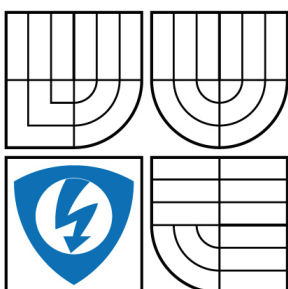


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

VLIV PŘÍMĚSÍ V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA.

INFLUENCE ADMIXTURE IN LEAD-ACID BATTERY FOR HYBRID ELECTRIC VEHICLES.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

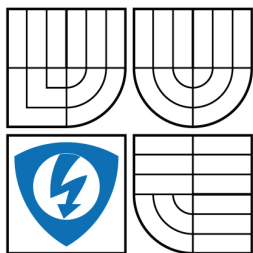
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MAREK SVOBODA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. RADEK BILKO

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Marek Svoboda

ID: 72881

Ročník: 3

Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Vliv příměsí v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla.

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte problematiku olověných akumulátorů. Seznamte se s dosavadním automatickým měřicím pracovištěm. U testovaných článků sledujte U , I , E , R_k a R_m . Vyhodnoťte změny sledovaných veličin s ohledem na optimalizaci životnosti akumulátoru.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

Vedoucí práce: Ing. Radek Bilko

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.

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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Marek Svoboda
Bytem: Havanská 2810/5, 39005, Tábor
Narozen/a (datum a místo): 30.7.1986, Tábor

(dále jen "autor")

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.

(dále jen "nabyvatel")

Článek 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
- ☐ diplomová práce
- ☒ bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Vliv příměsí v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla.

Vedoucí/školicel VŠKP: Ing. Radek Bilko

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě - počet exemplářů 2
- ☒ elektronické formě - počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.

3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.

4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užívat, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
 - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
 - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
 - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....

Nabyvatel

.....

Autor

ABSTRAKT:

Olověné akumulátory v hybridních elektrických vozidlech (HEV) pracují v režimu PSoC (Partial State of Charge). Právě v tomto režimu dochází k novým mechanismům poruch. Tyto mechanismy jsou dávány do souvislosti s nevratnou sulfatací především záporných elektrod.

Úkolem výzkumu je, aby sulfatace záporné elektrody již nebyla limitujícím faktorem životnosti článku a zlepšení životnosti olovených akumulátorů plánovaných pro použití v HEV.

ABSTRACT:

Lead-acid batteries of hybrid electric vehicles (HEV) are functioning in PSoC regime (Partial State of Charge). In PSoC regime new fail mechanisms occure. These mechanisms usually lead to nonreversible sulphation of negative electrodes.

Main aim of this research is to avoid negative electrode sulphation and to improve lifetime of lead-acid accumulators used in HEV.

KLÍČOVÁ SLOVA:

hybridní elektrické vozidlo, olovený akumulátor, ventilem řízený olovený akumulátor, stav částečného nabití, předčasná ztráta kapacity

KEY WORDS:

hybrid electric vehicles, lead-acid accumulator, valve regulated lead acid batteries, partial state of charge, premature capacity loss

Bibliografická citace mé práce:

SVOBODA, M. *Vliv příměsí v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla..* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Radek Bilko.

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 3. 6. 2009

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Radku Bilkovi za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných během řešení semestrálního projektu a bakalářské práce. Dále děkuji doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. a Ing. Pavlovi Abrahamovi za poskytnuté odborné rady.

Rád bych také poděkoval mým rodičům za podporu během studia.

V Brně dne 3. 6. 2009

.....

Obsah

1	Úvod	8
2	Vozidla na elektrický pohon.....	9
3	Hybridní vozidla	10
3.1	Dva koncepty hybridních vozidel:.....	10
4	Elektrochemické zdroje	12
4.1	Primární články	12
4.2	Sekundární články	13
4.3	Palivové články	14
5	Olověné akumulátory	15
5.1	Rozdělení olověných akumulátorů podle použití	15
5.1.1	Startovací baterie	15
5.1.2	Trakční baterie	16
5.1.3	Staniční baterie	16
5.2	Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie.....	16
5.2.1	Konvenční akumulátory	16
5.2.2	Spirálové baterie	17
5.2.3	VRLA článek	17
5.2.4	Gelové baterie.....	17
5.2.5	AGM baterie	18
5.3	Princip činnosti	18
5.4	Konstrukce.....	20
5.4.1	Elektrody	20
5.4.2	Separátory	20
5.4.3	Elektrolyt	21
5.4.4	Akumulátorové nádoby a víka.....	21
5.5	Degradační mechanizmy VRLA baterií	22
5.5.1	Degradační mechanizmy při režimu PSoC.....	22
5.5.2	Problematika PCL (předčasná ztráta kapacity)	22
6	Popis experimentálních článků	23
7	Metodika měření pracovního režimu akumulátorů v HEV	24
7.1	Automatizované měřicí pracoviště pro pracovní režim olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech	25
8	Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota.....	26
8.1	Automatizované měřicí pracoviště pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota	28
9	Sledování vlivu příměsí na vlastnosti záporných elektrod v režimu PSOC v hermetizovaném stavu	29
9.1	Experiment: PSoC cyklování.....	30
9.2	Experiment: měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota	33
9.3	Experiment: Snímky získané z elektronového environmentálního rastrovacího mikroskopu	34
10	Závěr.....	37
11	Seznam použitých zdrojů.....	38

1 Úvod

Trendem dnešní doby je snižování využití fosilních paliv a s tím související snížení produkce znečištění. Velký podíl na vzniku znečištění ovzduší mají automobily. Patrné je to především ve velkých městech, kde je znečištění ovzduší způsobené automobilizmem největší. Dalším důvodem pro hledání alternativních zdrojů pohonu je zmenšování zásob ropy a neustále rostoucí cena pohonných hmot.

Jedno z možných řešení výše popsaných problémů je použití hybridních a elektrických vozidel. Širšímu rozšíření elektrických vozidel prozatím brání jejich vysoká cena a malý dojezd. Vysoká cena je důsledek produkce menších sérií oproti verzím se spalovacím motorem.

Hybridní elektrická vozidla (HEV) zachovávají výhody benzínových a naftových motorů, jako je dlouhý dojezd a odstraňují jejich nedostatky použitím elektromotoru. V závislosti na okolnostech jízdy se využívá buď spalovací motor nebo elektromotor. Akumulátory využívané v hybridních vozidlech se za jízdy průběžně dobíjejí, proto jsou menší než akumulátory využívané v elektromobilech. Hybridní elektrická vozidla jsou vhodný mezikrok při transformaci automobilového průmyslu. Poskytují čas na restrukturalizaci dopravní infrastruktury, především na stavbu sítě dobíjecích stanic, které by umožnily masové rozšíření elektromobilů.

