je z veľkej časti prevedený na teplo. To je často sprevádzané zvýšenou sulfatáciou spodných oblastí záporných elektród, zrejme kvôli extrémnej depolarizácii a sulfatácii spôsobí napäťový gradient, ktorý zhoršuje nabíjanie [8].



Obr. 6: Grafická závislosť kapacity na životnosti akumulátora [8]

2.7 Efekt prítlaku

V PSoC režime prevádzky dochádza k zmenám objemu kladnej aktívnej hmoty (pri vybíjaní expanduje) a k jej degradácii. Preto môže nastať prerušenie vodivých kontaktov v aktívnej hmote, a tým aj spôsobiť nefunkčnosť aktívnej hmoty. Pri adekvátne zvolenom prítlaku môžeme tento jav účinne potlačiť.



Obr. 7: Experimentálna elektróda so znázorneným aplikovaným prítlakom [9]

Pri nedostatočnom prítlaku nezabráňime zmenám objemu aktívnej hmoty. Použitím príliš vysokého tlaku zase môže dôjsť k mechanickému poškodeniu článku (obal článku, elektródy, separátory, štruktúru zápornej elektródy). Pri pôsobení nadmerného prítlaku rastie nebezpečenstvo vzniku skratov medzi elektródami a korózie mriežky kladnej elektródy. Aplikovaný prítlak má tiež vplyv na intenzitu kyslíkového cyklu, pretože skracuje vzdialenosť medzi elektródami, mení veľkosť a množstvo voľných pórov v separátore, rovnako ako poréznosť zápornej aktívnej hmoty. Pri použití AGM separátorov musíme brať do úvahy ich stlačiteľnosť a ich absorpciu prítlaku [9] [10].

3 HYBRIDNÉ ELEKTRICKÉ VOZIDLÁ

3.1 Definícia HEV

Hybridné elektrické vozidla využívajú dva typy pohonov, a to pohon pomocou elektrickej energie a pohon pomocou palív. Pri elektrickom pohone bude ako úložisko energie slúžiť autobatéria (niekedy doplnená o ultrakapacitory) a pohyb je realizovaný pomocou trakčného elektromotora. Palivo naopak znamená, že je potrebná palivová nádrž a na výrobu mechanickej energie sa použije spaľovací motor. Takéto vozidlo bude obsahovať aj spaľovací motor aj elektromotor. Zároveň je možné použiť palivový článok na konverziu paliva na elektrickú energiu. V takomto prípade bude zasa trakcia vykonávaná iba elektromotorom. V obidvoch týchto prípadoch sa ako palivo môže použiť benzín (zážihové motory), nafta (vznetové motory), metanol, stlačený prírodný plyn, vodík alebo iné alternatívne palivá. Podľa toho ako je riešené hnacie ústrojenstvo, rozlišujeme:

- sériové HEV
- paralelné HEV
- kombinované HEV

V závislosti na podiele dodávanej energie medzi spaľovacím motorom a elektromotorom delíme hybridné elektrické vozidla na:

- mild/micro hybrid
- power assist hybrid
- full hybrid
- plug-in hybrid

Elektromotory sú základnou pohonnou jednotkou u vozidiel typu HEV. Trakčný elektrický motor poháňa kolesá vozidla. Na rozdiel od tradičných vozidiel, kde sa motor musí rozbehnúť aby poskytol potrebný krútiaci moment, elektromotor je schopný dodávať plný krútiaci moment už pri nízkych rýchlostiach. Elektromotory sú známe svojou nízkou hlučnosťou a vysokou účinnosťou. Okrem toho charakteristiky HEV zahŕňajú výbornú rozbehovú akceleráciu, dobrú ovládateľnosť, nízku chybovosť a flexibilitu v prípade kolísania napätia. Hlavnou výhodou elektromotorov je možnosť funkcie ako generátor. Vo všetkých HEV systémoch sa energia brzdenia, na rozdiel od tradičných automobilov, kde sa spotrebuje na teplo, môže využiť na dobíjanie akumulátora.

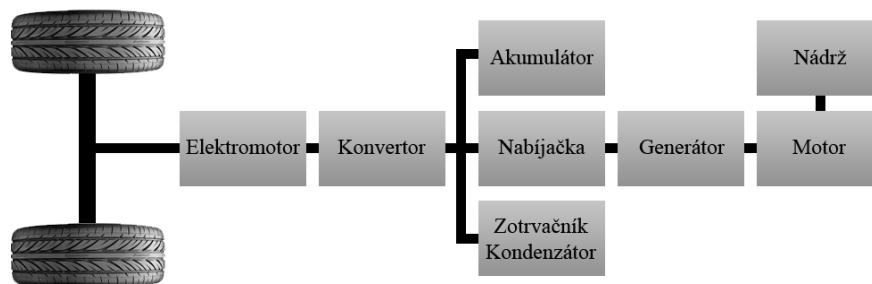
Doplňky ako posilňovač riadenia a klimatizácia sú namiesto spaľovacieho motora taktiež poháňané elektromotorom. To umožňuje zvýšenie efektivity a príslušenstvo je možné spustiť na konštantnej rýchlosti bez ohľadu na to, ako rýchlo beží spaľovací motor. Predovšetkým v diaľkových kamiónoch elektrický posilňovač riadenia ušetrí výrazne množstvo energie [11].

3.2 Typy hybridných elektrických vozidiel

3.2.1 Sériový hybrid

V sériových hybridných systémoch, spaľovací motor namiesto nápravy poháňa elektrický generátor (zvyčajne trojfázový alternátor a usmerňovač). Generátor slúži na dobíjanie akumulátora a zároveň napája elektromotor, ktorý je jediným prostriedkom poskytujúcim pohon na kolesá. V prípade potreby väčšieho množstva výkonu, elektromotor odoberá elektrickú energiu ako z batérií, tak aj z generátora. Spaľovací motor môže byť nahradený aj palivovým článkom. Sériová konfigurácia je využívaná dlhšiu dobu (u naftovo-elektrických lokomotív, hydraulických mašinách, zdvíhačoch). Keďže sú elektromotory účinné v širokom rozsahu rýchlostí, nie je potrebná komplexná prevodovka (viď Obr. 8).

Sériové hybridy môžu byť doplnené o ultrakapacity, ktoré zlepšujú účinnosť tým, že minimalizujú straty v batérii. Maximálnu energiu poskytujú pri akcelerácii a odoberajú regeneratívnu energiu počas brzdenia. Plne nabité kondenzátory pri nízkych rýchlostiach sa takmer úplne vybijú pri rýchlostiach maximálnych. Podiel cyklov sa znižuje, čo pozitívne ovplyvňuje stresový faktor akumulátora.



Obr. 8: Hybrid využívajúci sériový pohon [11]

Výhody

- Nepotrebné mechanické väzby medzi motorom a kolesami. Motor a generátor môžu byť umiestnené kdekoľvek
- Žiadne konvenčné prevodové elementy. Samostatné motory môžu byť jednoducho implementované
- Spaľovací motor pracuje len v úzkom rozsahu otáčok
- Relatívne najúčinnnejšie pri "stop-and-go" mestskej premávke

Nevýhody

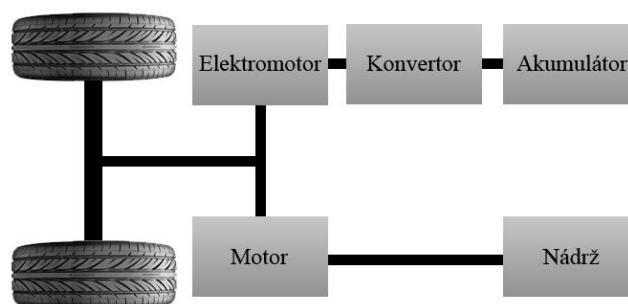
- Váha, rozmery a cena hnacej sústavy
- Neefektívne na dlhšie vzdialenosti

Príklady: Renault Kangoo, Fisker Karma

Niektoré návrhy vozidiel majú samostatné elektrické motory pre každé koleso. Nevýhodou integrácie motorov ku kolesám je zvýšenie neodpruženej hmotnosti vozidla a tým zhoršenie jazdných vlastností. Výhodou je zjednodušenie riadenia trakcie, pohon všetkých kolies a možnosť použitia nízko podlažných vozidiel, napríklad v autobusoch. Taktiež niektoré armádne vozidlá využívajú individuálne motory na pohon všetkých kolies 8x8 [11].

3.2.2 Paralelný hybrid

Paralelné hybridné systémy využívajú spaľovací a elektrický motor paralelné napojený na mechanickú prevodovku. Väčšina dizajnov kombinuje veľký elektrický generátor a elektromotor do jednej jednotky často umiestňovanej medzi spaľovací motor a prevodovku, čo nahrádza konvenčný štartér a alternátor. Akumulátor sa nabíja počas brzdenia a keď je energia spaľovacieho motora vyššia ako výkon potrebný na pohon. Kvôli prítomnosti fixnej mechanickej väzby medzi kolesami a motorom, batériu nemožno nabiť, ak sa auto nepohybuje. Vozidlo využíva na pohyb iba elektrický pohon, spaľovací motor je odpojený (viď Obr. 9) [11].



Obr. 9: Hybrid využívajúci paralelný pohon [11]

Výhody

- Účinnosť je vyššia pri jazde na dlhšie vzdialenosti
- Možnosť prepínania medzi spaľovacím a elektrickým motorom
- Elektromotor môže byť menej výkonný ako spaľovací motor

Nevýhody

- Komplikovaný systém
- Spaľovací motor nepracuje v úzkom alebo konštantnom rozsahu otáčok, efektívnosť klesá
- Batéria nemôže byť nabitá, ak je vozidlo v pohybe

Priklad: Honda Civic, Honda Accord, Honda Insight, BMW 7Series ActiveHybrid

3.2.3 Kombinovaný hybrid

Kombinované hybridné systémy majú vlastnosti ako sériových tak aj paralelných hybridov. K náprave je napojený spaľovací motor spolu s elektromotorom, čo za cenu istej zložitosti systému viedlo k možnosti využívania mechanickej energie, elektrickej energie, alebo oboch naraz. Elektromotor je vďaka maximálnemu krútiacemu momentu pri malých rýchlostiach výborný doplnok pre spaľovacie motory, ktoré v nízkych otáčkach trpia jeho nedostatkom. Vo vyšších rýchlostiach zase hlavnú úlohu zohráva spaľovací motor (viď Obr. 10) [11].

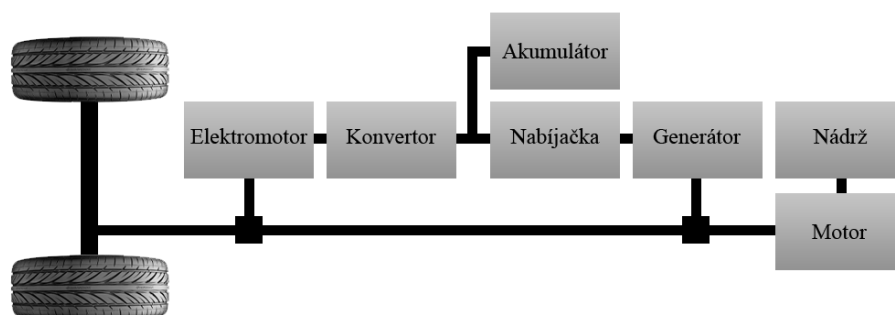
Výhody

- Flexibilita pri výbere typu pohonu
- Oddelenie energie dodávanej motorom a energie požadovanej vodičom umožňuje použitie menšieho, ľahšieho a účinnejšieho dizajnu spaľovacieho motora.

Nevýhody

- Veľmi komplikovaný systém, omnoho drahší ako paralelný hybrid
- Účinnosť hnacej sústavy závisí od pomeru využitia elektromotora

Príklady: Toyota Prius, Toyota Auris, Lexus CT200h, Lexus RX400h



Obr. 10: Hybrid využívajúci kombinovaný pohon [11]

3.3 Delenie podľa stupňa hybridizácie

3.3.1 Micro hybrid

Micro hybridy sú v podstate konvenčné vozidla s nadrozmerným štartérom umožňujúcim vypnúť motor pri dojazde, brzdení alebo zastavení a následne ho rýchlo a čisto reštartovať. Pri reštarte je elektromotor pred vstrekom paliva použitý na roztočenie motora na prevádzkové otáčky. Mnohí túto skupinu nepovažujú za HEV, nakoľko je vybavený iba systémom start/stop, bez elektromotora a ekonomických a emisných úspor.

Príklady: Citroën C2, C3

3.3.2 Medium hybrid

Nazývaný aj "motor assist hybrid" využíva na pohon spaľovací motor paralelne pripojený k náprave spolu s elektromotorom, ktorý slúži ako pomocný prvok pri štarte a pri zvýšení otáčok. Režim EV je možný po obmedzenú dobu. Pri porovnaní s full hybridmi, menšie množstvo elektrickej energie je potrebné, vďaka čomu môžu byť zmenšené rozmery batérií. Elektromotor sa zároveň správa ako generátor elektrickej energie pri brzdení.

Príklady: Honda Civic, Honda Insight, Mazda Demio, Chevrolet Malibu

3.3.3 Full hybrid

Hybridné elektrické vozidlo disponujúce systémom full hybrid môže na pohon využívať spaľovací motor, elektromotor alebo kombináciu oboch. Preto je pri čisto elektrickom pohone potrebné veľké množstvo vysokokapacitných akumulátorov.

Príklady: Toyota Prius (vid' Obr. 11), Toyota Auris, Toyota Camry, Ford Escape Hybrid, Ford Fusion Hybrid, Lincoln MKZ, Ford C-Max, Kia Optima, Mercury Milan,



Obr. 11: Full hybrid Toyota Prius tretej generácie [13]

3.3.4 Plug-in hybrid

Plug-in hybridné elektrické vozidlo je full hybrid schopný prevádzky len pomocou elektrickej energie. Nutnosťou sú veľké akumulátory a možnosť nabíjať priamo z elektrickej siete. Ich hlavnou výhodou je úplná nezávislosť na palivách počas každodenného chodu. U sériových plug-in hybridoch spaľovací motor napojený na generátor slúži len ako zdroj elektrickej energie v prípade jazdy na dlhšie vzdialenosti. Taktiež je výhodou celková cena vlastníctva kvôli nízkym výdajom na servis a zlepšovaniu vlastností akumulátorov [11] [12].

Príklady: Chevrolet Volt, Opel Ampera, Fisker Karma, Ford C-Max Energi

4 POPIS EXPERIMENTU A MERANIA

4.1 Zhotovovanie experimentálnych elektród

Experimentálne elektródy boli vyrobené v laboratóriu na fakulte elektroniky a komunikačných technológií na VUT v Brne. Zo stredu mriežky elektródy bolo nastrihaných 10 olovených rebier dĺžky približne 5 cm, pričom osem z nich slúži na neskoršie meranie vnútorného odporu. Rebrá sa umiestnili paralelne vedľa seba s konštantným odstupom a zafixovali na stred formy pre následne zaliatie do epoxidu. Ostávajúce dve rebrá boli umiestnené po bokoch, a keďže boli porovnateľne hrubšie, poslúžili ako výstuž na spevnenie elektród. Na trvalé zafixovanie rebier sa použilo 65g epoxidu s 4,1g tvrdidla. Vymiešaná zľúčenina sa naliala do formy a vytvrdzovala po dobu 24 hodín.

Zároveň bolo pripravených 18 farebných káblov ktoré sa napájali na meracie elektródy podľa obrázka. Na hrubšie elektródy boli pripojené žltý a zelený káblik. Ostatných 16 káblov sa pomocou farebných drôtikov rozdelilo do štyroch skupín a následne naspájalo po dvoch na meracie elektródy vo vzdialenosti 1cm. Naspájané elektródy ďalej pokračovali na sekundárne zaliatie epoxidovou pryskyricou (viď Obr. 12).

Medzi epoxidmi sa musela dodržať vzdialenosť 2cm, kde bola následne aplikovaná záporná aktívna hmota (viď Obr. 13). Jej zloženie zobrazuje tabuľka Tab. 1. Na meranie prítlaku sa použije 6 vyrobených záporných experimentálnych elektród a 12 kladných klasických priemyslovo vyrábaných napastovaných elektród vystrihnutých z štartovacích, trakčných alebo staničných akumulátorov.

Tabuľka 1: Podiel zložiek v zápornej aktívnej hmote B15

Zložky pasty	Podiel [%]	Podiel [g]	Podiel pre 6ks [g]
olovený prach	81,348	40,674	244,043
demineralizovaná voda	8,867	4,433	26,600
kyselina sírová	4,881	2,441	14,643
borosilikát	0,204	0,102	0,611
vanisperzia	0,082	0,041	0,245
expandér zmes STB 20,4	1,659	0,830	4,978
aditíva	2,960	1,480	8,880
Suma	100,000	50,000	300,000

Ako predpoklad na zníženie straty kapacity elektród boli do zápornej aktívnej hmoty pridané aditíva - 0,78% uhlíka CR 2996 (0,39g); 1,4% skelného vlákna (0,70g) a 0.78% TiO₂ (0,39g). Ako expandér bola použitá zmes STB 20,4, ktorej zložky zobrazuje Tab. 2.

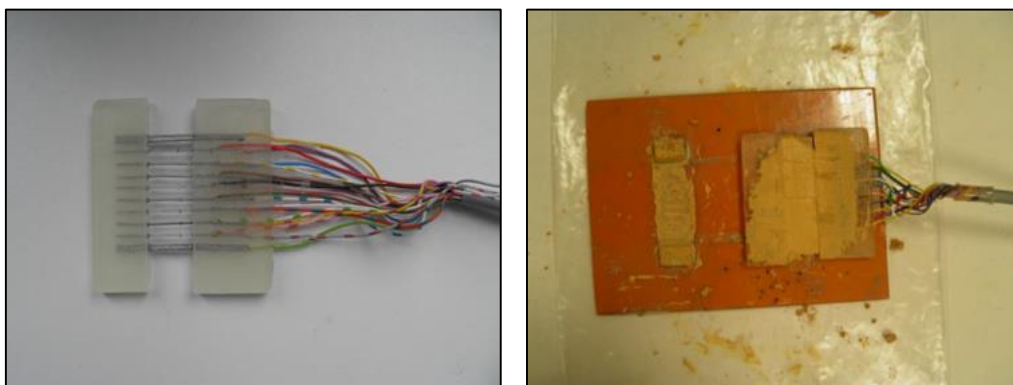
Tabuľka 2: Podiel zložiek v expandéry STB 20,4

Zložky expandéru	Podiel [%]	Podiel [g]	Podiel pre 6ks [g]
indulina AT	5,882	0,049	0,293
síran bárnatý	73,529	0,61	3,66
sadza	8,824	0,073	0,439
drevená múčka	5,882	0,049	0,293
akrylová striž	5,882	0,049	0,293
Suma	100	0,83	4,978

Napastované záporné elektródy sa vložili do pece v sklenenej nádobe, kde aktívna hmota zrela pri teplote 40°C a 100% vlhkosti po dobu štyroch dní.