Jako systém pro uchování energie lze použít, mimo jiné, olověný akumulátor. Akumulátory pro hybridní elektrická vozidla musí pracovat tak, aby byly schopny nabíjet se například při rekuperačním brzdění. Proto je používán režim částečného nabití (Partial State of Charge, PSOC), kdy je akumulátor nabit přibližně z 50% a přijímání elektrického náboje je velmi efektivní i při vysokém nabíjecím proudu. V režimu částečného nabití ale dochází k nežádoucím jevům, které se projevují ztrátou kapacity a ztrátou nabíjecí schopnosti. Tyto jevy jsou označovány jako PCL.

Jednou z možností jak předejít nežádoucím jevům je nalezení nových přísad do aktivních hmot olověných akumulátorů. Problematika optimalizace záporné aktivní hmoty je cílem této práce.

2 Vozidla na elektrický pohon

Myšlenka využití elektromotoru v automobilech není nová. První automobily na elektrický pohon se začaly vyrábět již ve druhé polovině 19. století. Umožnily to převratné objevy v oblasti elektřiny a magnetizmu. Michael Faraday popsal princip elektromagnetické indukce a umožnil tak konstrukci elektromotorů, první funkční elektromotor byl sestaven roku 1833 Thomasem Davenportem. Gaston Platné vytvořil roku 1859 první prakticky použitelný olověný akumulátor.

V počátcích automobilizmu elektromobily směle konkurovaly parním i spalovacím motorům. Camille Jenatzy v roce 1899 překonal v elektromobilu (viz obrázek č.1) vlastní konstrukce jako první rychlost 100km/h. Na počátku 20. století byly elektromobily v USA rozšířenější než vozidla se spalovacími motory. Doba největšího rozšíření elektromobilů trvala přibližně do roku 1940, ale se zdokonalením spalovacích motorů význam elektromobilů velmi rychle upadal. Teprve na počátku 90. let 20. století se myšlenka elektromobilu opět stává aktuální, především díky snaze o šetření fosilních paliv. Začínají se také vyvíjet vozidla kombinující elektrický a spalovací motor. [1]

Jako zajímavost lze uvést Švýcarské obce Braunwald, Gimmelwald, Mürren, Niederrickenbach, Riederalp, Saas Fee, Stoos, Wengen BE a Zermatt, kde je dovolen pouze provoz elektromobilů. Toto opatření je zde zavedeno především kvůli ochraně životního prostředí. Další důvod je ten, že v okolí je několik vodních elektráren, které dodávají levnou elektrickou energii.



Obr. 1: Camille Jenatzy v elektromobilu vlastní konstrukce.



Obr. 2: Hansa-Lloyd Elektromobil CL5 nebo DL5, 1923

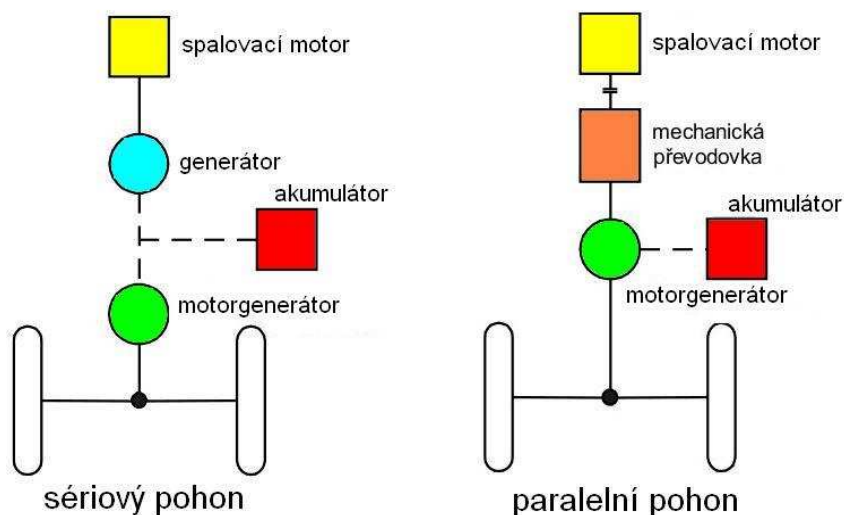
3 Hybridní vozidla

Hybridní pohon je označení pro kombinaci několika zdrojů energie pro pohon vozidla. Hybridní pohon využívá především výhod jednotlivých pohonů při různých režimech jízdy. Nejvíce je využíván hybridní pohon kombinující spalovací motor a elektromotor. Elektromotor má nízkou hlučnost, žádné výfukové zplodiny a vysokou účinnost, nevýhodou je vyšší hmotnost bateriového systému. Spalovací motor umožňuje velký dojezd. Vozidlo je také vybaveno generátorem, který v době, kdy je spalovací motor méně zatížen (například při brzdění nebo volnoběhu), nabíjí akumulátor. Elektromotor poté tuto energii uloženou v akumulátoru spotřebovává (například pomáhá spalovacímu motoru při akceleraci, popřípadě sám pohání vozidlo). Akumulátor v hybridním elektrickém vozidle musí pracovat v režimu částečného nabití (PSoC), aby byl schopen akumulovat vytvářenou elektrickou energii. Nabití se pohybuje přibližně kolem 50%, při tomto stavu nabití jsou schopny akumulátory nabíjet se velmi efektivně i velkým nabíjecím proudem např. z rekuperačního brzdění. [2]

3.1 Dva koncepty hybridních vozidel:

paralelní: vychází z klasického uspořádání vozidla. Spalovací motor je přes převodovku připojen na kola. Na stejné hřídeli je navíc uložen motorgenerátor, ten je připojen na akumulátor a podle potřeby se chová jako motor nebo jako generátor a odstraňuje výkonové špičky spalovacího motoru.

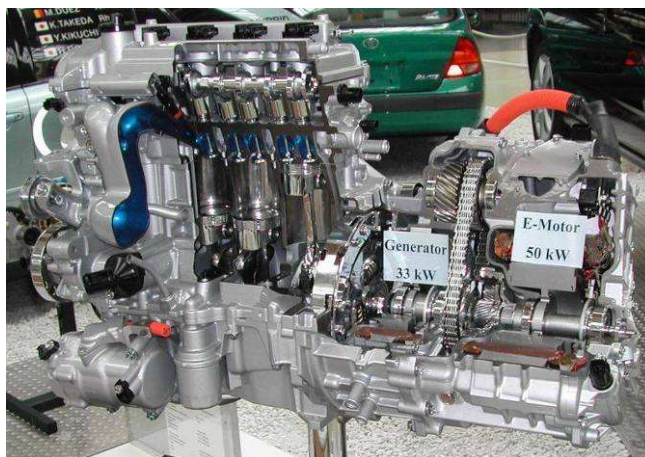
sériový: spalovací motor pohání pouze generátor, který vyrábí elektrickou energii. Kola jsou napojena na hnací motorgenerátor, který spotřebovává energii vyrobenou generátorem, popřípadě energii při brzdění také vyrábí. Přebytky energie jsou ukládány do akumulátoru.



Obr. 3: Schéma sériového a hybridního pohonu

Příkladem sériově vyráběných hybridních automobilů jsou: Toyota Prius, Honda Civic Hybrid, Toyota Camry Hybrid, Ford Escape Hybrid, Nissan Altima Hybrid, Toyota Highlander Hybrid, Lexus RX 400h, Mercury Mariner Hybrid, Chevrolet Malibu Hybrid, Lexus LS 600h L. [3]

Další velké automobilky jako Mercedes, Nissan nebo Volkswagen plánují výrobu vlastního hybridního automobilu. [4] [5] [6]



Obr. 4: Řez hybridním motorem firmy Toyota (paralelní pohon)



Obr. 5: Závodní hybridní automobil Honda Civic hybrid (paralelní pohon)



Obr. 6: Nákladní hybridní automobil Liebherr T 282 B (sériový pohon)

4 Elektrochemické zdroje

4.1 Primární články

Jako primární články se označují elektrochemické zdroje, které obsahují omezené množství aktivních materiálů účastnících se chemických reakcí. Po proběhnutí těchto elektrochemických reakcí články ztrácejí svoji funkci. Produkty reakcí nelze vnějším elektrickým proudem převést zpět v aktivní materiály.

Bylo vyvinuto značné množství typů primárních článků. Řada z nich se však neosvědčila ať už z ekonomických, provozních či ekologických příčin. V současné době se vyrábí především: články na bázi C - Zn, alkalické články s MnO_2 , články na bázi Hg - Zn, články na bázi Ag - Zn, články na bázi Zn - vzduch, články na bázi Hg - Cd, články na bázi Mg - MnO_2 . [7]

Tab. 1: Přehled používaných primárních článků

systém	katoda	anoda	elektrolyt	Un (V)
C - Zn	MnO ₂	Zn	NH ₄ Cl, ZnCl ₂	1.50
Zn - MnO ₂	MnO ₂	Zn	KOH, NaOH	1.50
Hg - Zn	HgO	Zn	KOH, NaOH	1.35
Ag - Zn	Ag ₂ O	Zn	KOH	1.60
Zn-vzduch	O ₂	Zn	KOH, NaOH	1.40
Hg-Cd	HgO	Cd	KOH	0.91
Mg - MnO ₂	MnO ₂	Mg	MgCl ₂ , LiCr	2.00



Obr. 7: Primární články Duracell

4.2 Sekundární články

Sekundární články lze opakovaně dobíjet. Stejně jako primární články mají i sekundární články omezený počet aktivních materiálů. Chemické reakce, které v sekundárním článku probíhají, jsou vratné, lze je vnějším elektrickým proudem převést zpět na aktivní materiály. Reakce, které v článcích probíhají, mají často účinnost blížící se 100%. Je nutné provádět odstávky na dobíjení. Jedno nabití a vybití se nazývá cyklus. Počet cyklů je jedním z hlavních parametrů nabíjecích článků, stejně tak jako nabíjecí proud, nabíjecí doba a samovybití.

Mezi běžně používané sekundární baterie patří: olověné akumulátory, akumulátory založené na systému Ni - Cd, Ni - Fe nebo Ni - Zn, baterie na bázi NiMH, baterie na bázi Li - ion a Li - pol, baterie na bázi Zn - O₂, alkalické akumulátory na bázi MnO₂, baterie na bázi Ag - Zn, baterie na bázi Br - Zn, baterie na bázi Ni - H₂, baterie na bázi Na - S, baterie na bázi Na - metalchlorid. [7]

Tab. 2: Přehled nejčastěji používaných sekundárních článků [7]

systém	Životnost – do 80 % kapacity (cyklů)	Napětí na článek (V)
Ni - Cd	1,500	1.25
Ni - MH	300-500	1.25
Pb	200-300	2
Li - ion	500-1,000	3.6
Li - pol	300-500	3.6
MnO ₂	50 (do 50 %)	1.5

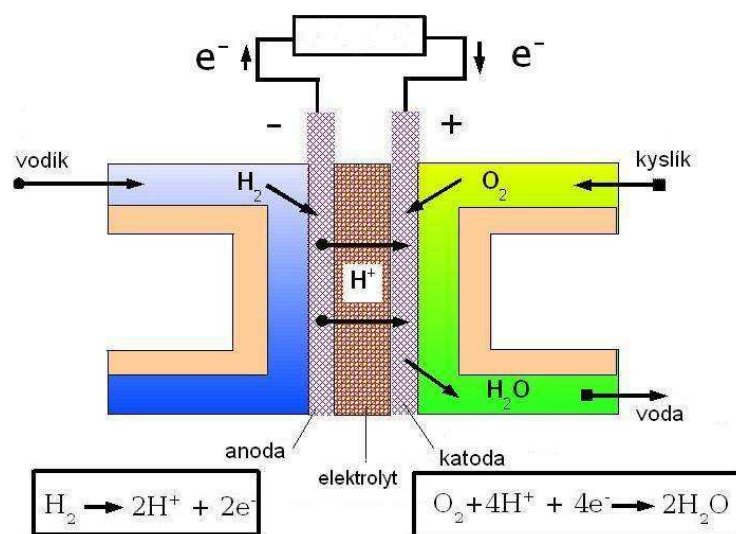


Obr. 8: Sekundární články

4.3 Palivové články

Palivový článek je elektrochemický zdroj, probíhá v něm tzv. studené spalování paliva za vzniku elektrického proudu. Princip spočívá v kontinuálním dodávání paliva ke katodě a okysličovadla k anodě. Mezi anodou a katodou je elektrolyt. Na rozdíl od primárních a sekundárních článků, kde se reakcí účastní elektrody, v palivovém článku slouží elektrody jako katalyzátory a neopotřebovávají se. V článku se spotřebovává palivo a okysličovadlo. Jako palivo se využívá vodík, methan, methanol nebo kyselina mravenčí. Jako okysličovadlo se využívá především kyslík nebo peroxid vodíku. Elektrody jsou zhotoveny z kovu nebo uhlíkových nanotrubiček a potaženy nejčastěji platinou nebo paladiem. Jako elektrolyt mohou sloužit kyseliny (kyselina trihydrogen fosforečná) nebo zásady (hydroxid draselný).