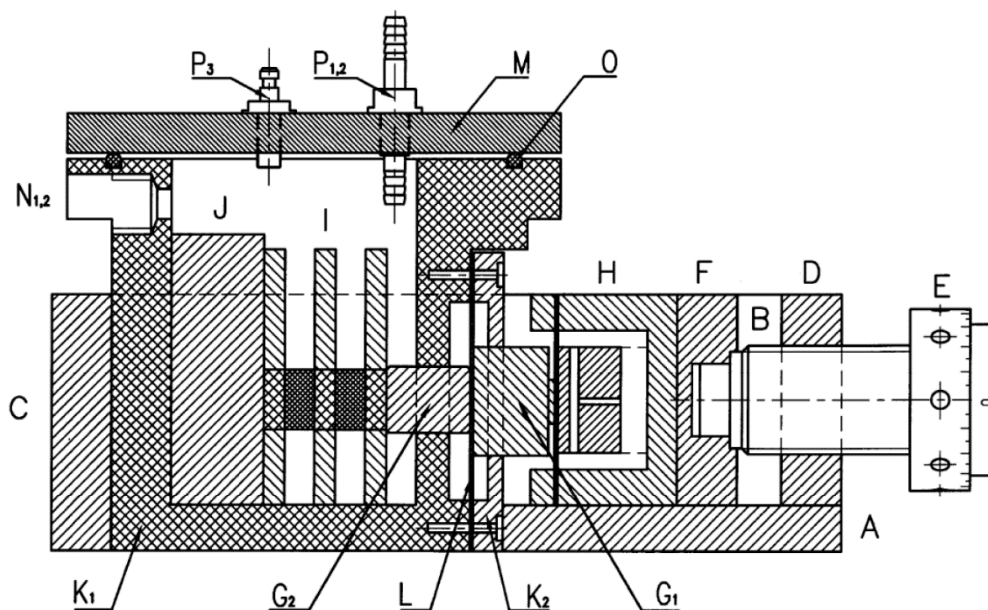
Obr. 12: Prípravok na vytvrdzovanie a zaliata elektróda s naspájanými vodičmi [14]



Obr. 13: Elektróda po dvojitém zaliatí epoxidom a napastovaná elektróda [14]

4.2 Prípravok na nastavenie prítlaku

Na meranie efektu prítlaku na sa využíva špeciálny prípravok, na ktorom pomocou tlakovej skrutky aplikujeme definovaný prítlak na elektródový systém. Presnosť nastaveného prítlaku je zisťovaná pomocou štyroch tenzometrických senzorov zapojených do Wheatstoneovho mostíka. Zmeny odporov tenzometrických senzorov spôsobené elasticou deformáciou ich membrán sú vyhodnotené ako veľkosti prítlaku. Okamžité hodnoty napätia, prúdu, veľkosti potenciálov, prítlaku a iných veličín sú zaznamenávané do tabuľkového editora pomocou automatizovaného meracieho pracoviska. [15]



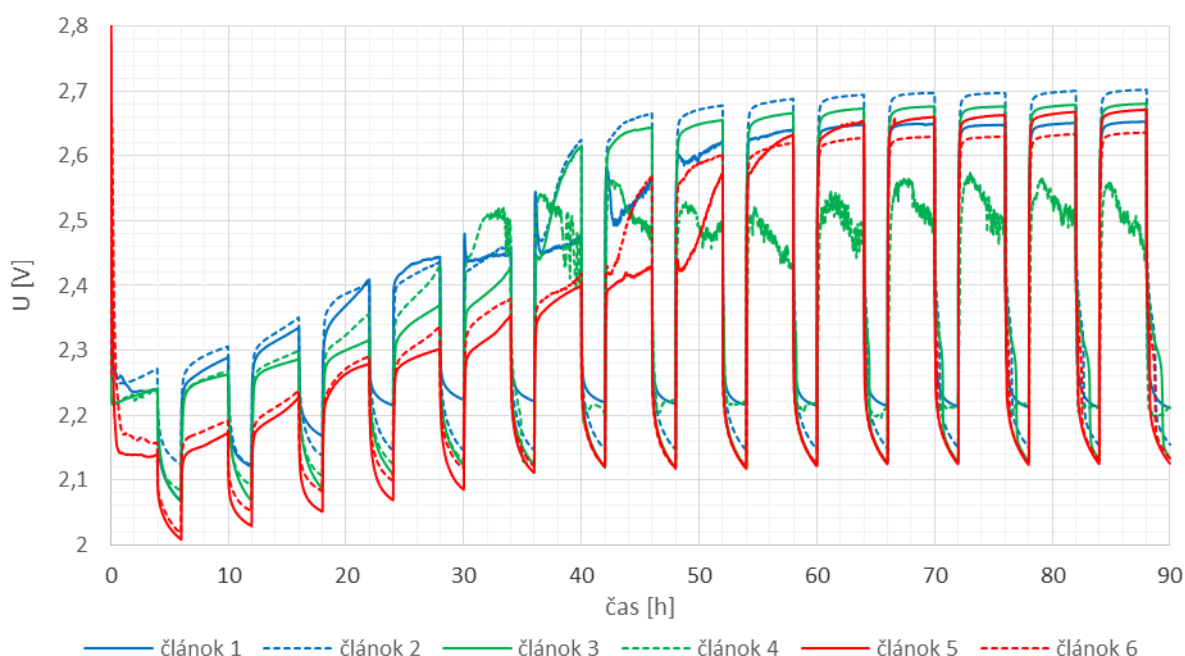
Obr. 14: Prípravok vyvinutý na meranie prítlaku [15]

A	Základná doska	J	Distančná vložka
B	Bočná vzpera	K ₁	PPE článková nádoba
C	Pevná zadná stena	K ₂	Separačná doska
D	Pevná čelná stena so závitom	L	Pryžová membrána
E	Tlaková skrutka	M	PMMA veko
F	Pohyblivá doska	N _{1,2}	Priečodky vodičov
G _{1,2}	Elementy prenášajúce tlak	O	Pryžový O-krúžok
H	Tlakový senzor	P _{1,2}	Priečodky pre elektrolyt
I	Elektródový systém	P ₃	Priečodka pre pripojenie senzora tlaku plynov

4.3 Formovanie elektród

Hotové záporne elektródy boli spolu s priemyselnými kladnými elektródami a separátormi vložené do prípravkov a zaliate elektrolytom, kyselinou sírovou o koncentracii $1,24\text{g/cm}^2$. Následne boli elektródy po dobu 90 hodín podrobované cyklom nabíjania a státia.

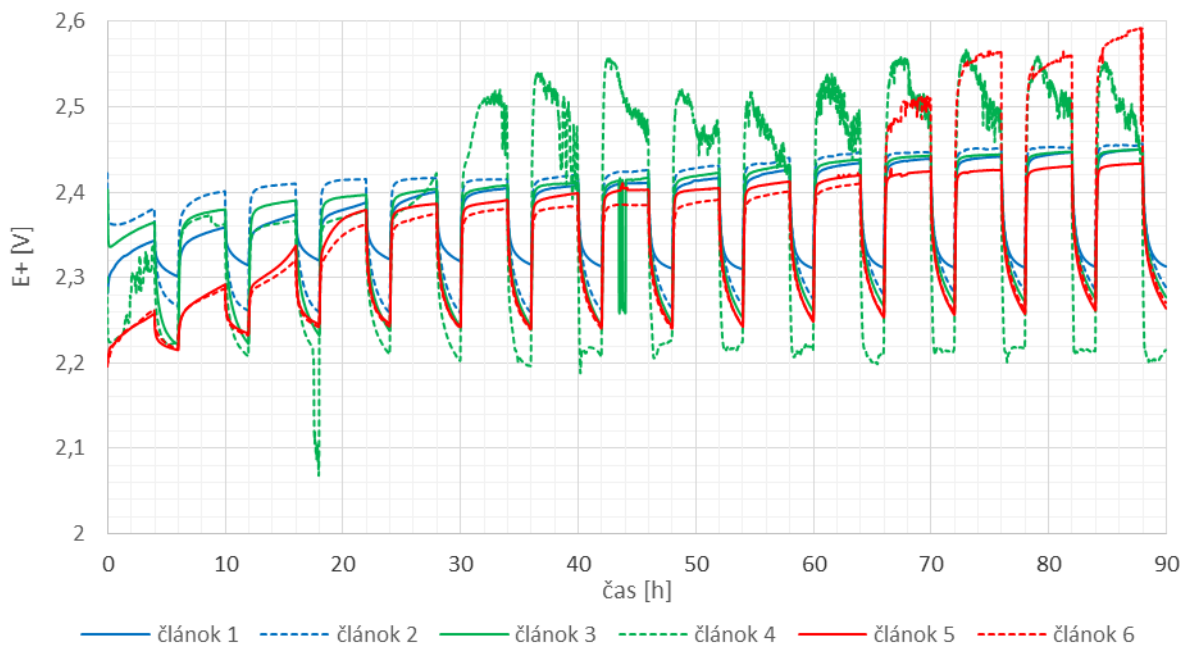
Obrázok č. 15 zobrazuje časovú závislosť napätia v jednotlivých cykloch pre 6 meraných článkov. Začiatok merania bol sprevádzaný vysokými napätiami na elektródach. Príčinou bol vysoký vnútorný odpor a neschopnosť čerstvo napastovanej aktívnej hmoty podieľať sa na elektrochemických reakciách. Hodnoty napätia v grafe preto nadobúdajú relevanciu až cca po prvej polhodine. Z grafu je zrejmé, že za dobu 90 hodín prebehlo celkovo 15 cyklov pozostávajúcich zo 4 hodín nabíjania prúdom $0,2\text{A}$ (zvyšovanie napätia) a následných 2 hodín státia (prudký pokles napätia).



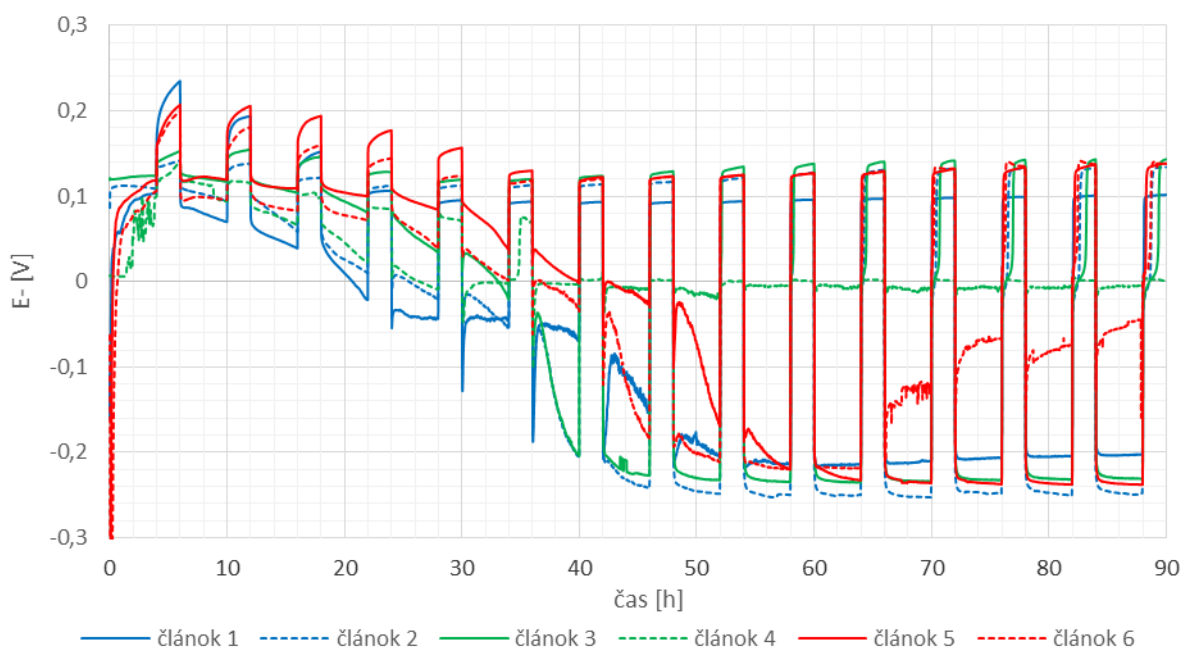
Obr. 15: Napätie na článkoch počas formácie

Ďalej je z tendencie vývoja grafických závislostí patrné, že zo začiatku majú napät'ové cykly stúpajúci charakter a po uplynutí približne 40 hodín sa charakteristiky ustália. Graf preto možno rozčleniť na 2 etapy. V prvej etape dochádza k formovaniu elektród. Na kladnej elektróde sa tvorí PbO_2 a záporná elektróda zvyšuje svoju pórovitosť a stúpa jej schopnosť prijímu náboja. Ukončenie formovania bolo vyhodnotené ako presiahnutie hodnoty napätia $2,4\text{V}$. Doby formovania jednotlivých elektród zobrazuje tabuľka č. 3. V druhej etape sa po dokončení formovania elektród prebytočná dodávaná energia spotrebováva len na rozklad vody a dochádza k plynovaniu.

Napätie na článku 4 má mierne odlišný časový priebeh ako u ostatných článkov. Maximálna hodnota napätia je nižšia a krivka obsahuje chaotické zákrmity. Predpokladaná príčina tohto javu je nechcený výskyt separátorového zvodu. Táto odchýlka je viditeľná aj na obrázkoch č. 16 a 17 zobrazujúcich potenciály na jednotlivých elektródach.



Obr. 16: Kladný potenciál na článkoch počas formácie



Obr. 17: Záporný potenciál na článkoch počas formácie

Ďalšia abnormalita bola zaregistrovaná v 12. cykle pri článku č. 6. Kladný a záporný potenciál na elektródach sa pri nabíjaní markantne zvýšil. Chyba bola pravdepodobne spôsobená nezvyčajnou zmenou potenciálu kadmiovej elektródy, ktorá v prípravku slúži ako zdroj referenčného potenciálu pre kladnú a zápornú elektródu. Z grafu je opäť možné vyhodnotiť dobu formovania elektród (pokles pod 0,12V). (viď tabuľku 3)

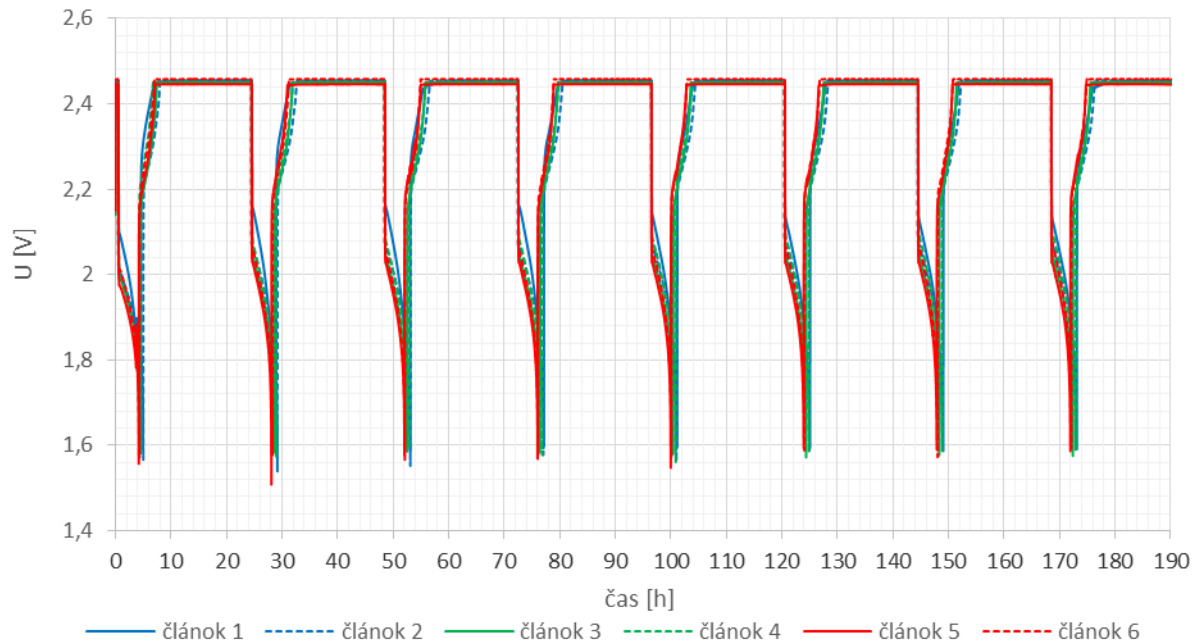
Tabuľka 3: Doba formovania jednotlivých elektród

článok	doba formovania elektród [h]	
	U = 2,4V	E- = -0,12V
1	15,5	20,0
2	15,5	25,7
3	22,7	25,7
4	18,8	-
5	28,7	34,9
6	26,9	28,0
priemer	21,4	26,9
smer. odchýlka	5,7	5,4

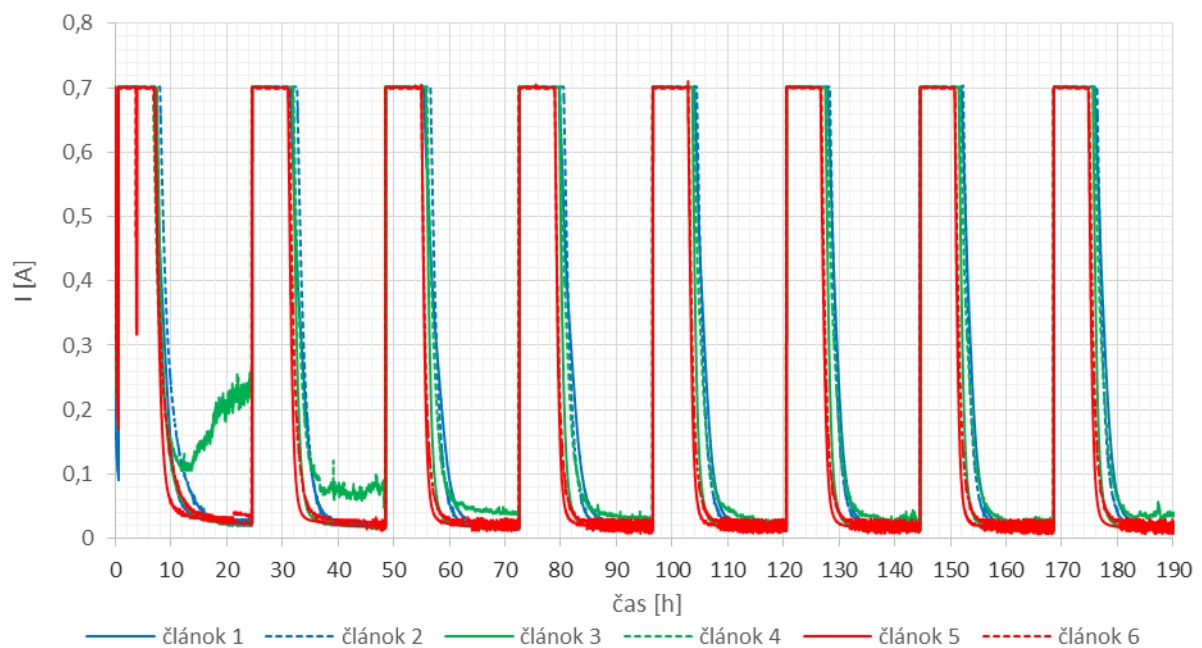
Keďže doba formovania zodpovedá dobe, kedy je formačný prúd využitý predovšetkým na formačný proces, je možné na základe získaných približných hodnôt dôb formovania elektród predpokladať, že elektródy 1 a 2 budú mať najmenšiu počiatočnú kapacitu po formácii a elektróda 5 naopak najväčšiu počiatočnú kapacitu. Priemerná doba formovania elektród pri dosiahnutí napätia 2,4V bola 21,4 hodín so smerodajnou odchýlkou 5,7h a 26,9 hodín so smerodajnou odchýlkou 5,4h pre dosiahnutie záporného potenciálu -0,12V.