Palivové články mají využití především v kosmickém programu. Palivovými články byly vybaveny lodě Apollo a jsou jimi vybaveny i současné raketoplány. Využití mají ale i v hybridních automobilech nebo jako alternativní zdroj k notebookům. [8]



Obr. 9: Schéma vodíkového palivového článku

5 Olověné akumulátory

První prakticky použitelný olověný akumulátor sestavil v druhé polovině 19. století Gaston Planté. Od té doby se zvládly všechny technologické postupy výroby. Olověný akumulátor má proti ostatním sekundárním zdrojům celou řadu výhod. Patří mezi ně nízká cena, dostupnost olova, spolehlivost, vysoké jmenovité napětí, vysoký výkon, vysoká elektrochemická účinnost, velká životnost a možnost recyklace všech použitých materiálů. V současné době olověné akumulátory představují ve světovém měřítku asi 60% všech prodaných baterií a tím se stávají nejpoužívanějšími sekundárními zdroji elektrické energie. [7]

5.1 Rozdělení olověných akumulátorů podle použití

5.1.1 Startovací baterie

Startovací baterie jsou určeny pro startování spalovacích motorů a k napájení jejich příslušenství. Hlavním požadavkem na startovací baterii je schopnost poskytovat krátkodobě (během startování) velké proudy a velká kapacita pro malé vybíjecí proudy. Po spotřebování části energie se baterie dobíjí alternátorem. Akumulátor je vhodné udržovat v nabitém stavu, plně nabitý akumulátor nezamrzne ani při -40°C , zatímco vybitý zamrzne těsně pod bodem mrazu a vzniklý led poškozuje elektrody. Pokud nedojde k fyzickému poškození, tak životnost baterie je při správném používání 4 – 6 let. 12V olověné baterie pro osobní automobily se vyrábějí s kapacitou mezi 30 a 100Ah. [9]

5.1.2 Trakční baterie

Trakční baterie se využívají pro pohon elektrických vozidel. Konstrukce je zaměřena na maximální životnost v provozu. Rozlišujeme akumulátory pro malou a velkou trakci. Akumulátory pro malou trakci mají kapacitu 12 – 180 Ah a napětí 6 – 12V. Využívají se především v golfových a invalidních vozících, elektrických skútrech, elektromobilech a elektrických člunech. Pro velkou trakci se vyrábějí články o kapacitách do 1500Ah s napětím 2V. Využívají se například u lokomotiv. [9]

5.1.3 Staniční baterie

Staniční baterie slouží jako zdroj nouzového napájení při přerušení dodávky elektřiny z rozvodné sítě. Je nutné, aby byly spolehlivé a měly dlouhou životnost v provozu trvalého dobíjení. Vyrábějí se v širokém rozsahu kapacit od relativně malých článků pro UPS aplikace, až po články určené pro záložní napájení celých objektů s kapacitou dosahující až 20000Ah. Životnost je podle konstrukce i více jak 15 let. [9]



Obr. 10: Startovací baterie, trakční baterie a staniční baterie

5.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie

5.2.1 Konvenční akumulátory

Konvenční akumulátory se zaplavenými elektrodami jsou všechny konstrukce akumulátorů, které mají elektrody ponořené do elektrolytu. Hladina elektrolytu nesmí klesnout na úroveň horních okrajů elektrod, aby nedošlo k poškození článků. Dodávají se s elektrolytem nebo v suchém stavu bez elektrolytu. Akumulátory dodávané s elektrolytem se mohou okamžitě používat. Nevýhodou je nemožnost dlouhodobého skladování, kdy se samovybíjením a následnou nevratnou sulfatací mohou znehodnotit. Akumulátory dodávané bez elektrolytu lze dlouhodobě skladovat (v suchých prostorech se stálou teplotou), ale před použitím se musí naplnit elektrolytem a dobít.

Otevřený článek není opatřen víkem a plyny vznikající při reakcích mohou volně unikat. Nevýhodu představují úniky aerosolu do ovzduší.

5.2.2 Spirálové baterie

Spirálové elektrody mají elektrody spirálovitě stočené. Separátor je udržován pod vysokou kompresí, to umožňuje dosažení velkého výkonu a dlouhé životnosti. Plocha elektrod je mnohem větší než u baterie s plochými deskami.

5.2.3 VRLA článek

VRLA akumulátor (z anglického Valve Regulated Lead Acid batteries) je bezúdržbový článek s regulačním ventilem, česky nazývaný rekombinační nebo hermetizovaný. Má nádobu vybavenou přetlakovým ventilem. Dosáhne-li plyn předem definovaného tlaku, umožní ventil jeho upuštění. Ventil je nesnímatelný, tudíž do článku není nutné doplňovat elektrolyt. VRLA akumulátory neobsahují elektrolyt v kapalném skupenství, proto mohou pracovat v libovolné poloze. Pro výrobu elektrod se používá olovo legované vápníkem, aby se snížila elektrolyza vody na kyslík a vodík. V článku probíhá účinná rekombinace vodíku a kyslíku zpět na vodu. Akumulátory řízené ventilem se vyrábějí jako gelové nebo AGM. [7]



Obr. 11: Bezúdržbové VRLA baterie

5.2.4 Gelové baterie

Gelové baterie obsahují činidlo, které vytváří z elektrolytu gel. Gelatizační činidlo je oxid křemičitý SiO_2 s velkým povrchem. Pracují na stejném principu jako konvenční akumulátory. [7]

5.2.5 AGM baterie

AGM články (z anglického Absorbed Glass Mat) jsou baterie s elektrolytem nasáklým ve skelné tkanině, která je mezi elektrodami. [7]

5.3 Princip činnosti

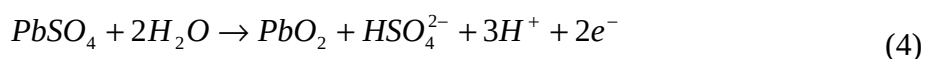
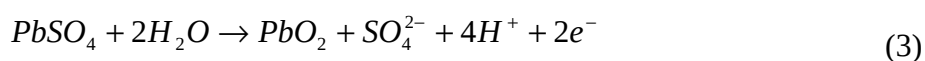
Ponoří-li se dvě olovené destičky do zředěné kyseliny sírové, začnou probíhat následující děje: v roztoku H_2O jsou disociovány molekuly kyseliny sírové H_2SO_4 na anionty SO_4^{2-} , HSO_4^- a kationty H^+ . Z olovených destiček se uvolňují kationty olova Pb^{2+} a destičky samotné tak získávají stejný záporný náboj. V blízkosti destiček se kationty olova a anionty SO_4^{2-} slučují na síran olovnatý $PbSO_4$ a na obou destičkách se vytvoří jeho vrstva. Výsledné elektrické napětí článku je nulové, získali jsme nenabitý článek.

Po připojení stejnosměrného napětí k oběma oloveným destičkám začnou v článku probíhat následující reakce.

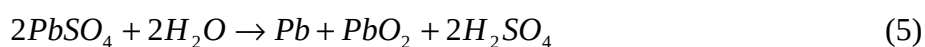
Na záporné elektrodě probíhají reakce:



Na kladné elektrodě probíhají reakce:



Celková nabíjecí reakce akumulátoru je:



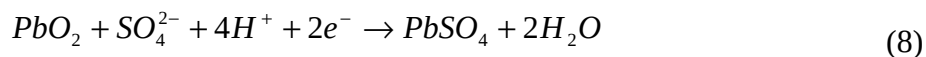
Při nabíjení se v roztoku vytvářejí další molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne. Po ukončení nabíjení vznikne článek, jehož záporná elektroda je potažena vrstvou houbovitého šedého olova a kladná elektroda je potažena vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého PbO_2 . Napětí takového článku je přibližně 2V.

Vybíjecí reakce jsou přesně opačné než nabíjecí. Při vybíjení se snižuje hustota elektrolytu a na obou elektrodách vzniká síran olovičitý $PbSO_4$.

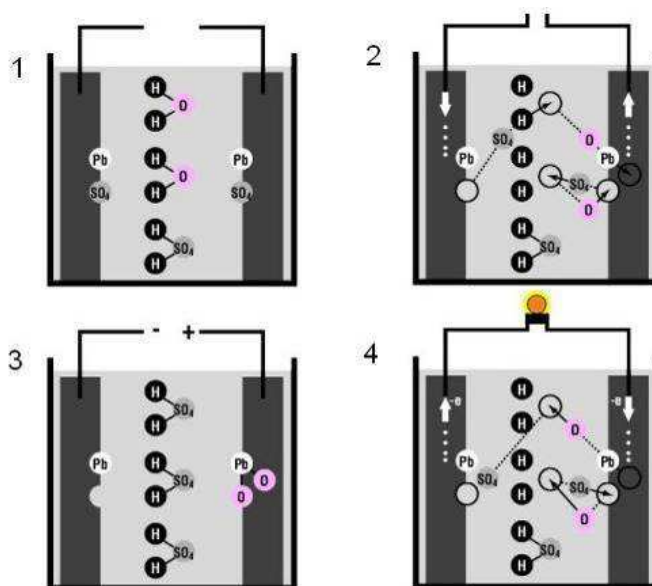
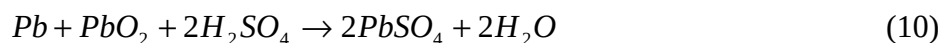
Na záporné elektrodě probíhají reakce:



Na kladné elektrodě probíhají reakce:



Celková vybíjecí reakce akumulátoru je:



Obr. 12: Schéma principu činnosti olověného akumulátoru:

Popis k obrázku č.12:

1. ve vybitém stavu jsou obě desky pokryty vrstvou síranu olovnatého
2. chemické procesy během nabíjení
3. v nabitém stavu je záporná elektroda pokryta olovem, kladná elektroda oxidem olovičitým
4. chemické pochody během vybíjení

5.4 Konstrukce

5.4.1 Elektrody

Elektrody jsou tvořeny nosnou mřížkou a na mřížce napastovanou aktivní hmotou. Mřížka musí být dostatečně mechanicky odolná. Mřížky bývají vyrobeny ze slitiny olova, především Pb – Ca nebo Pb – Sn s příměsí aditiv Sn, Cd, Se.

Záporné elektrody se vytvářejí především jako mřížkové odléváním, válcováním nebo tažením z pásu. Mřížky jsou různých tvarů: vodorovné, svislé, šikmé, paprskové.

Kladné elektrody jsou více namáhány chemickými reakcemi, mají kratší životnost než elektrody záporné a proto limitují životnost akumulátoru. Vyrábějí se různé konstrukce kladných elektrod:

Velkopovrchové elektrody se odlévají z čistého olova, mají tloušťku 7 – 12 mm. Na povrchu se elektrochemicky vytvoří vrstva oxidu olovičitého.

Mřížkové elektrody se zhotovují odléváním z olova, které je legováno antimonem. Mřížkové elektrody mají řadu výhod: snadnou výrobu, malou hmotnost, objem a nízkou cenu. Nevýhodou je nízká životnost. Aktivní materiál je na mřížku přichycen ve formě pasty. Do pasty se také přidávají příměsi pro zvýšení životnosti baterií.

Trubkové elektrody mají dlouhou životnost. Jsou sestaveny z oloveného hřebene, jehož trny jsou zasunuty v trubicích z textilních vláken odolných kyselině sírové.

Tyčové elektrody jsou podobné mřížkovým elektrodám, svislá žebra jsou zesílena do tvaru tyček.

Dalším typem elektrod jsou **bipolární elektrody**. Tyto elektrody jsou zvláštní tím, že z jedné strany mají kladnou aktivní hmotu a z druhé strany zápornou aktivní hmotu. Elektrolyt každého článku musí být od sousedního dokonale oddělen. Toto oddělení je ovšem technologicky náročné, proto se bipolární elektrody příliš nevyužívají.

Pasty pro aktivní hmoty elektrod se vytvářejí míšením oloveného prachu s kyselinou sírovou a dalšími přísadami. Přesné složení a výrobní postup past je výrobním tajemstvím jednotlivých výrobců.

5.4.2 Separátory

Separátory se umísťují do mezielektrodových prostor. Mechanicky oddělují elektrody, zabraňují tak náhodnému dotyku elektrod, tvorbě vodivých můstků. Podpírají aktivní hmotu a zabraňují jejímu vypadávání. Nebrání však volnému přístupu elektrolytu k elektrodám.

Papírové separátory se vyrábějí z vláken celulózy impregnované vhodnou pryskyřicí pro zvýšení životnosti. Výhodou je nízká cena, nevýhodou kratší životnost.

Mikroporézní separátory se zhotovují z PVC, pryže nebo polyethylenu. Mají malé póry, které neumožňují průchod částic kovů.