4.4 Kondiciovacie cykly v zaplavenom stave

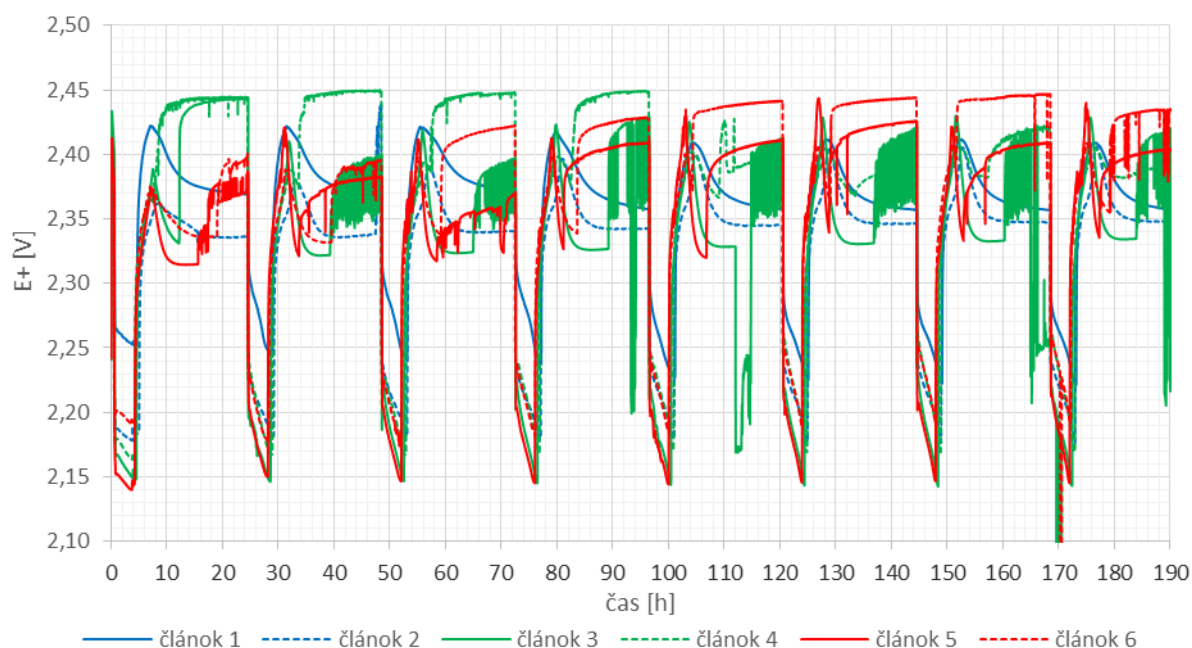
Po formovaní boli články po dobu 190 hodín podrobené kondiciovacím cyklom (nazývané aj DoD, doformovacie cykly). V časových intervaloch 24 hodín prebehlo vybíjanie elektród vybíjacím prúdom 0,7A do konečného napätia 1,6V a následne ich nabíjanie rovnakým prúdom, dokým napätie nedosiahlo hraničnú hodnotu 2,45V. Po dosiahnutí spomínanej hraničnej hodnoty napätia, prúd postupne klesal k zbytkovej hodnote (viď Obrázok 18 a 19).



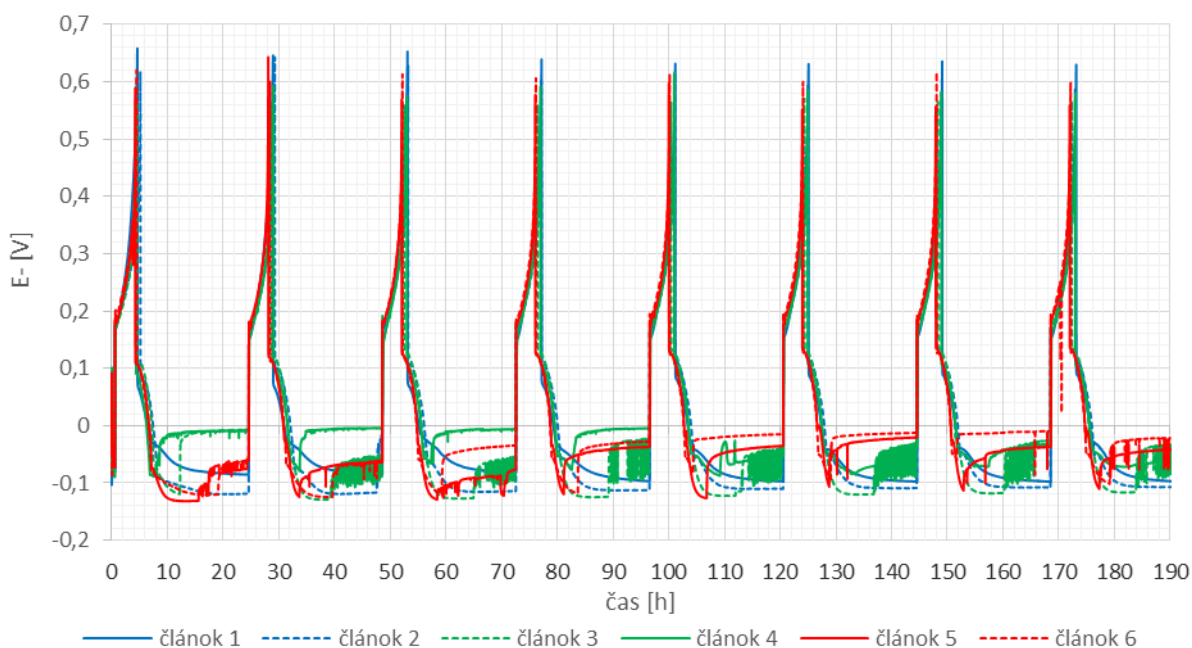
Obr. 18: Napätie na článkoch počas kondiciovacích cyklov v zaplavenom stave



Obr. 19: Prúd na článkoch počas kondiciovacích cyklov v zaplavenom stave



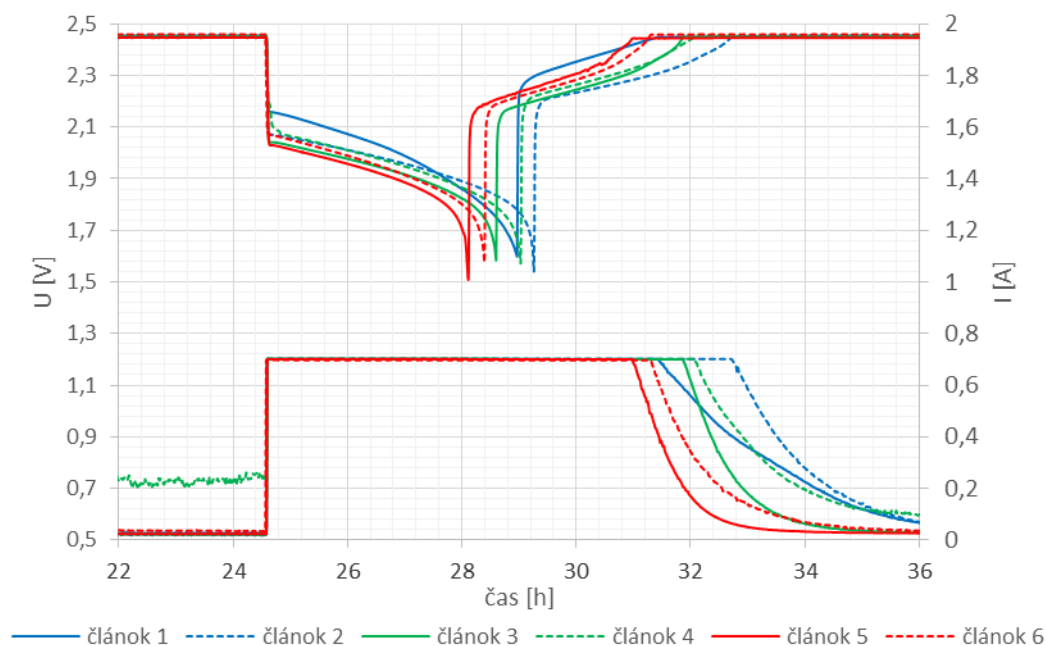
Obr. 20: Kladný potenciál na článkoch počas kondicionovacích cyklov v zaplavenom stave



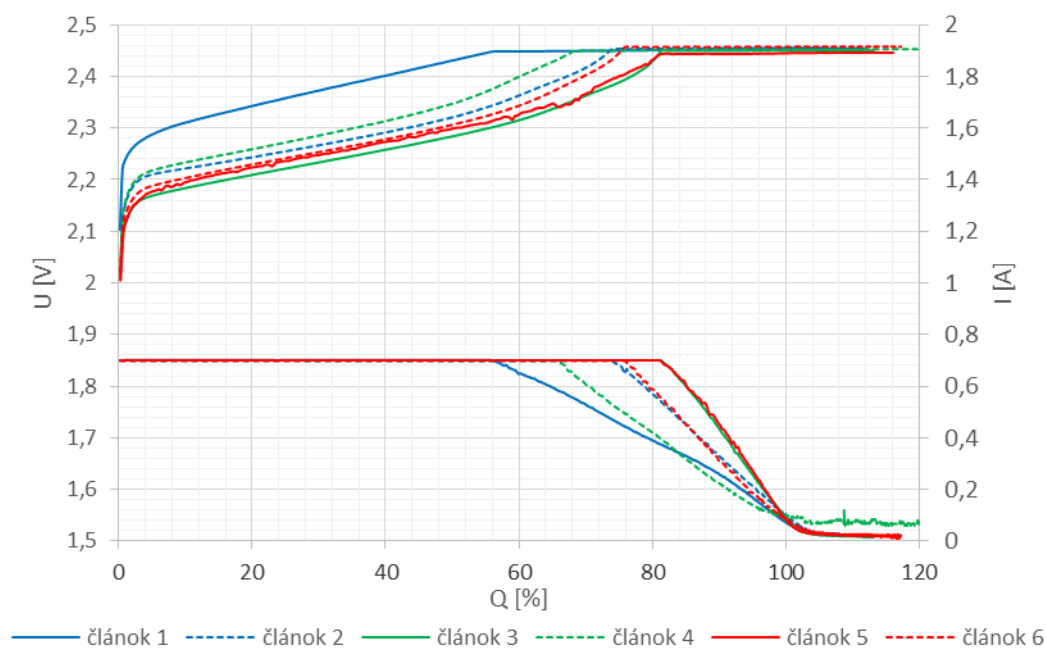
Obr. 21: Záporný potenciál na článkoch počas kondicionovacích cyklov v zaplavenom stave

Na obrázkoch 19, 20 a 21 je možné si všimnúť rôzne abnormality priebehov. Priebeh článku č. 3 je sprevádzaný sériami chaotických zákmitov, čo bolo vyhodnotené ako absencia stabilného kontaktu referenčnej elektródy s elektrolytom. Priebehy článkov 4 a 6 sú taktiež zakmitané, čo je zreteľné predovšetkým na grafickej závislosti prúdu na čase, a zároveň v prípade dosiahnutia hraničného napätia 2,45V sa začínajú hodnoty potenciálov týchto článkov signifikantne odlišovať.

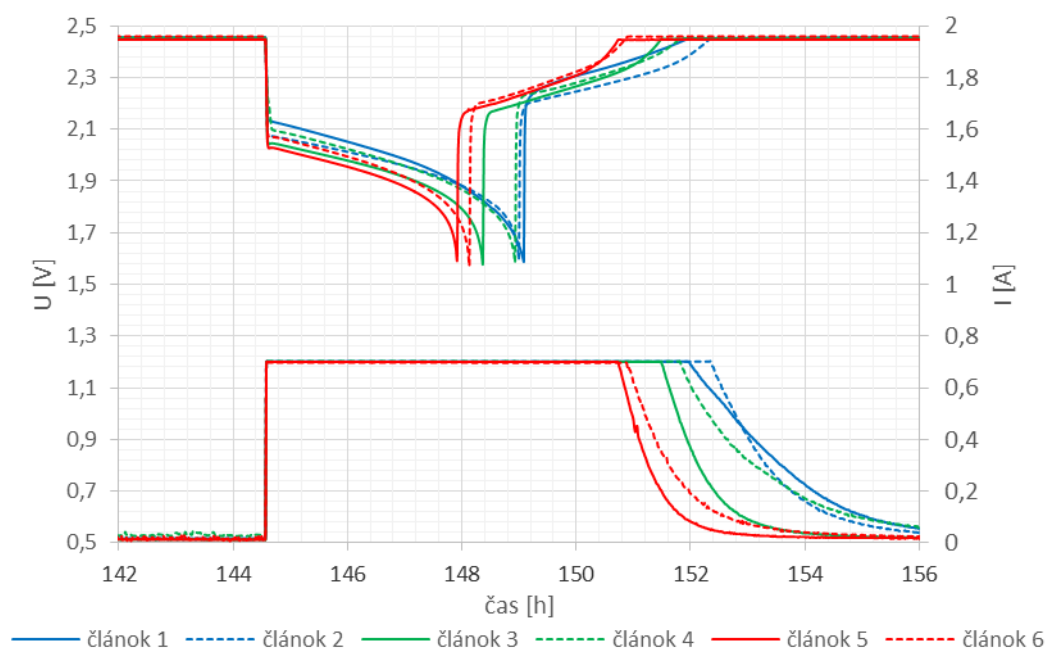
Pre presnejšie porovnanie priebehov kondiciovacích cyklov jednotlivých článkov a ich detailnejšie grafické vyhodnotenie boli zvolené druhý a predposledný (siedmy) cyklus.



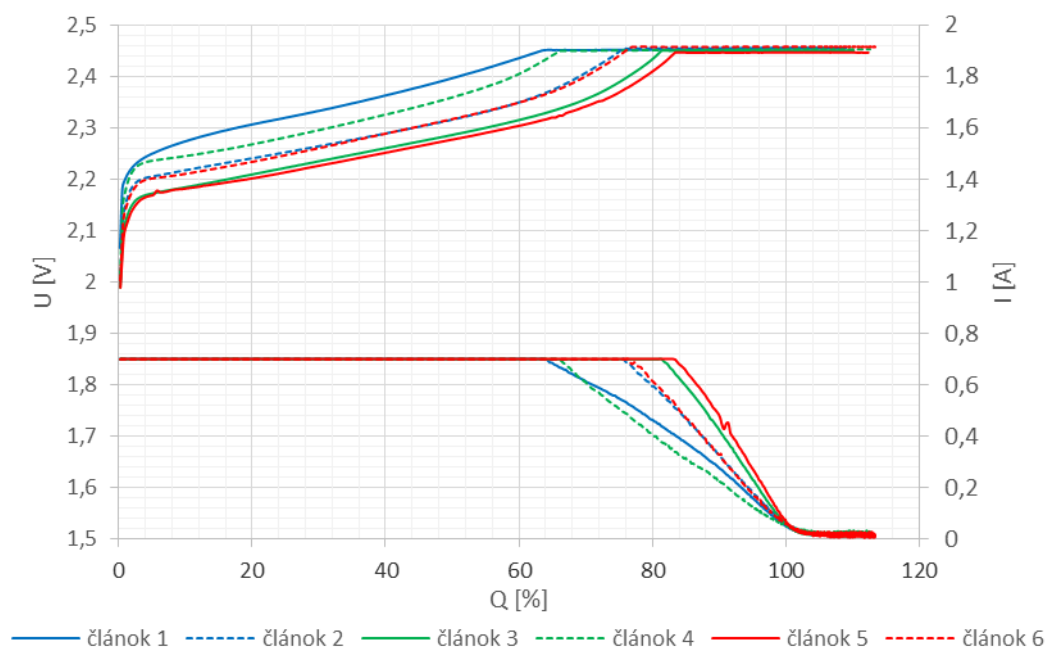
Obr. 22: Závislosť napätia a prúdu 2. cyklu na čase (DoD 1)



Obr. 23: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 1)



Obr. 24: Závislosť napätia a prúdu 7. cyklu na čase (DoD 1)



Obr. 25: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 7. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 1)

Z charakteristík je evidentné, že každý článok má unikátny priebeh. Porovnaním normovaných kriviek týchto priebehov, kedy čas (na ose x) je nahradený dodaným nábojom ku celkovému náboji odovzdanému z predchádzajúceho vybíjania (v %), je možné odhadnúť, akú bude mať každý článok schopnosť príjmu náboja. Tá je určená bodom na krivke, kedy napätie dosiahne hraničnú hodnotu 2,45V; resp. hodnota prúdu začne klesať pod 0,7A. Na základe toho je zrejmé, že 1. a 4. článok budú najmenej schopné prijať náboj a naopak,

schopnosť obdržať náboj bude u článku 3 a 5 najvyššia. Presné hodnoty zobrazuje tabuľka 4.