Separátory ze skelných vláken se využívají společně s mikroporézními pro zvýšení doby životnosti separátoru. Ve VRLA akumulátorech se používají samostatně a kromě funkce oddělovací mají také funkci rezervoáru elektrolytu.

5.4.3 Elektrolyt

Elektrolytem je vodný roztok kyseliny sírové. Změnou koncentrace a hustoty elektrolytu lze výrazně ovlivnit životnost akumulátoru. Někdy se využívá také elektrolyt ve formě gelu nebo nasáklý v separátoru.

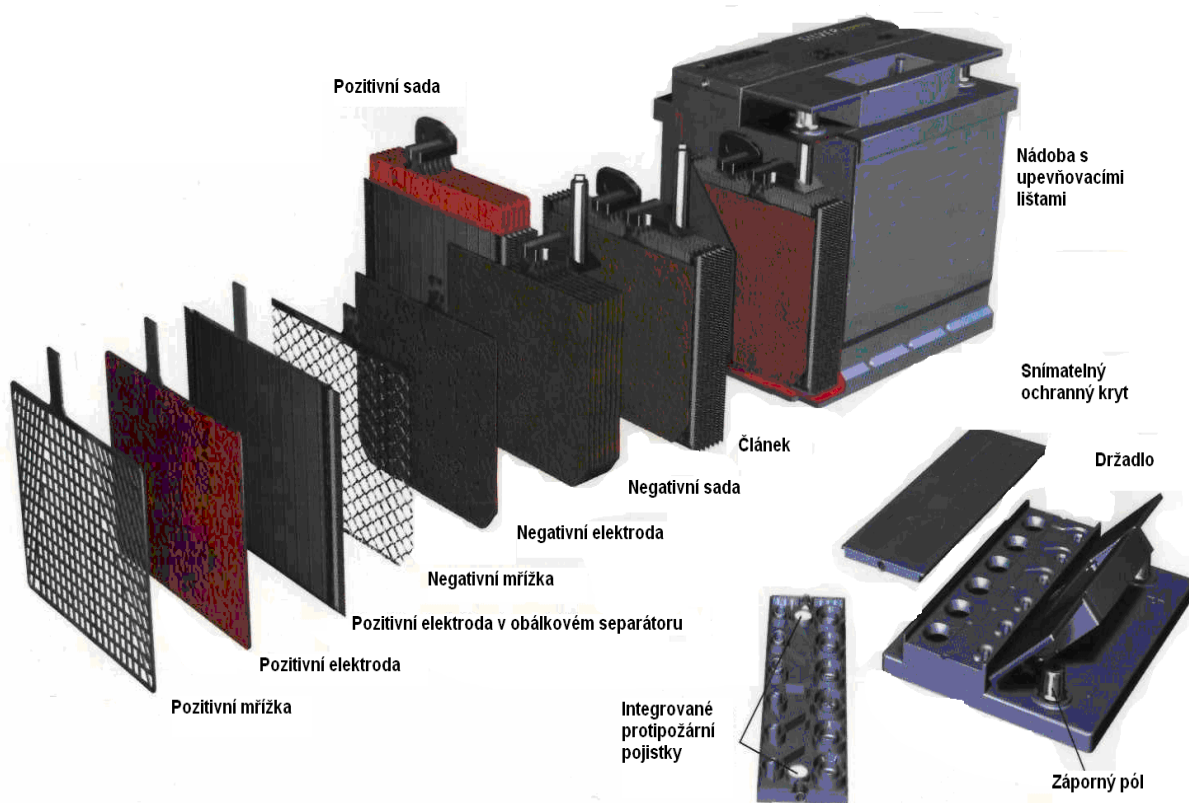
5.4.4 Akumulátorové nádoby a víka

Pro menší akumulátory se vyrábějí nádoby s několika články, konstruované jako monoblok, akumulátory větších kapacit se vyrábějí jako jednočláňkové. Každý článek má v nejnižší části nádoby prostor, aby kal vznikající při reakcích nezkratoval elektrody a shromažďoval se v tomto prostoru. Nad kalovým prostorem jsou umístěny elektrody a nad nimi je vyznačena minimální a maximální hladina elektrolytu. V nejvyšší části nádoby je prostor pro plyny vznikající elektrolýzou vody v elektrolytu.

Nádoba musí snést namáhání způsobené vnitřním tlakem vznikajících plynů. Musí být také dostatečně odolná proti působení vnějších vlivů, které mohou vzniknout během používání. Musí oddělit vnitřní prostor článku od vnějšího prostředí a tím zamezit znečištění elektrolytu a zároveň zamezit únik aerosolu elektrolytu.

Nejčastěji používaným materiálem je polypropylen, PVC a různé pryskyřice. Dříve v hojně míře využívaná pryž se nahrazuje průsvitnými nebo průhlednými materiály, které umožňují vizuální kontrolu baterie.

Víka se utěsňují zalitím asfaltovou hmotou nebo přilepením. Elektrické vývody se zatavují nebo utěsňují speciálními těsněními. Zároveň jsou víka opatřena mechanismy, které umožňují únik vznikajících plynů. Jedná se o různé konstrukce zátek nebo přetlakových ventilů.



Obr. 13: schéma startovací autobaterie

5.5 Degradální mechanismy VRLA baterií

5.5.1 Degradální mechanismy při režimu PSoC

Akumulátory VRLA, které jsou používány v hybridních automobilech, pracují v režimu PSoC, kdy jsou nabitý v rozmezí 50 – 60 % maximální kapacity. Tento stav umožňuje efektivní přijímání náboje. Jakmile se stav nabití přiblíží 90% tak se schopnost přijímat náboj snižuje.

V režimu PSoC trpí olověné akumulátory sulfátováním záporných elektrod. Sulfatace spočívá v přeměně jemně zrnitého síranu olovnatého na větší krystaly síranu olovnatého. Sulfatace je nevratný proces. [2]

5.5.2 Problematika PCL (předčasná ztráta kapacity)

PCL-1 efekt je způsoben vytvořením pasivační vrstvy na rozhraní mřížky a aktivní hmoty. Článek ztrácí schopnost se nabíjet již po několika desítkách cyklech. Tento problém ovšem vyřešily nové slitiny Pb-Ca-Sn.

PCL-2 efekt se vyskytuje v kladné aktivní hmotě, kde dochází k izolaci vzájemně spojených částecek PbO_2 , které následně nevratně sulfatují. V důsledku tohoto efektu poklesne životnost VRLA článku na 100-200 cyklů. Tento problém je možné odstranit vyšší kompresí desek a použitím separátorů s nižší pružností, prospěšný účinek mají také soli cínu.

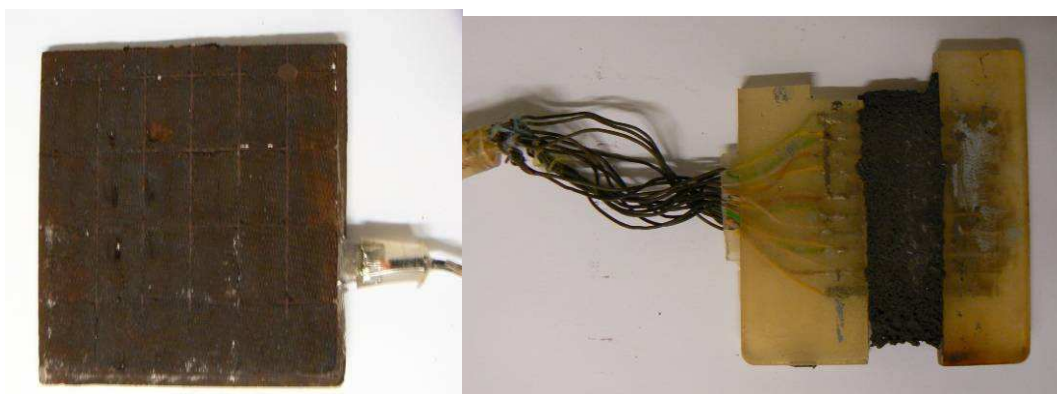
PCL-3 efekt je spojován s nedostatečným nabíjením. Nastává, když při nabíjení dosahuje kyslíkový cyklus vysokých rychlostí a celý nabíjecí proud je převeden na teplo. Tento efekt je často doprovázen zvýšenou sulfatací spodních částí záporných elektrod. V současné době je tento efekt považován za hlavní příčinu selhání VRLA baterií. [7].

Problematika PCL je velmi složitá. Snahou je vývoj bezúdržbových akumulátorů, které by mohly konkurovat ostatním elektrochemickým zdrojům. Na tomto výzkumu se podílí několik pracovišť po celém světě, mezi nimi i pracoviště elektrochemických zdrojů ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně.

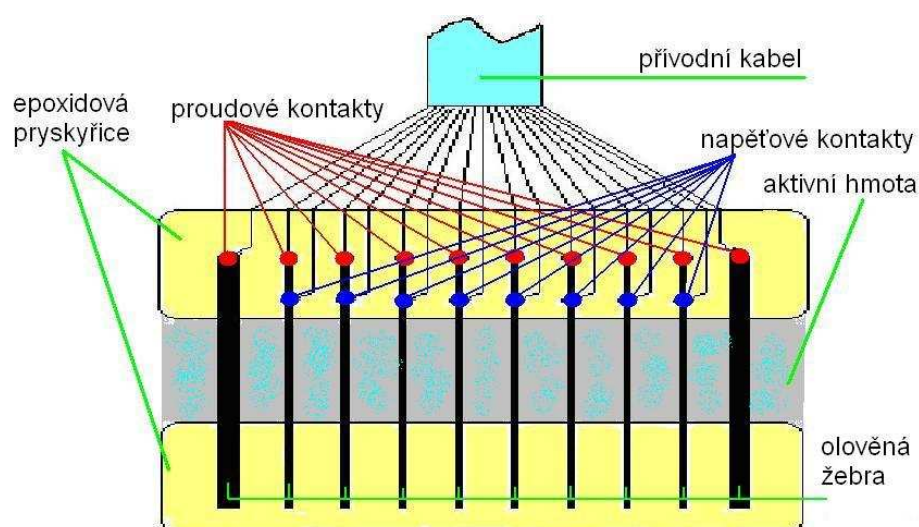
6 Popis experimentálních článků

Pro měření se používá elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Kolektor je tvořen deseti vzájemně paralelními žebry, získanými z průmyslově vyráběných kolektorů firmy AKUMA Mladá Boleslav, a.s. Dvě krajní jsou silnější nosná a zároveň slouží jako proudový kontakt. Ostatních osm žeber má jak proudové tak i napětíové kontakty a slouží k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Všechna žebra jsou vyrobena z mřížky pro startovací akumulátor, tato mřížka je tvořena slitinou Pb s obsahem 0,2% Ca a 0,5% Sn. Žebra jsou fixována ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyřice. V prostřední části žeber je nanášena aktivní hmota, ve formě pasty průmyslově vyráběné firmou AKUMA Mladá Boleslav, a.s. s různým obsahem příměsí.

Měřicí systém se skládá ze tří elektrod. Jedné záporné měřicí, která je umístěna mezi dvěma kladnými protielektrodami. Kladné elektrody jsou vyrobeny z průmyslově vyráběných pozitivních elektrod firmy AKUMA Mladá Boleslav, a.s. Mezi elektrodami je separátor ze skelných vláken G089GB056 firmy Hollingsworth & Vose (89 g/m^2 , tl. 0,56 mm). Jako elektrolyt je použita H_2SO_4 $1,28 \text{ g/cm}^3$.



Obr. 14: fotografie kladné a záporné elektrody



Obr. 15: záporná měřicí elektroda se systémem nespojitých rovnoběžných žebér

7 Metodika měření pracovního režimu akumulátorů v HEV

Na našem pracovišti se snažíme napodobit pracovní režim olověných akumulátorů v hybridních automobilech.

Využíváme cyklování režim Power Assist podle metodiky ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium), který byl upraven pro použití v naší laboratoři.