Tabuľka 4: Porovnanie 2. a 7. kondicionacieho cyklu v zaplavenom stave

článok	obdržaný náboj [%]		zbytkový prúd [mA]	
	2. cyklus	7. cyklus	2. cyklus	7. cyklus
1	56,2	63,8	26,8	15,5
2	74,0	73,0	21,1	13,6
3	81,3	81,8	21,3	11,3
4	68,5	66,4	24,2	31,1
5	81,2	83,4	23,3	12,9
6	75,7	76,9	34,0	15,0
priemer	72,8	74,2	25,1	16,6
smer. odchýlka	9,5	8,0	4,8	7,3

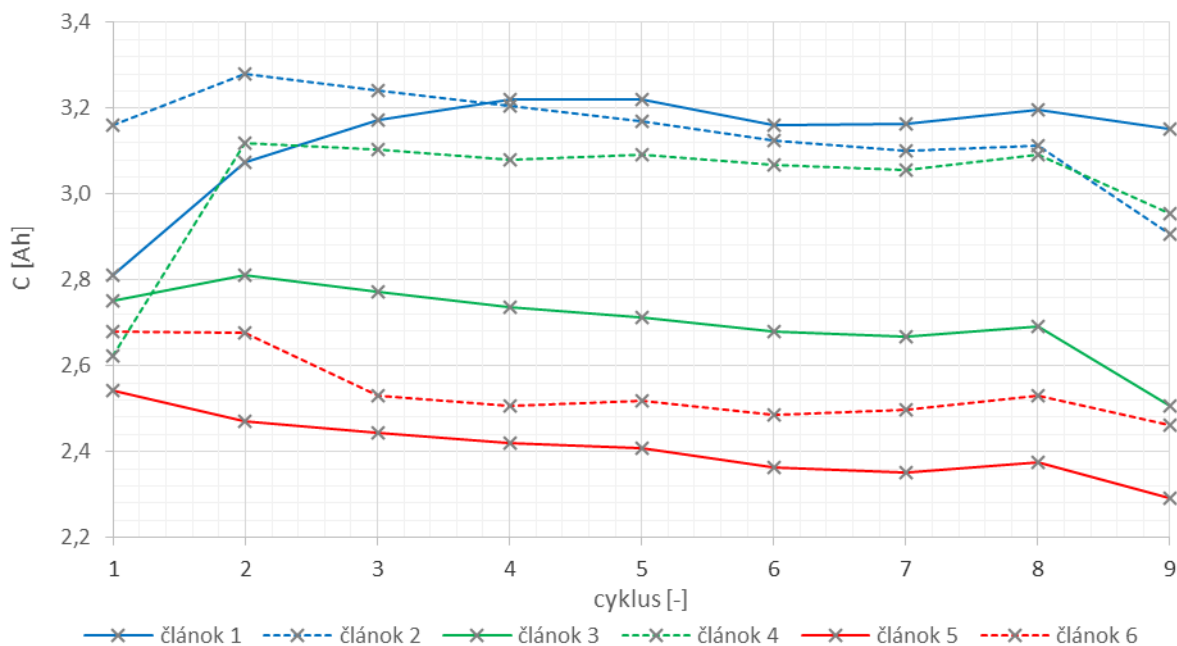
Z tabuľky 4 j patrné, že znateľný nárast schopnosti príjmu náboja je iba u článku č. 1. U ostatných článkov sa jedná prakticky o minimálne zmeny smerom hore, alebo dole. Znamená to teda, že až na článok č.1 prebehol formačný proces kvalitne s tvorbou rozvinutej štruktúry zápornej aktívnej hmoty s minimom zbytkových reziduí, čo dokazuje aj priebeh kapacít po formácií. U článku č. 1 je zrejmé, že jeho napätie pri nabíjaní v porovnaní s ostatnými elektródami vzrastie o cca 100mV, čo naznačuje vyšší vnútorný odpor článku a teda zníženie schopnosti nabíjajúcich elektrochemických reakcií s uprednostnením reakcie elektrolýzy.

Priemerná hodnota určujúca schopnosť príjmu náboja počas cyklovania vzrástla z hodnoty 72,8% s odchýlkou 9,4 na 74,2% s odchýlkou 8, čo potvrdzuje, že doformovacie cykly pozitívne ovplyvňujú kapacitu článkov, u ktorých formačný proces prebehol so zhoršenou kvalitou.

V okamihu dosiahnutia hraničného napätia, prúd klesá k tzv. zbytkovej hodnote. Tá udáva podiel parazitných reakcií v článku. Najväčší podiel parazitných reakcií, spôsobených napr. koróziou kladnej mriežky, elektrolýzou, alebo vnútorným kyslíkovým cyklom má článok 6 pri 2. cykle s hodnotou zbytkového prúdu 34mA. Tendencia priemernej hodnoty zbytkového prúdu 2. a 7. cyklu dokazuje značný pokles nežiadúcich parazitných reakcií v priebehu doformovania.

Obrázok č. 26 zobrazuje veľkosti kapacít pre jednotlivé články behom kondicionacích cyklov v zaplavenom stave. Kapacita článku je určená veľkosťou vybíjacieho prúdu a časom, za ktorý sa články vybili do konečného napätia 1,60V. Priebehy kapacít vykazujú nárast v prvom cykle a následne pomalý pokles u všetkých elektród. Články s dlhšou formačnou dobou (vid' Tab. 3) vykazujú minimálny počiatočný nárast kapacity, čo korešponduje s tým,

že kvalita formačného procesu zodpovedá dobe formovania. Najlepšie priebehy (priebehy s najvyššími kapacitami) majú články 1 a 2, zatiaľ čo najhoršie priebehy patria článkom 5 a 6, ktorých kapacity okrem toho, že majú najmenšie hodnoty, majú aj klesajúcu tendenciu. Maximálna hodnota kapacity bola zaznamenaná v druhom kondiciovacom cykle u 2. článku - 3,28Ah. Najmenšia kapacita 2,29Ah bola zistená v 9. cykle u 5. článku.



Obr. 26: Kapacity článkov v priebehu kondiciovacieho cyklovania v zaplavenom stave

Tabuľka 5 zobrazuje počiatočné kapacity, maximálne dosiahnuté kapacity článkov a ich výsledný pomer.

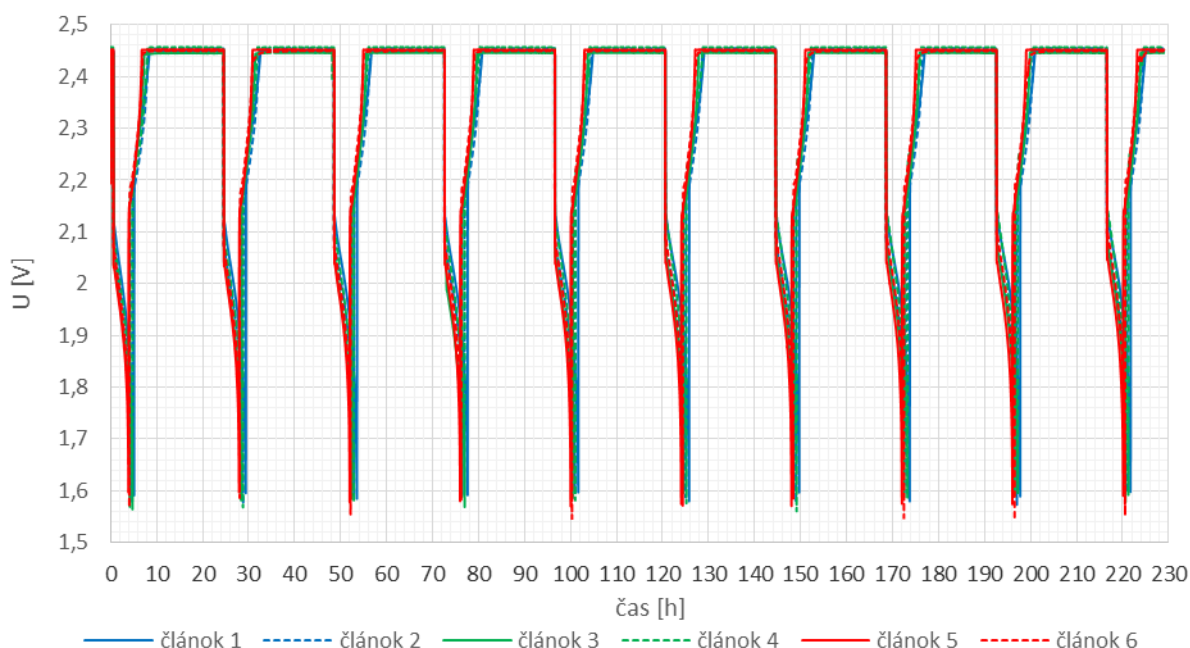
Tabuľka 5: Porovnanie kapacít pre kondiciovacie cykly v zaplavenom stave

článok	1	2	3	4	5	6	priemer	smer. odchýlka
$C_{POČ}$ [Ah]	2,81	3,16	2,75	2,62	2,54	2,68	2,76	0,22
C_{MAX} [Ah]	3,22	3,28	2,77	3,12	2,54	2,68	2,94	0,31
$C_{POČ}/C_{MAX}$ [%]	87,3	96,3	99,2	84,1	100,0	100,0	94,5	7,0

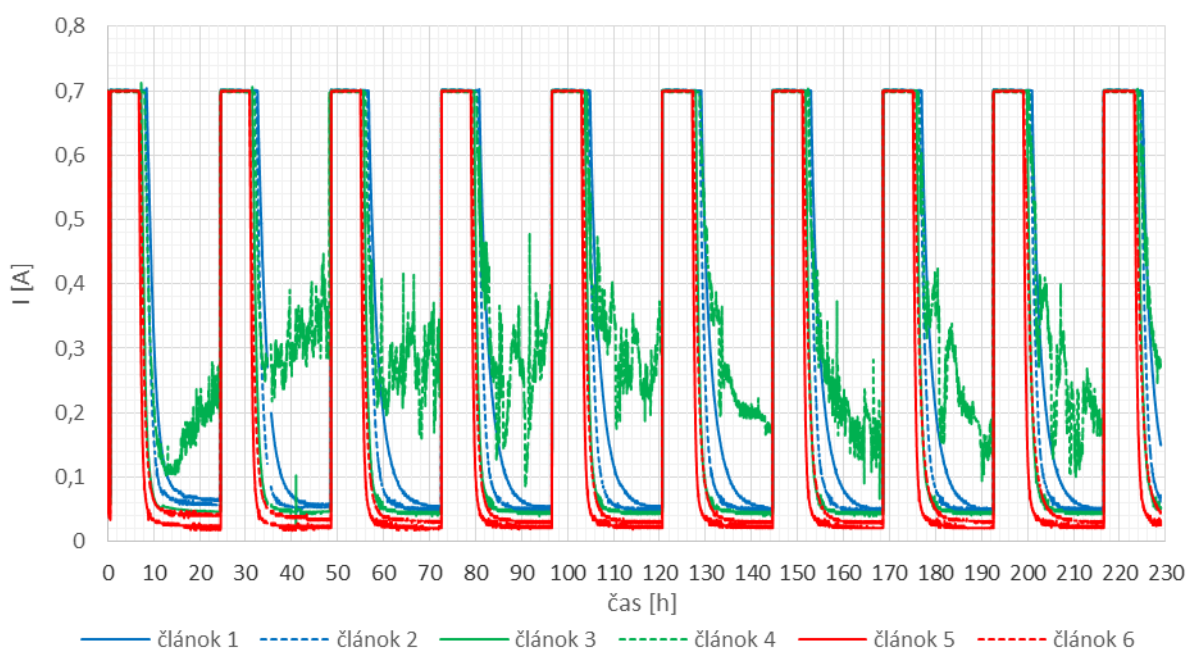
Priemerná počiatočná kapacita mala hodnotu 2,76Ah so smerodajnou odchýlkou 0,22Ah a maximálna hodnota dosahovala v priemere 2,94Ah so smerodajnou odchýlkou 0,31Ah. Pomer medzi počiatočnou a maximálnou kapacitou určuje kvalitu preformovania článkov. Najkvalitnejšie preformované elektródy budú teda tie, ktorých hodnota kapacity bola maximálna už v prvom cykle. Takýto priebeh možno prisúdiť článkom č. 5 a 6.

4.5 Kondiciovacie cykly bez elektrolytu č. 1

Po prvých kondiciovacích cykloch bol z článkov odsatý elektrolyt, tak aby ostal nasiaknutý iba v separátoroch a následne prebehlo 10 ďalších 24 hodinových kondiciovacích cyklov v hermetizovanom stave s nezmenenými podmienkami na spodnú hraničnú hodnotu napätia 1,6V a hornú hraničnú hodnotu 2,45V. Cykly slúžili na doformovanie elektród pred prvými PSoC behmi.



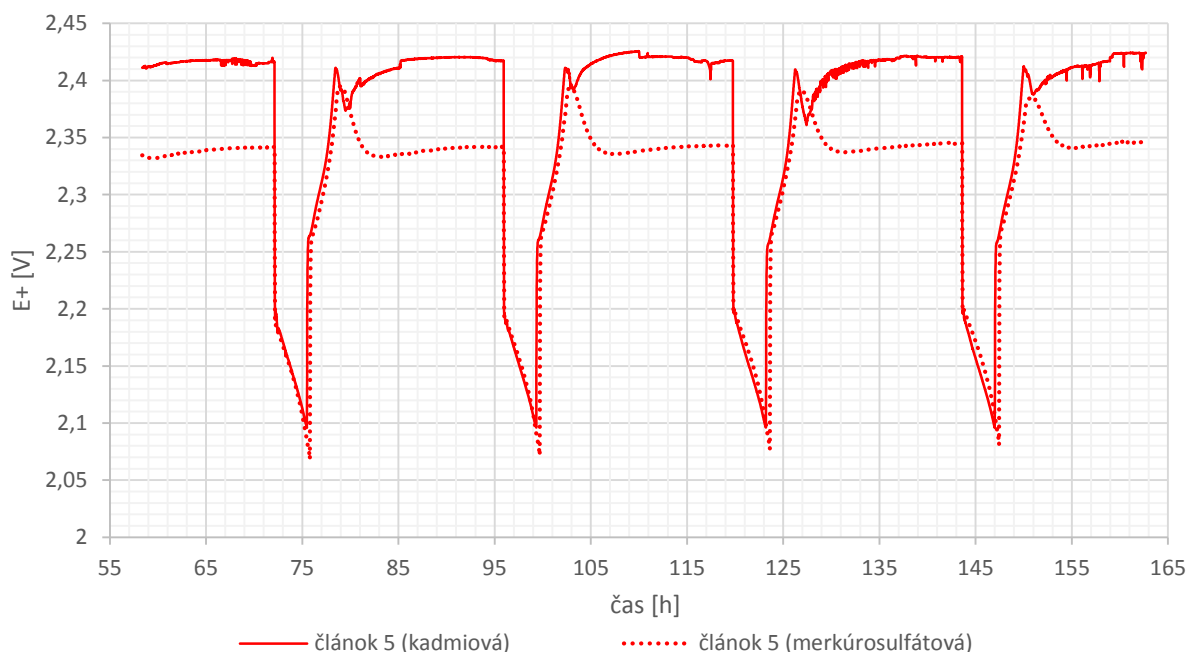
Obr. 27: Napätie na článkoch počas kondiciovacích cyklov bez elektrolytu č. 1



Obr. 28: Prúd na článkoch počas kondiciovacích cyklov v zaplavenom stave

Zhodnotenie všetkých doteraz získaných grafických závislostí vyvodzuje záver, že pri dosiahnutí hraničnej hodnoty napätia 2,45V, sa priebehy článkov 4 a 6 začínajú vymykať normálnym charakteristikám. Hraničná hodnota je zvolená preto, aby napätie nedosiahlo hodnoty pri ktorých sa prúd iba zbytočne spotrebováva na nežiadúcu elektrolýzu vody. Predpokladom odchýlok priebehov článkov 4 a 6 je neadekvátne stabilita referenčnej kadmiovej elektródy.

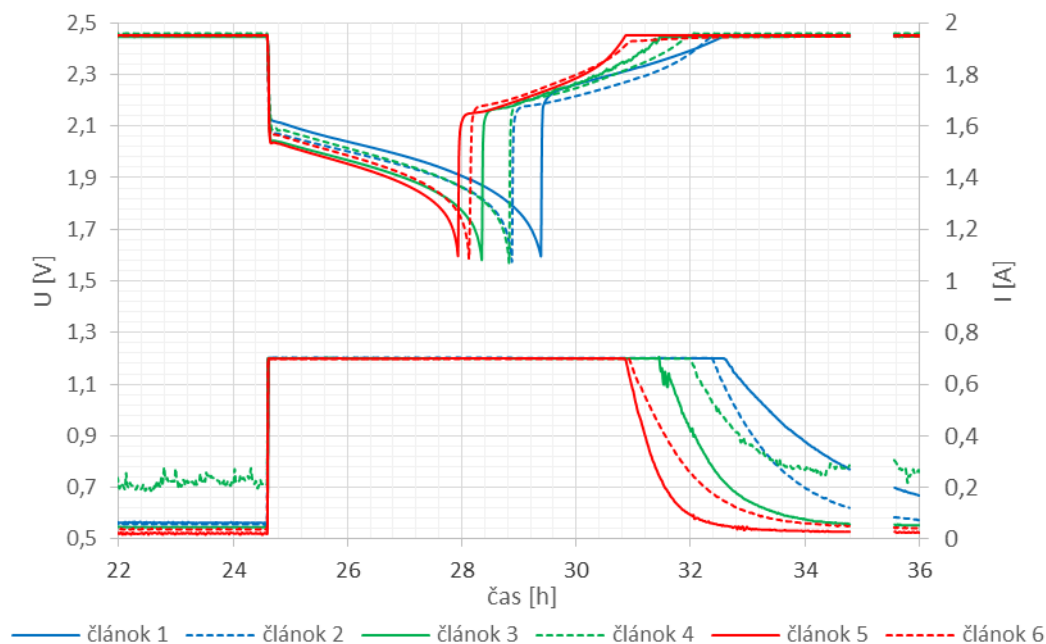
Pre overenie tejto hypotézy prebehlo kontrolné meranie, pozostávajúce z kondicionačných cyklov, ktoré malo za úlohu porovnať rovnaké články s rôznymi referenčnými elektródami. Na meranie boli zvolené články 3 a 5, nakoľko disponovali doposiaľ najlepšimi priebehmi a schopnosťami príjmu náboja (viď Tab. 4). V prvom meraní bola použitá pôvodná kadmiová referenčná elektróda 1. druhu. Tá bola v druhom meraní nahradená merkúrosulfátovou (MS) referenčnou elektródou 2. druhu, ktorá sa vyznačuje lepšou stabilitou.



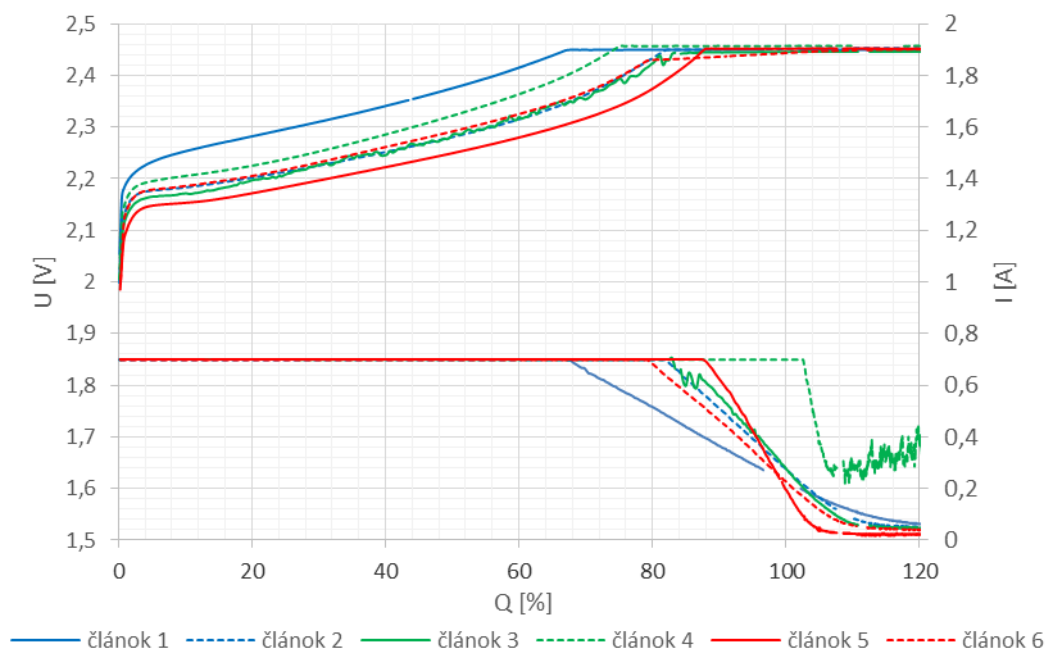
Obr. 29: Porovnanie priebehov s rôznymi referenčnými elektródami

Grafická závislosť kladného potenciálu na čase dokazuje rozdielnosť priebehov medzi použitými referenčnými elektródami. Pre jednoduchšie porovnanie bola k priebehu potenciálu kladnej elektródy voči MS referenčnej elektróde pripočítaná konštanta. Priebehy sú korešpondujúce v priebehu vybíjania i časti nabíjania do dosiahnutia limitujúceho napätia 2,45V. V ďalšej časti nabíjania sa priebehy začnú odlišovať, potenciál kladnej elektródy s referenčnou MS elektródou vykazuje pokles potenciálu. Predpokladáme, že po naštartovaní procesu elektrolýzy dôjde k reakcii Cd s kyslíkom (alebo vodíkom) a zmení sa rovnovážny potenciál Cd elektródy.

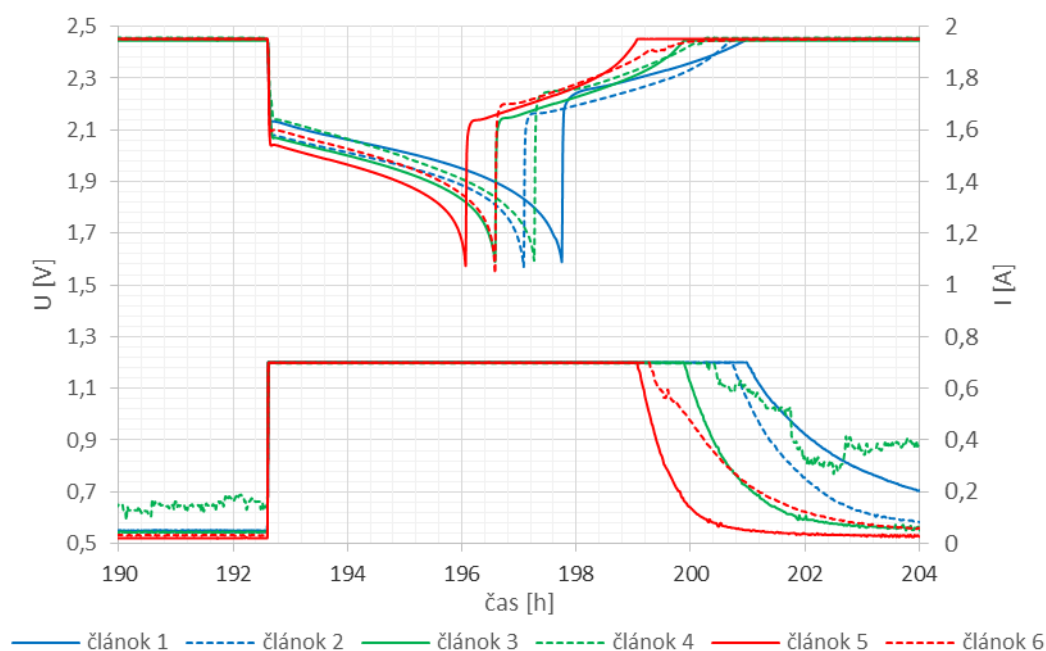
Na detailnejšie porovnanie schopnosti prijmu náboja boli zvolené druhý a deviaty cyklus.



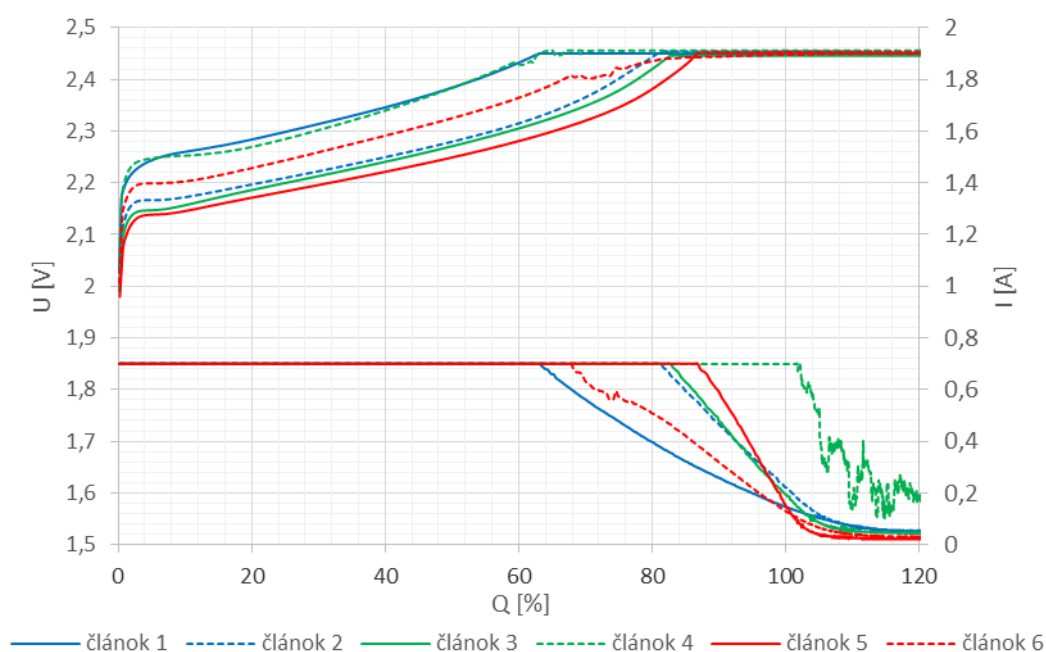
Obr. 30: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na čase (DoD 2)



Obr. 31: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 2)



Obr. 32: Závislosť napätia a prúdu 9. cyklu na čase (DoD 2)



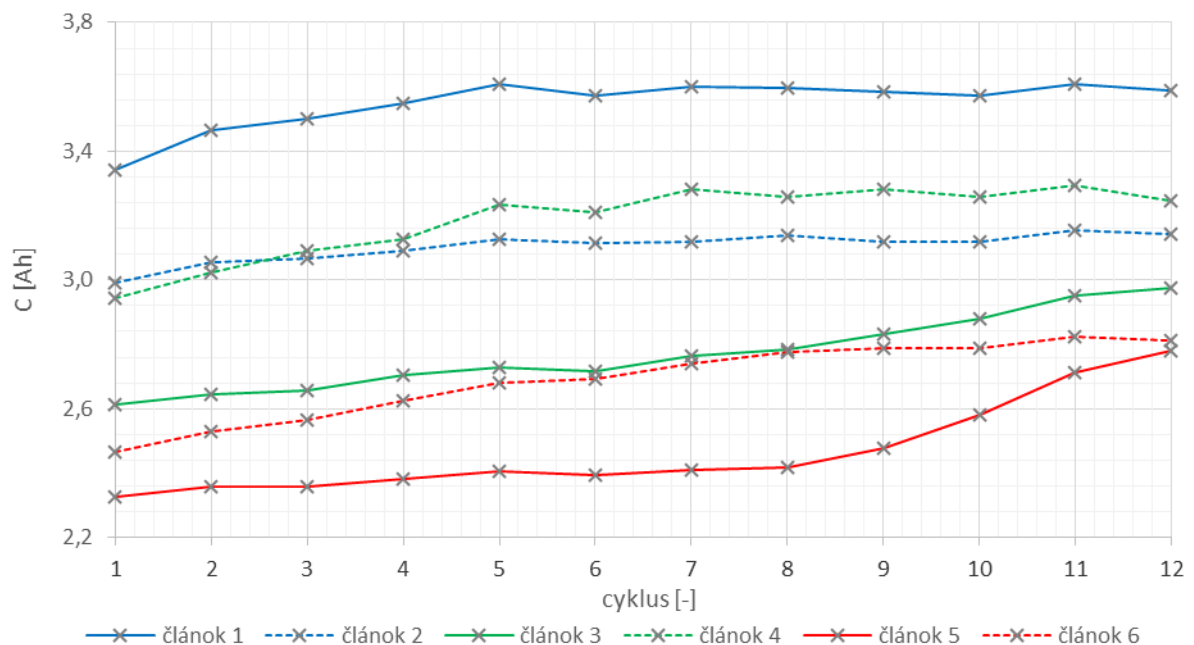
Obr. 33: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 9. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 2)

Pri porovnaní schopnosti prijmu náboja u kondicionovacích cyklov s a bez elektrolytu bol pozorovaný bez elektrolytu mierny nárast, každopádne v priebehu deviatich cyklov došlo k poklesu schopnosti prijmu náboja na približne pôvodné hodnoty, pričom väčší pokles bol zaznamenaný u článkov s horšou schopnosťou prijmu náboja (viď tabuľka 4 a 6).

Tabuľka 6: Porovnanie 2. a 9. kondicionacieho cyklu bez elektrolytu

článok	obdržaný náboj [%]		zbytkový prúd [mA]	
	2. cyklus	9. cyklus	2. cyklus	9. cyklus
1	67,4	63,4	63,2	50,6
2	82,4	81,6	57,1	46,4
3	83,4	83,1	46,2	42,8
4	75,4	67,2	21,5	163,8
5	87,5	87,3	21,2	20,9
6	79,6	68,3	40,2	29,4
priemer	79,3	75,1	41,6	59,0
smer. odchýlka	7,1	10,0	17,6	52,5

Priemerná hodnota schopnosti príjmu náboja článkov klesla zo 79,3% so smerodajnou odchýlkou 7,1% na 75,1% s odchýlkou 10%. Najlepšiu schopnosť prijmu náboja, nad 83%, mali opäť články 3 a 5. Pomer parazitných reakcií určený priemernou hodnotou zbytkového prúdu tentokrát vzrástol. Ovplyvnený bol predovšetkým vysokou hodnotou zbytkového prúdu u 4. článku, ktorá dosiahla až 163,8mA. Táto abnormalita je pozorovateľná aj na zakmitaných priebehoch článku 4 na obrázkoch 32 a 33.



Obr. 34: Kapacity článkov v priebehu kondicionacieho cyklovania bez elektrolytu

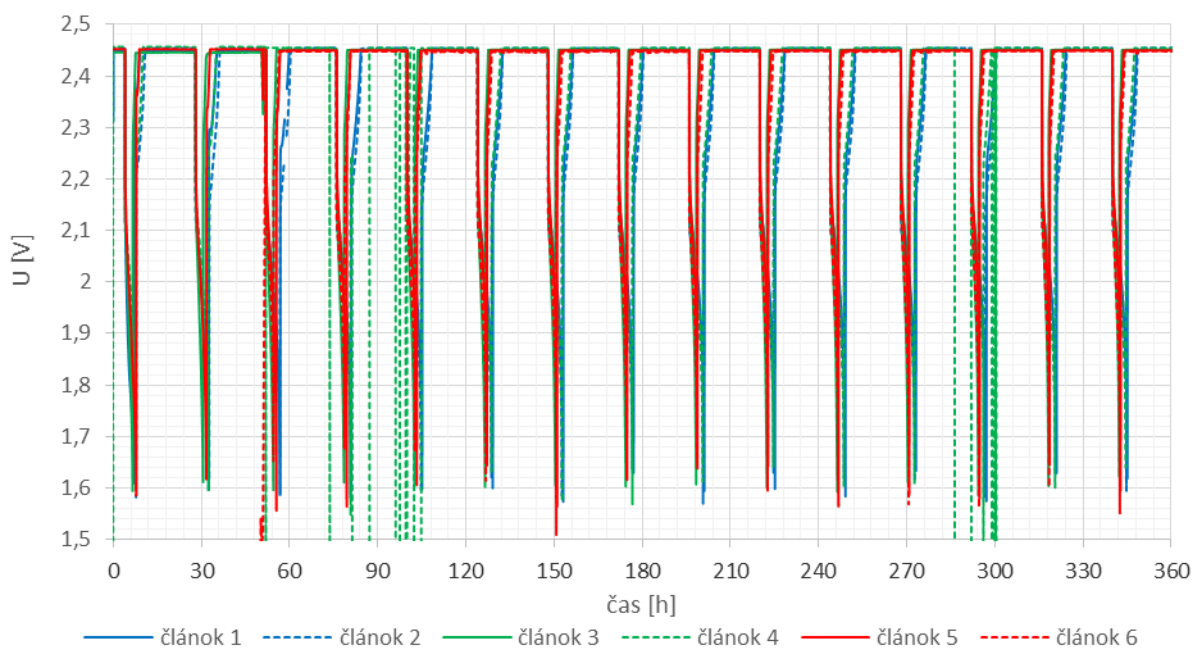
Tabuľka 7: Porovnanie kapacít pre kondicionacie cykly bez elektrolytu

článok	1	2	3	4	5	6	priemer	smer. odchýlka
$C_{POČ}$ [Ah]	3,34	2,99	2,61	2,94	2,33	2,46	2,8	0,4
C_{MAX} [Ah]	3,61	3,15	2,95	3,29	2,78	2,82	3,1	0,3
$C_{POČ}/C_{MAX}$ [%]	92,5	94,8	88,5	89,4	83,6	87,3	89,4	3,9

Maximálnu hodnotu kapacity 3,61Ah dosiahol článok 1 v 11. cykle. Najmenšími kapacitami trpeli články opäť články 5 a 6, tendencia veľkosti ich hodnôt bola však tentokrát rastúca. Priemerná počiatočná kapacita bola 2,8Ah so smerodajnou odchýlkou 0,4Ah a maximálna kapacita v priemere dosahovala 3,1Ah so smerodajnou odchýlkou 0,3Ah. Pomer medzi počiatočnou a maximálnou kapacitou bol nižší ako u kondicionacích cyklov v zaplavenom stave – 89,4% so smerodajnou odchýlkou 3,9%. Najkvalitnejším preformovaním sa vyznačoval článok č. 2.

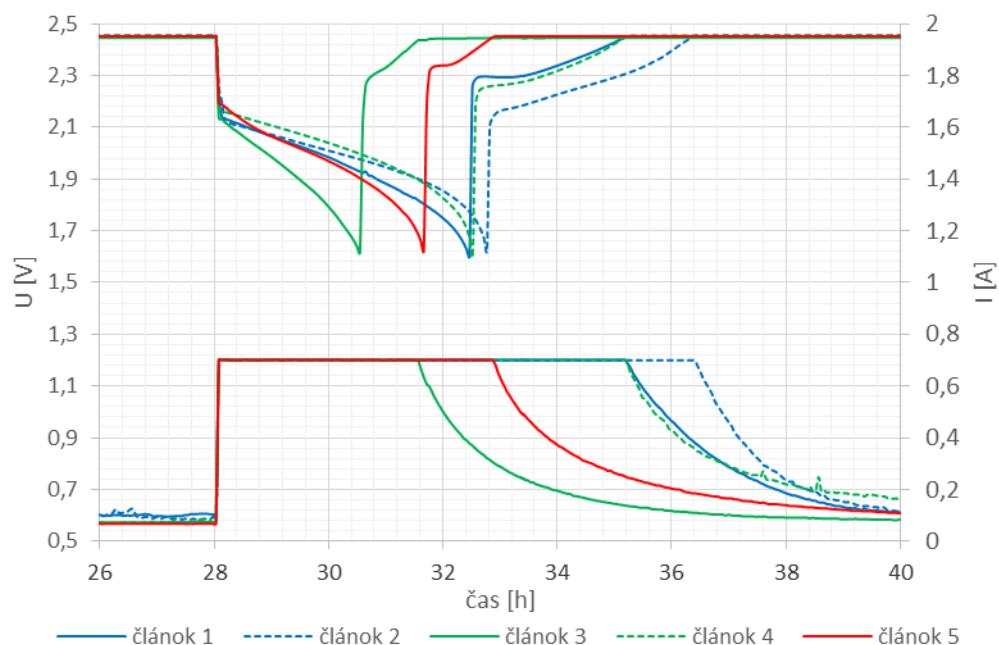
4.6 Kondicionacie cykly bez elektrolytu č. 2

Druhé kondicionacie cykly bez elektrolytu boli vykonané hneď po prvých PSoC behoch. Tie majú na články degradačný vplyv, preto sa ich pred ďalšími PSoC behmi snažíme pomocou opätovného doformovacieho cyklovania uviesť do počiatočných podmienok. Cykly prebiehali približne 360 hodín v 24 hodinových intervaloch pri rovnakých podmienkach ako u predošlých kondicionacích cyklov.

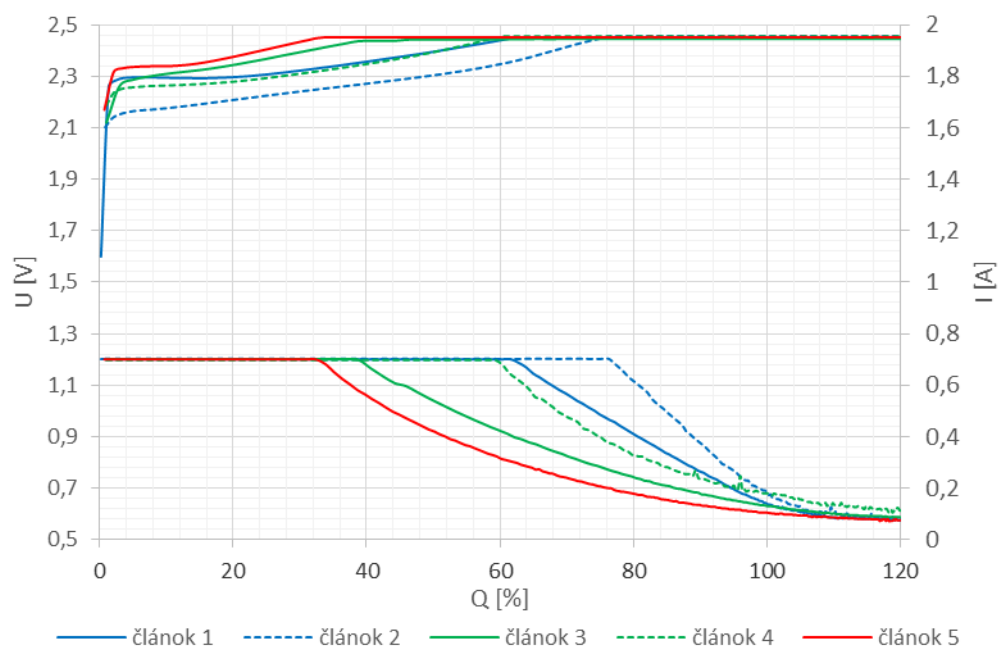


Obr. 35: Napätie na článkoch počas kondicionacích cyklov bez elektrolytu č. 2

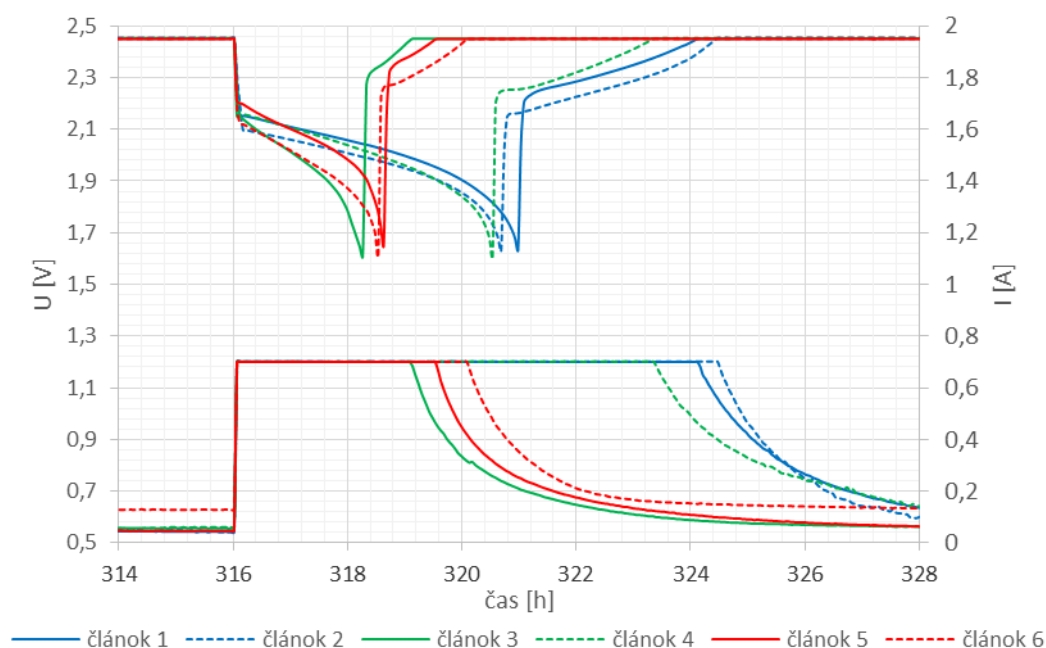
Na detailnejšie porovnanie priebehov na zistenie schopnosti príjmu náboja po prvých PSoC behoch boli zvolené 2. a 14. cyklus. Z dôvodu nestability prúdu sú priebehy článku č. 6 zobrazené len na grafoch 14. cyklu.



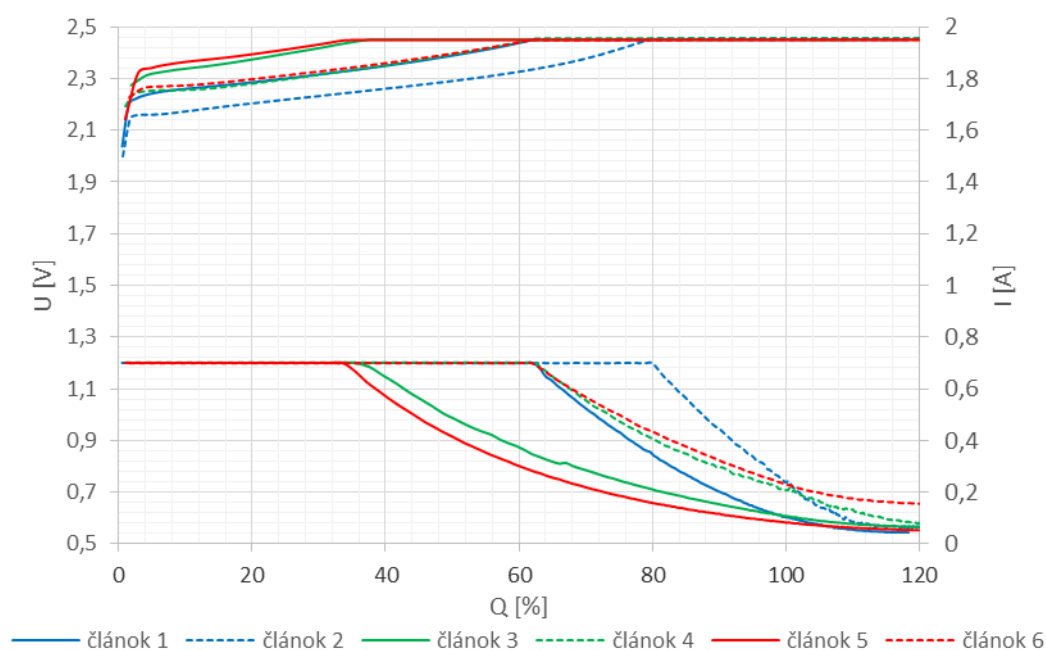
Obr. 36: Závislosť napätia a prúdu 2. cyklu na čase (DoD 3)



Obr. 37: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 2. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 3)



Obr. 38: Závislosť napätia a prúdu 14. cyklu na čase (DoD 3)



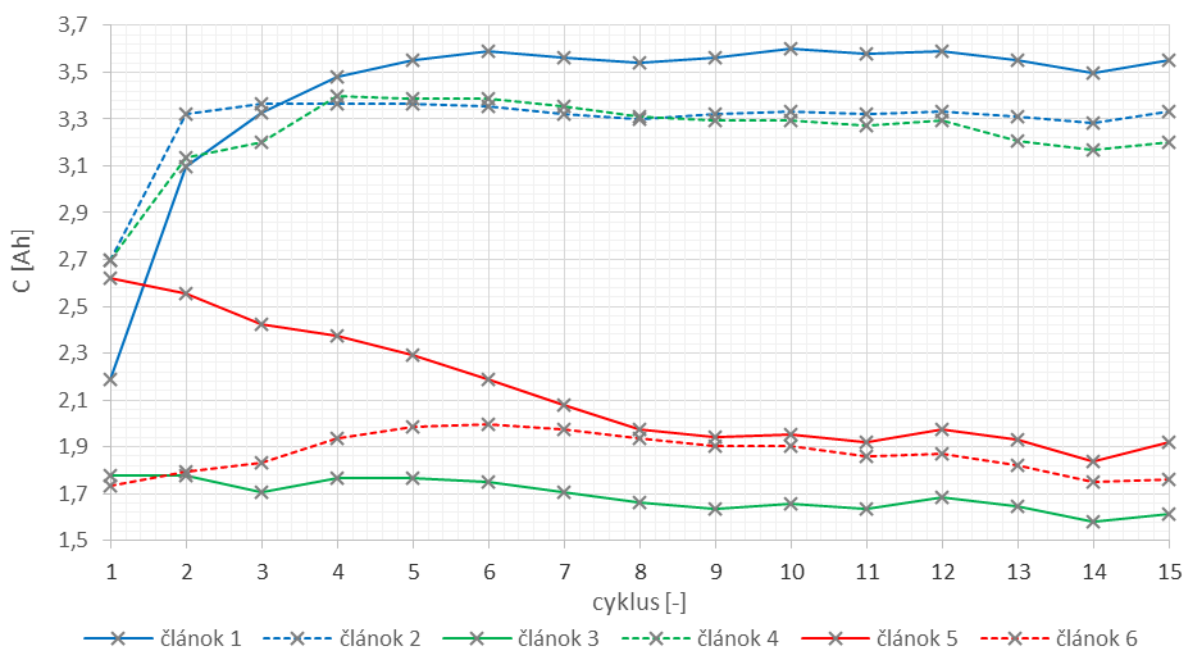
Obr. 39: Závislosť napätia a prúdu nabíjania 14. cyklu na veľkosti prijatého náboja (DoD 3)

Fakt, že PSoC behy degradujú články dokazuje aj tabuľka 7. Schopnosti príjmu náboja u článkov boli v 2. cykle veľmi mizerné, v priemere 54,3% so smerodajnou odchýlkou 18,4%, zatiaľ čo pomer parazitných reakcií vzrástol dvojnásobne. Články 3 a 5, ktoré sa pôvodne vyznačovali najlepšou schopnosťou príjmu náboja mali tentokrát najhoršie namerané hodnoty. Behom cyklovania sa však príjem náboja u jednotlivých článkov zlepšoval a priemerná hodnota zbytkového prúdu klesla z 83,6mA na 63,9mA.

Tabuľka 8: Porovnanie 2. a 14. kondicionacieho cyklu bez elektrolytu č. 2

článok	obdržaný náboj [%]		zbytkový prúd [mA]	
	2. cyklus	14. cyklus	2. cyklus	14. cyklus
1	62,8	63,0	104,6	41,2
2	77,3	81,0	87,9	50,2
3	38,8	37,5	73,6	57,8
4	60,4	88,0	84,8	60,2
5	32,4	35,4	66,9	46,5
6	-	63,9	-	127,5
priemer	54,3	61,5	83,6	63,9
smer. odchýlka	18,4	21,7	14,5	31,9

Článok č. 5 vykazoval v priebehu týchto kondicionačných cyklov postupný pokles až k hodnotám kapacít podobných článku 6. Predpokladáme, že tento pokles bol zapríčinený veľkosťou aplikovaného tlaku 6N/cm^2 , ktorý zrejme spôsobil nadmernú kompresiu, zmenšenie veľkosti pórov hmoty a v konečnom dôsledku zmenšenie veľkosti aktívneho povrchu elektródy.



Obr. 40: Kapacity článkov v priebehu kondicionacieho cyklovania bez elektrolytu č. 2

Pomer medzi počiatočnou a maximálnou kapacitou mal v priemere hodnotu 84,5% so smerodajnou odchýlkou 14,8%. Takáto nízka hodnota je zapríčinená veľkými rozdielmi kapacít behom cyklov. Priemerná počiatočná kapacita mala hodnotu 2,3Ah so smerodajnou odchýlkou 0,5Ah a maximálna hodnota dosahovala v priemere len 2,8Ah so smerodajnou

odchýlkou 0,8Ah. Kapacita článkov č. 3 a 5 behom cyklovania klesala. Zaujímavé zistenie je, že doposiaľ najproblematickejší článok č. 4 mal počas týchto kondicionovacích cyklov celkom vyhovujúce priebehy a na konci aj najlepšiu schopnosť prijímať náboj – 88%.

Tabuľka 9: Porovnanie kapacít pre kondicionacie cykly bez elektrolytu č. 2

článok	1	2	3	4	5	6	priemer	smer. odchýlka
$C_{POČ}$ [Ah]	2,19	2,70	1,78	2,70	2,62	1,73	2,3	0,5
C_{MAX} [Ah]	3,60	3,37	1,78	3,40	2,62	2,00	2,8	0,8
$C_{POČ}/C_{MAX}$ [%]	60,8	80,1	100,0	79,3	100,0	86,8	84,5	14,8

4.7 PSoC 1 behy

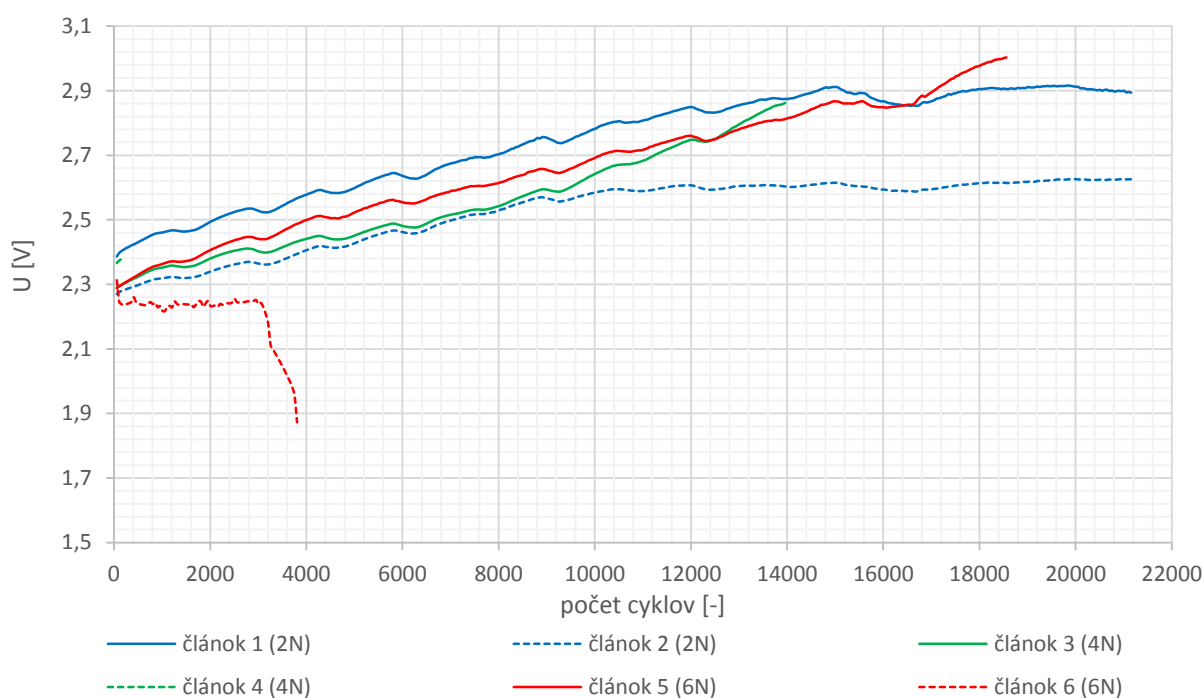
PSoC behy slúžia na simulovanie funkcie akumulátora v režime hybridných elektrických vozidiel. Prvé PSoC cyklovanie prebiehalo hneď po prvých kondicionovacích cykloch, kde bol z článkov odsatý prebytočný elektrolyt, na články sa pomocou prípravku aplikoval definovaný prítlak a články boli vybité na polovice kapacity z predchádzajúceho vybíjania. Prítlak na prvých dvoch článkoch (modré priebehy) bol nastavený na 2N, na 3. a 4. článku (zelené priebehy) na 4N a na posledných dvoch článkoch (červené priebehy) na 6N/cm².

Cykly pozostávali zo štyroch fáz:

1. nabíjanie prúdom 2,5A po dobu 25 sekúnd
2. státie po dobu 3 sekúnd
3. vybíjanie prúdom 2,495A po dobu 25 sekúnd
4. státie po dobu 3 sekúnd

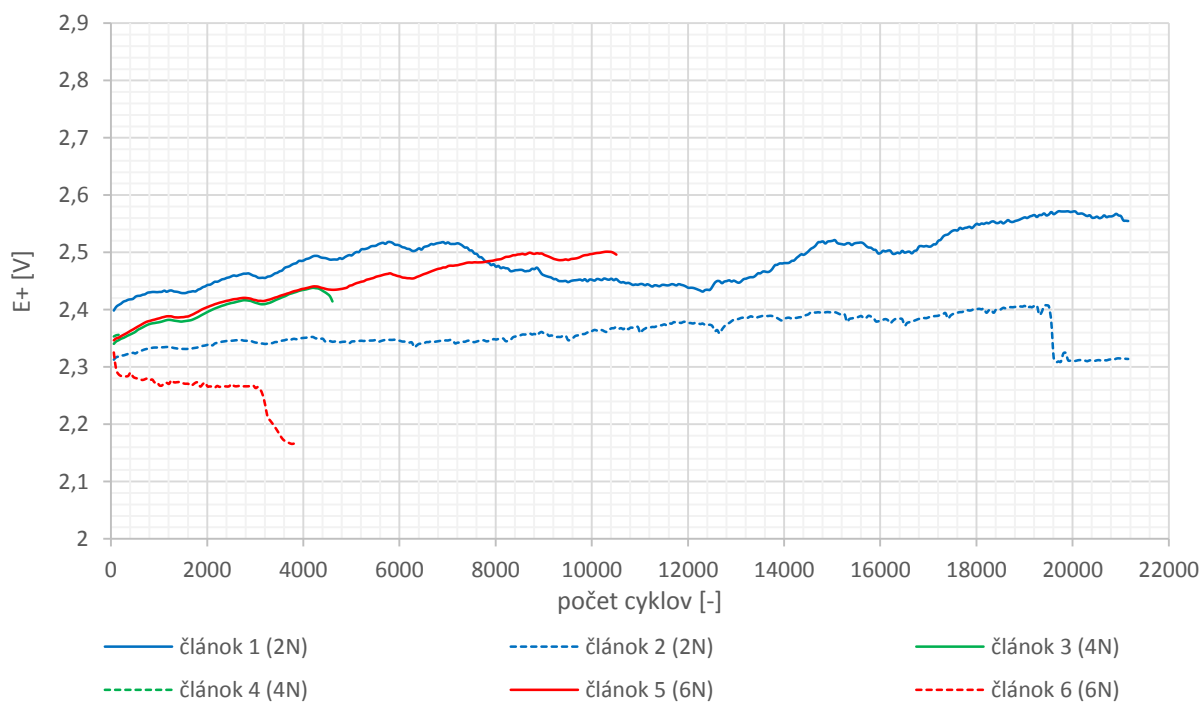
4.7.1 PSoC 1 – nabíjanie

PSoC 1 behy pozostávali z 21100 cyklov. Články začali cyklovanie s priemernou počiatočnou hodnotou napätia 2,32V. Napätie článkov počas cyklovania vykazovalo rastúcu tendenciu k hodnote 2,95V. V priebehu cyklovania došlo k chybe na nabíjacom zdroji 6. článku (6N) a článok bol od cca 6000. cyklu iba vybíjaný. Prejavilo sa to na priebehu napätí i potenciálov oboch elektród, ktoré vykazujú kolaps a pokles celkového napätia článkov pri nabíjaní. Problém bol identifikovaný a do ďalšieho PSoC behu odstránený. Článok č. 4 (4N) ukončil svoju životnosť už po 100 cykloch. Je možné si povšimnúť priamu spojitosť životnosti článkov na ich schopnosti príjmu náboja nameranú počas 2. DoD cyklov (viď tabuľka 6). Tá bola u článku 4 veľmi nízka. Zároveň bol článok č. 4 ovplyvňovaný veľkou mierou parazitných reakcií.

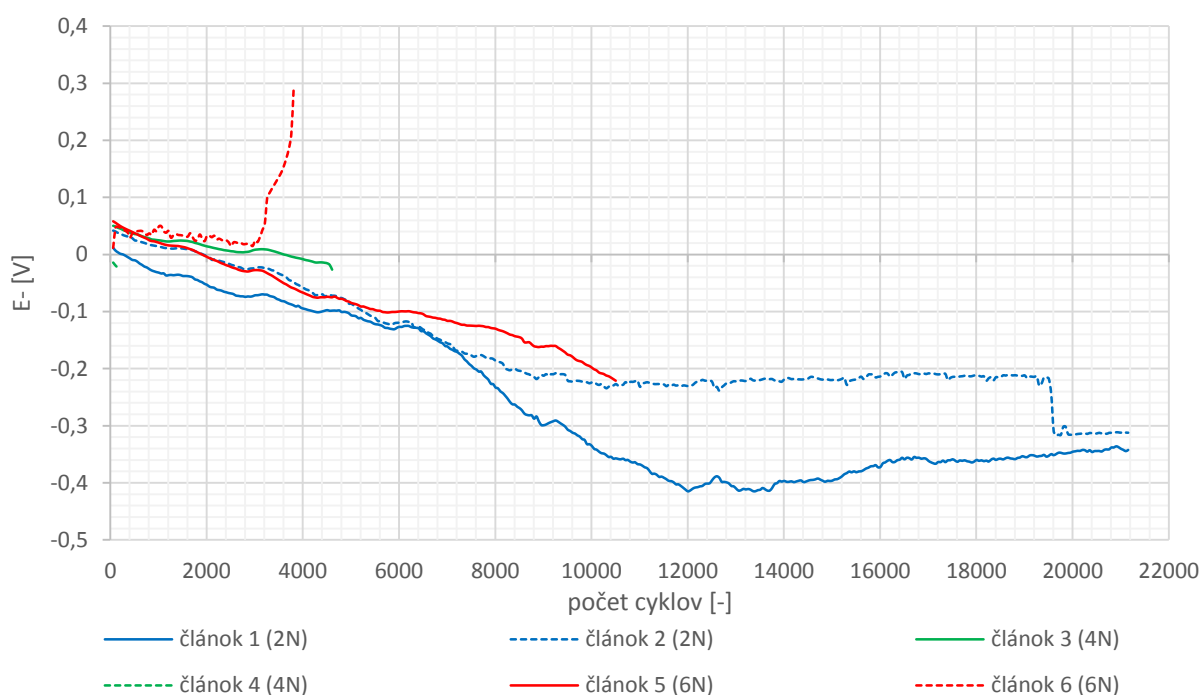


Obr. 41: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 1 – nabíjanie)

Nakoľko postupom doby experimentov postupne dochádzalo k strate kontaktu medzi Cd referenčnými elektródami, sú na grafoch priebehov potenciálov zobrazené iba časti priebehov, kedy meranie potenciálov prebiehalo v poriadku. Napriek tomu je možné z grafov odvodit', že priebehy celkového napätia korešpondujú s priebehmi potenciálov záporných elektród.



Obr. 42: Závislosť kladného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – nabíjanie)



Obr. 43: Závislosť záporného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – nabíjanie)

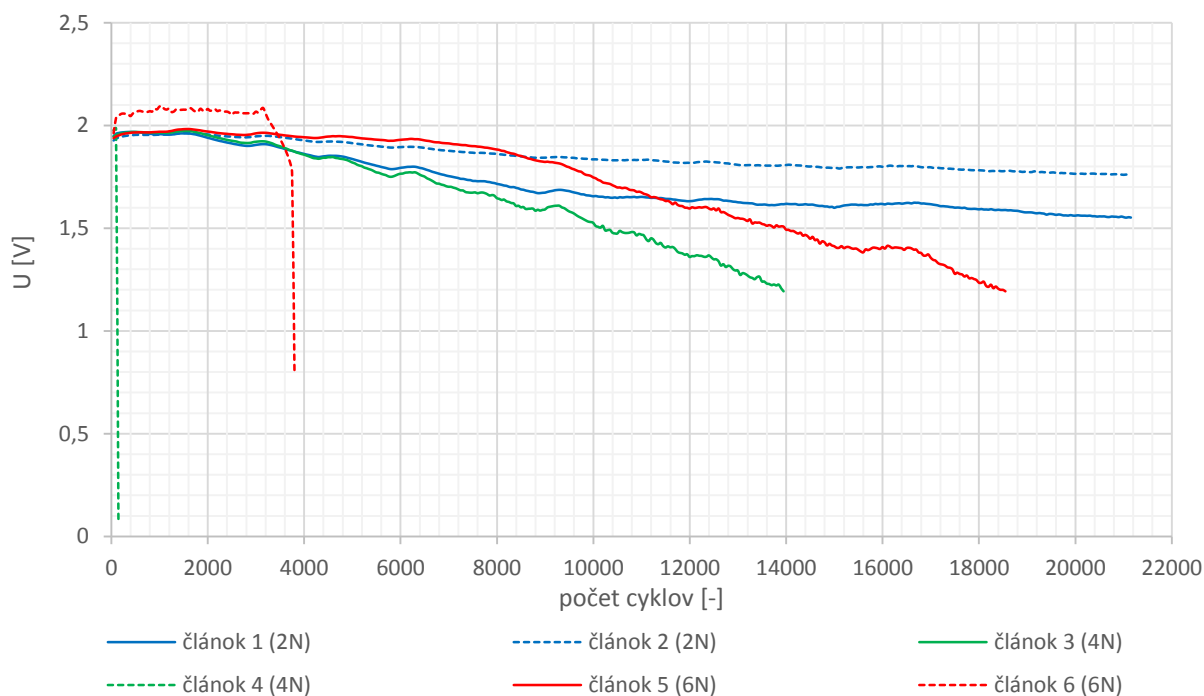
Najnižšou schopnosťou prijať náboj trpel článok č. 1 (2N), čo sa prejavilo na počiatočnom napätí, ktoré bolo o cca 100mV vyššie než u ostatných článkov. Na tomto článku boli však namerané najvyššie hodnoty kapacít (viď Obrázok 34), čo vo výsledku pozitívne ovplyvnilo jeho životnosť a stabilitu priebehu. Vplyv veľkosti kapacity na životnosť dokazujú aj priebehy článkov 3 (4N) a 5 (6N). U nich boli namerané hodnoty kapacít relatívne nízke, čo sa napriek ich veľkej schopnosti príjmu náboja prejavilo na predčasnou ukončení ich životnosti.

Článok č. 2 (2N) vykazuje najnižší nárast napätia k hodnote 2,6V, čo svedčí o lepšej schopnosti príjmu náboja než u ostatných článkov. Pri vysokých napätiach hrozí, že sa záporné elektródy u článkov s nižšou kapacitou začnú nadmerne sulfatovať kvôli zbytočne spotrebovanému prúdu na vnútorný kyslíkový cyklus, čo bola pravdepodobne príčina ukončenia životnosti článkov č. 3 (4N) pri 13950. cykle a článku č. 5 (6N) pri 18550. cykle. Pri vybíjaní sa to prejavilo na poklese napätia pod 1,2V (viď Obrázok 44).

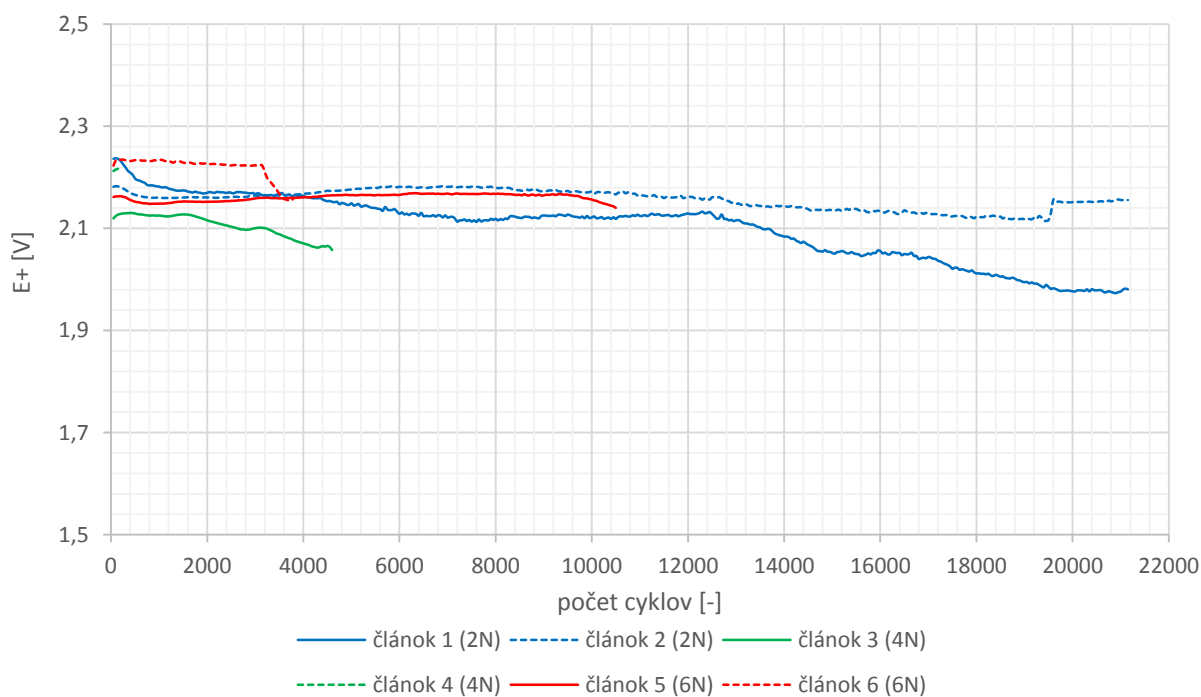
4.7.2 PSoC 1 - vybíjanie

Ak nastane prípad, že niektorý z článkov prekročí spodnú limitujúcu hodnotu 1,2V, meranie sa preruší, nakoľko je životnosť takéhoto článku považovaná za ukončenú. Skrátaná životnosť článku č. 6 (6N) bola z dôvodu poruchy na nabíjacom zdroji a podrobne popísaná v minulej kapitole. Veľmi krátka životnosť u článku č. 4 (4N) nebola spoľahlivo objasnená, každopádne

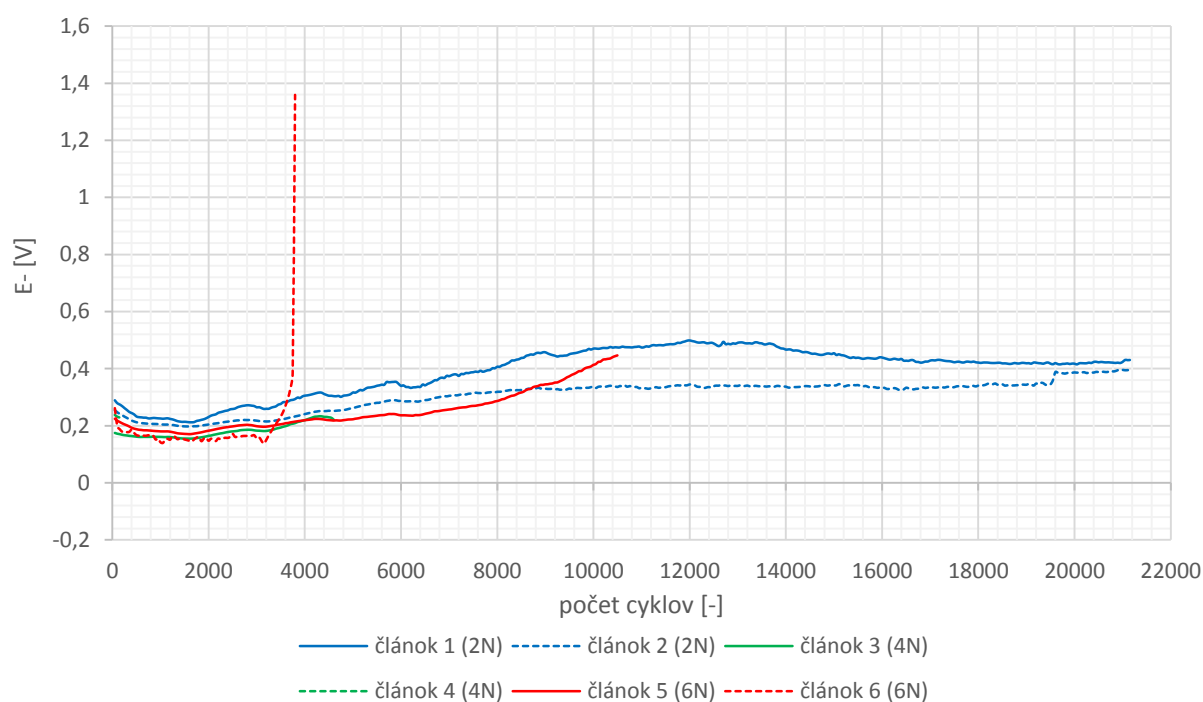
vzhľadom k tomu, že napätie článku pri prvom meraní (ôsmy PSoC cyklus) bolo obdobné ako u ostatných a nasledujúce (108. PSoC cyklus) bolo 0,1V, je možné predpokladať, že došlo k chybe merania napätia tohto článku a jeho životnosť bola ukončená taktiež predčasne.



Obr. 44: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 1 – vybíjanie)



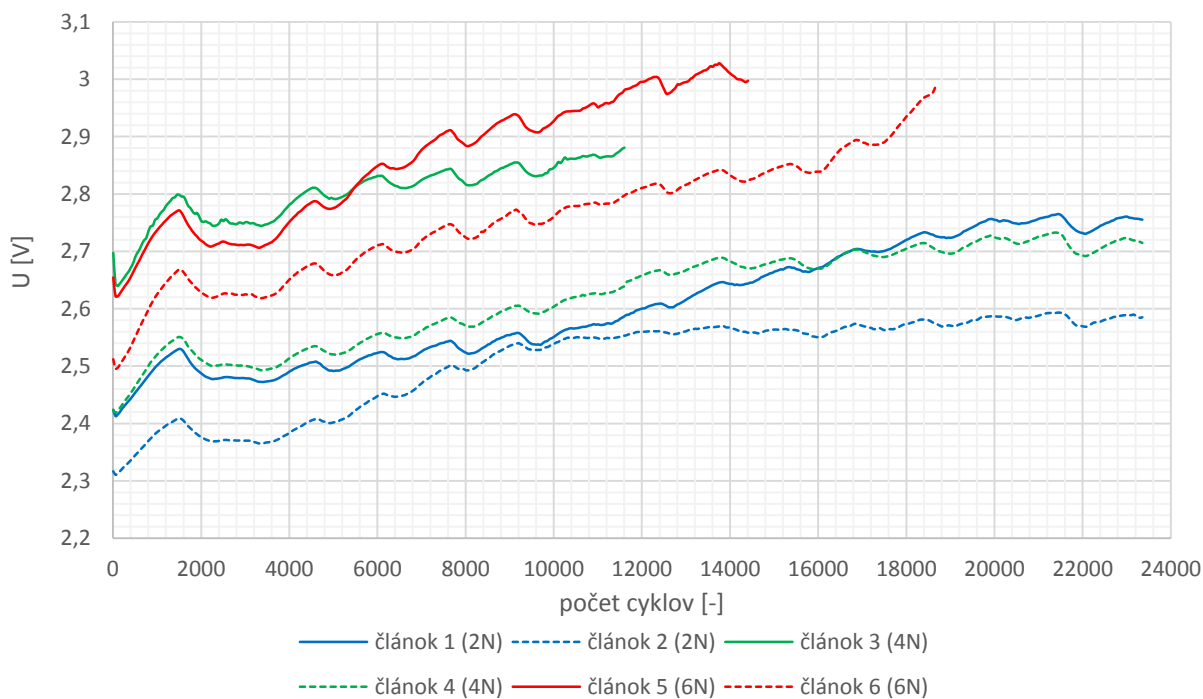
Obr. 45: Závislosť kladného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – vybíjanie)



Obr. 46: Závislosť záporného potenciálu článkov na počte cyklov (PSoC 1 – vybijanie)

4.8 PSoC 2 behy

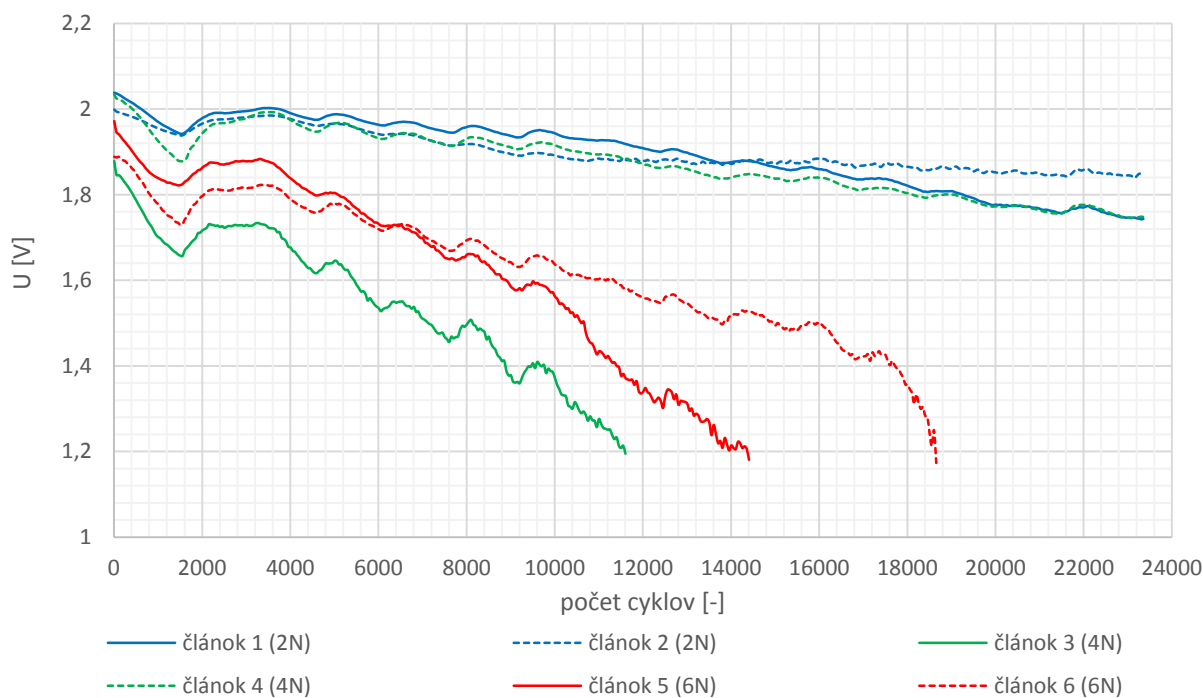
4.8.1 PSoC 2 - nabíjanie



Obr. 47: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 2 – nabíjanie)

PSoC 2 behy pozostávali z 23358 cyklov pri rovnakých podmienkach ako predošlé behy. Meranie prebiehalo po kondicionovacích cykloch bez elektrolytu č. 2, teda v poradí tretích DoD cykloch. Vďaka ich doformovaciemu účinku bola počas cyklovania pozitívne ovplyvnená vnútorná štruktúra článkov, čo zároveň pozitívne ovplyvnilo aj napäťové priebehy počas 2. PSoC cyklovania. Najsignifikantnejší rozdiel zaznamenal článok č. 4 (4N), ktorý po predošlom neúspešnom cyklovaní stabilne držal napätie až do konca merania. Príčinou je vysoká kapacita a schopnosť príjmu náboja (viď kapitola 4.6). U článku č. 6 (6N) došlo k zlepšeniu životnosti o viac ako 200%, avšak rovnako ako u článkov 3 (4N) a 5 (6N) mal jeho priebeh vysoké hodnoty napätia, čo viedlo k markantnému zasulfátovaniu zápornej elektródy a následnému ukončeniu životnosti. Prvá dvojica článkov (2N) mala opäť stabilné priebehy s minimálnymi degradáciami.

4.8.2 PSoC 2 - vybíjanie



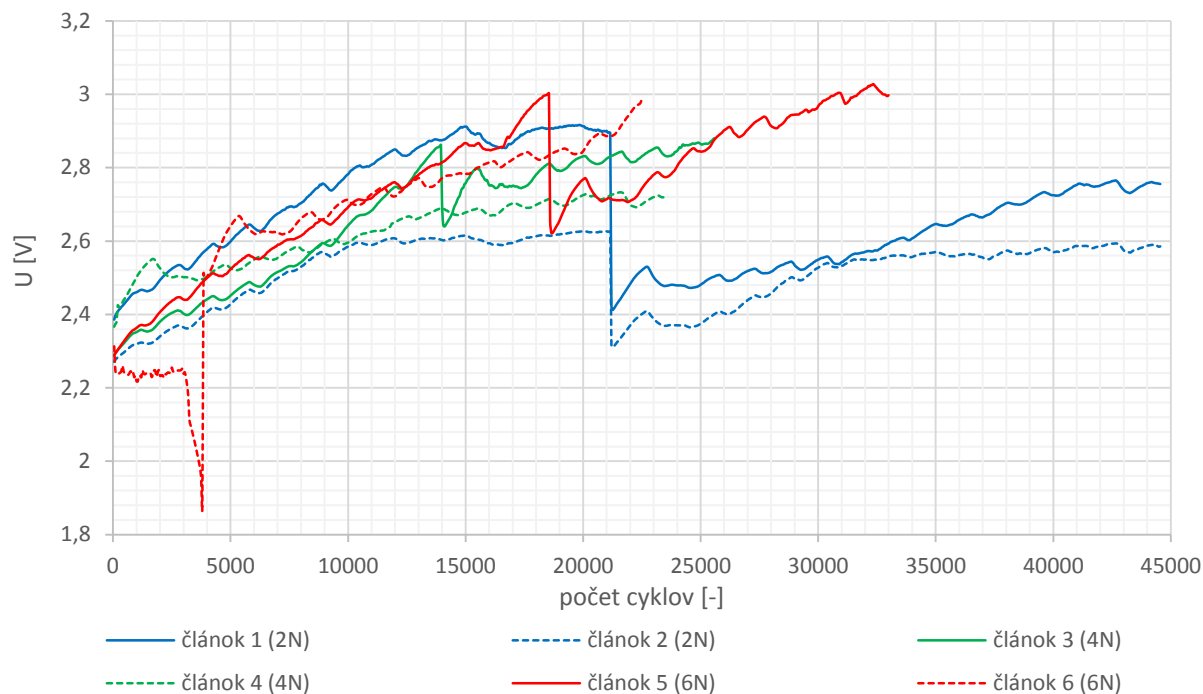
Obr. 48: Závislosť napätia článkov na počte cyklov (PSoC 2 – vybíjanie)

Na krivkách vybíjacieho napätia je zrejme že články s aplikovaným prítlakom 2N sa javia ako najstabilnejšie. Veľmi podobnú stabilitu vykazoval aj 4. článok (4N). Najmenej adekvátnym sa zdali články s prítlakom 6N, ktorých hodnoty napätí poklesli pod 1,2V pred dokončením merania.

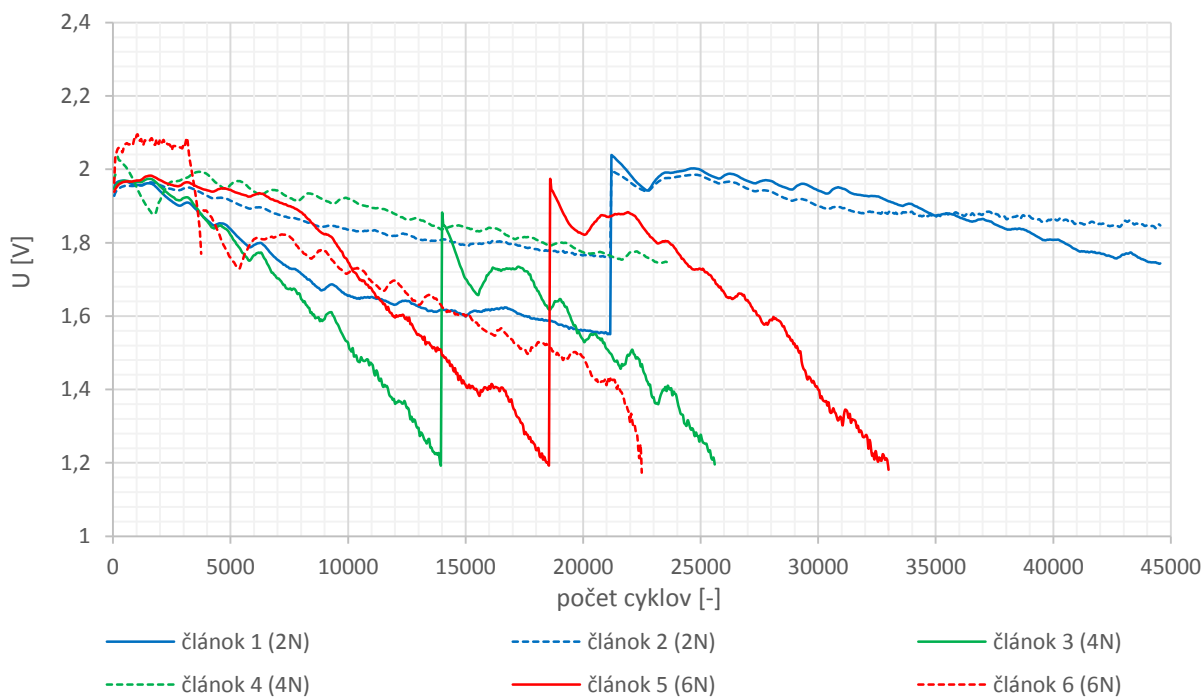
Priebehy napäťových potenciálov nie sú uvedené, nakoľko boli prakticky počas celého cyklovania zakmitané, čo bolo pravdepodobne zapríčinené stratou kontaktu referenčných elektród s elektrolytom kvôli vysychaniu separátorov pri zdĺhavom cyklovaní.

4.9 Vyhodnotenie PSoC cyklovania

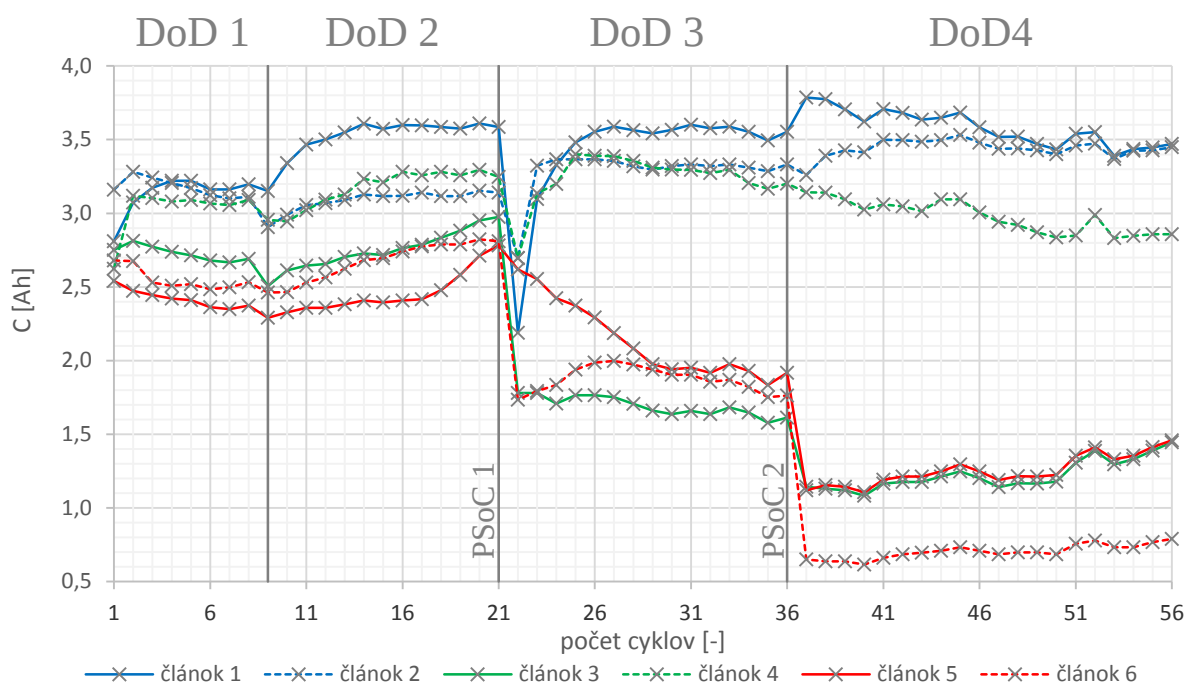
Obrázky č. 49 a 50 zobrazujú napäťové priebehy na jednotlivých článkoch počas oboch PSoC cyklovania.



Obr. 49: Závislosť napätia článkov na počte PSoC cyklov pri nabíjaní



Obr. 50: Závislosť napätia článkov na počte PSoC cyklov pri vybíjaní



Obr. 51: Zmeny kapacity článkov počas jednotlivých kondicionovacích cyklov

Na obrázku č. 51 sú zobrazené diskrétné hodnoty kapacít počas všetkých vykonaných meraní. Z grafickej závislosti kapacity na počte cyklov je zrejmé, aký degradačný účinok na veľkosti kapacít má režim prevádzky olovených akumulátorov v čiastočnom stave nabitia. Pre lepšie pochopenie sú v grafe navyše zobrazené 4. doformovacie cykly, o ktorých už táto práca nepojednáva.

Priebehy článkov s aplikovaným prítlakom 6N vykazujú najprogresívnejší rast napätia. Prítlak 6N spôsobil nadmernú kompresiu na štruktúru elektródy a poréznosť separátorov, čo sa prejavilo enormným podielom degradácií spôsobujúcich najrazantnejší pokles kapacít.

Pri druhom PSoC cyklovaní sa pozoruhodnou stabilitou vyznačoval článok č. 4 (4N), ktorý vďaka kvalitnému doformovaniu počas 3. DoD cyklov disponoval vysokými hodnotami kapacity a schopnosti príjmu náboja. Po druhých PSoC behoch však kapacita u oboch článkoch, kde bol aplikovaný prítlak 4N výrazne klesala (viď Obrázok 51).

Články s prítlakom 2N/cm^2 mali celkovo najstabilnejšie priebehy a ako jediné boli schopné vydržať náročné PSoC behy do konca. Zároveň sa na rozdiel od iných článkov neprejavili predčasnými stratami kapacity. Článok č. 2 (2N) sa vyznačoval najmenším rastom napätia, teda najmenším podielom sulfatácie spôsobenej kyslíkovým cyklom a najstabilnejšou vybíjacou krivkou, čo dokazuje, že pri relatívne optimálnych podmienkach je pre takéto zloženie zápornej aktívnej hmoty prítlak 2N/cm^2 najadekvátnejším prítlakom na potlačenie degradačných mechanizmov.

ZÁVER

Táto bakalárska práca sa zaoberala problematikou olovených akumulátorov pracujúcich v režime hybridných elektrických vozidiel. Najrozšírenejší sekundárnym elektrochemickým zdrojom energie je ventilom riadený olovený akumulátor, ktorý vďaka svojej charakteristike nevyžaduje pravidelné dopĺňanie destilovanej vody. Počas prevádzky dochádza u akumulátorov k rôznym faktorom, ktoré ovplyvňujú ich životnosť. Kvôli čiastočnému nabíjaniu a vybíjaniu VRLA akumulátora spojenému s nepravidelnou prevádzkou HEV je najčastejším degradačným mechanizmom predčasná strata kapacity. Snaha obmedziť degradácie zahŕňa pridanie aditív do zápornej aktívnej hmoty a aplikácia adekvátneho prítlaku na elektródový systém.

Praktická časť pozostávala z výroby experimentálnych elektród s nespojitým systémom rovnobežných rebier. Elektródy boli napastované aktívnou hmotou s prímiesami uhlíku, skelného vlákna a TiO_2 . Hotové články podstúpili formovacie cykly a následne radu kondicionovacích cyklov, ktoré slúžili na ich doformovanie, zistenie ich schopností príjmu náboja a ich kapacít, a na uvedenie článkov do počiatočných podmienok po náročných PSoC cyklovaniach. Články 3 a 5 mali počas doformovacích cyklov najlepšie schopnosti príjmu náboja, priebehy článku 4 boli naopak najmenej vyhovujúce. Príčina zakmitaných priebehov bola zhodnotená ako nedostatočný kontakt a stabilita referenčnej elektródy. Toto tvrdenie bolo overené zamenou referenčných kadmiových elektród u článku 3 a 5 za merkúrosulfátové.

PSoC behy simulovali prevádzku akumulátorov v HEV, pričom boli na dvojice článkov aplikované prítlaky 2, 4 a 6N/cm^2 . Články 1 a 2 (2N) mali počas cyklovania najstabilnejšie priebehy s minimálnymi degradáciami. Životnosť problémového článku č. 4 (4N) skončila počas prvých PSoC behov takmer okamžite. V druhých PSoC cykloch bol však jeho priebeh prekvapivo stabilný. Podobnými charakteristikami disponoval aj článok 6 (6N). Príčinou bolo kvalitné preformovanie článkov v tretích kondicionovacích cykloch. Favorizované články č. 3 (4N) a 5 (6N) ukončili svoju životnosť vždy pred koncom cyklovania kvôli presiahnutiu spodnej napäťovej hranice 1,2V.

Priebehy článkov boli okrem prítlakov ovplyvnené aj ich schopnosťami príjmu náboja, kapacitami a v neposlednej rade aj unikátnymi aditívami v zápornej aktívnej hmote. Vo výsledku merania odhalili, že pri takýchto podmienkach bol najadekvátnejší prítlak 2N/cm^2 .

LITERATÚRA

- [1] MAREK, J.; STEHLÍK, L. *Hermetické akumulátory v praxi* / Jiří Marek, Luděk Stehlík. Praha: IN-EL, 2004, 141 s. : il. ISBN 80-86230-34-1.
- [2] FRONIUS.com, *Historie akumulátoru* [online].[cit. 2014-12-6]. Dostupné na www: http://www.fronius.com/cps/rde/xchg/SID-976CE65C-90EB7888/fronius_ceska_republika/hs.xsl/28_8177.htm#.VI27yCuG__5
- [3] zvlasak.net, *Olověné automobilové akumulátory - konstrukce*, 2002 [online].[cit. 2014-12-6]. Dostupné na www: http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf
- [4] KREJČÍ, F. *Konstrukce olověných akumulátorů*, 2010 [online].[cit. 2014-12-6]. Dostupné na www: <http://elektrika.cz/data/clanky/akumulatory/view>
- [5] MASTNÝ, P.; DRÁPELA, J.; MIŠÁK, S.; MACHÁČEK, J.; PTÁČEK, M.; RADIL, L.; BARTOŠÍK, T.; PAVELKA, T. *Obnovitelné zdroje elektrické energie* [online]. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011, 254 s. [cit. 2014-12-14]. ISBN 978-80-01-04937-2.
- [6] FRONIUS.com, *Druhy akumulátorů* [online].[cit. 2014-12-13]. Dostupné na www: http://www.fronius.com/cps/rde/xchg/SID-CAE97E34-60827B9E/fronius_ceska_republika/hs.xsl/28_8173.htm#.VI3B_yuG__4
- [7] HAMMERBAUER, J. *Olověné akumulátory*, 2006 - [online].[cit. 2014-12-13]. Dostupné na www: <http://canov.jergym.cz/elektro/clanky2/olov.pdf>
- [8] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V., *Alternativní zdroje energie*. Brno : VUT, 2006. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [9] ČECH, T. *Zkoumání vlivu přtlaku na životnost olověných akumulátorů pro hybridní elektrická vozidla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 58 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
- [10] CALÁBEK, M.; MICKA, K.; BAČA, P.; KŘIVÁK, P., *A fundamental study of the effects of compression on the performance of lead accumulator plates*. Journal of Power Sources 95 97, 2001. 11s.
- [11] ae.pwr.wroc.pl, *Hybrid Electrical Vehicles* [online].[cit. 2014-12-14]. Dostupné na www: http://www.ae.pwr.wroc.pl/filez/20110606092353_HEV.pdf
- [12] en.wikipedia.org, *Hybrid vehicle drivetrain* [online].[cit 2014-12-14]. Dostupné z www: http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_vehicle_drivetrain
- [13] betterparts.org, *Toyota Prius* [online].[cit. 2014-12-14]. Dostupné na www: <http://srv2.betterparts.org/images/toyota-prius-06.jpg>
- [14] FRYDA, D. *Efekt přtlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami s příměsí skelných vláken*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2013. 67 s., 0 s. příloh. Vedoucí práce: doc. ing. Petr Bača, Ph.D.
- [15] BAČA, P., *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA* . Brno, 2007. 89 s. Habilitační práce. VUT v Brně.

ZOZNAM SYMBOLOV, VELIČÍN A SKRATIEK

Cd	Kadmium
H ₂ O	Voda
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
H ₃ PO ₄	Kyselina fosforečná
O	Kyslík
Pb	Olovo
PbO ₂	Oxid olovičitý
PbSO ₄	Síran olovnatý
Sb	Antimón
Sn	Cín
AGM	(Absorbent Glass Mat) – separátor zo sklenených vlákien
PCL	(Premature Capacity Loss) – predčasná strata kapacity
PSoC	(Partial State of Charge) – režim čiastočného nabitia
VRLA	(Valve Regulated Lead Acid) – ventilom riadený olovený akumulátor
HEV	(Hybrid Electric Vehicle) – hybridné elektrické vozidlo
DoD	(Depth of Discharge) – hĺbka vybitia