DOBA STARTU – vybíjení 25 sekund

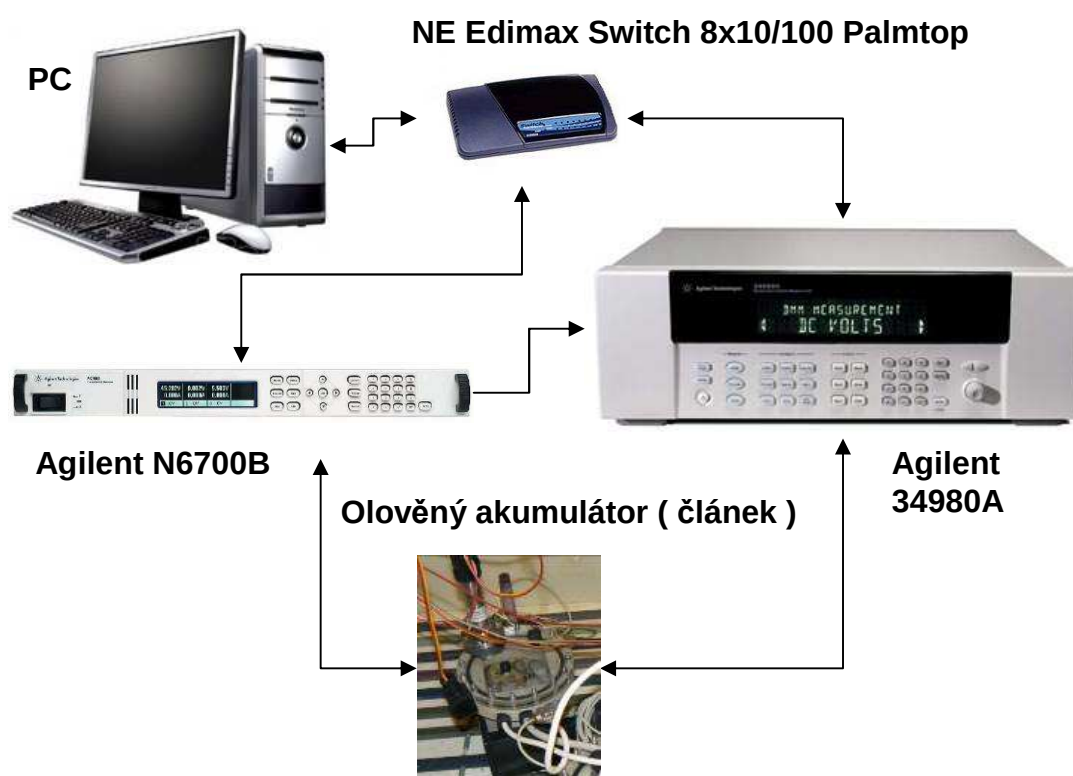
DOBA KLIDU – klid po dobu 3 sekund

REKUPERAČNÍ BRZDĚNÍ – nabíjení 25 sekund

FÁZE ZASTAVENÍ – klid po dobu 3 sekund

7.1 Automatizované měřicí pracoviště pro pracovní režim olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech

K dlouhodobému sledování vlastností experimentálních elektrod olověných akumulátorů, bylo vyvinuto automatizované měřicí pracoviště. To umožňuje zaznamenávat s dostatečnou přesností celé měření a automatické cyklování pokusných elektrod. Sestavené automatizované měřicí pracoviště umožňuje automatické měření a zápis napětí a proudů.



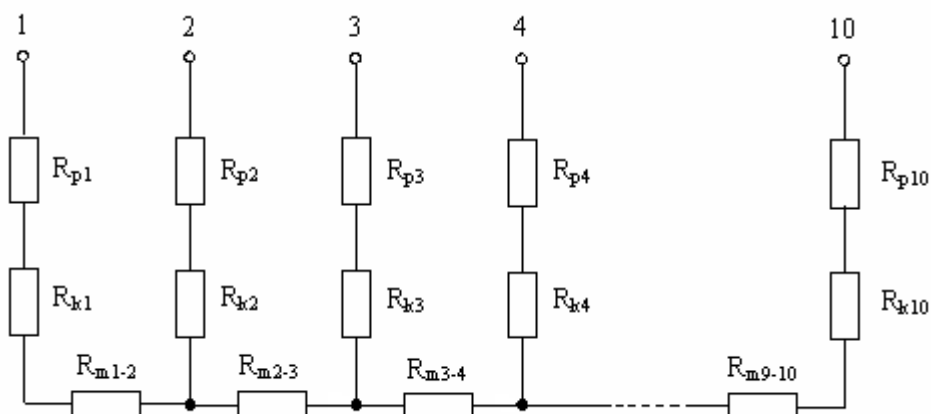
Obr. 16: Zjednodušené celkové zapojení měřicího pracoviště



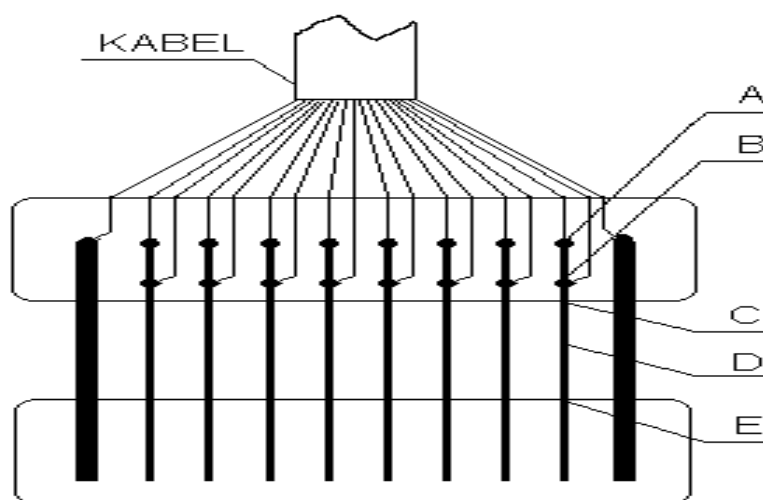
Obr. 17: Fotografie měřicího pracoviště a měřicího článku

8 Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota

Tato metoda je určena pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota. Můžeme měřit kontaktní odpory R_k korozní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpory R_m aktivní hmoty.



Obr. 18: náhradní schéma elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebér popis k obrázku č. 18: $R_{m_{i-i+1}}$ vyjadřuje odpor aktivního materiálu mezi žebry, R_{ki} je kontaktní odpor i-tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i-tého žebra



Obr. 19: Kolektor se systémem nespojitých rovnoběžných žebér

Při měření se nejdříve zjistí odpory přívodů R_{pi} . Odpory přívodů všech žebířů se zjišťují ještě před nanášením aktivní hmoty. Odpor přívodu daného žebířu tedy můžeme určit tímto vztahem:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad ; [\Omega] \quad (11)$$

Tento odpor se zjistí ohmovou metodou (viz obrázek č.19), kdy se proud přivádí jedním pólem na proudový kontakt – bod A a druhým pólem do bodu E na konci žebířu. Potom se mezi bodem B (napěťový kontakt) a body C a E změří úbytek napětí. Ze změřeného napětí a proudu, který přivádíme, vypočítáme odpovídající odpory. Snímány jsou tedy odpory R_1 v úseku B – C a odpor R_2 v úseku B – E. Z těchto dvou snímaných odporů lze vypočítat odpor R_3 .

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad ; [\Omega] \quad (12)$$

Z výše uvedeného vztahu určíme ze zjištěných odporů R_1 a R_3 odpor přívodu R_p .

Další měření, které již vede ke stanovení kontaktních odporů (R_k) korozní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odporů aktivní hmoty (R_m), probíhá pro každé žebro ve třech krocích.

Pro měření libovolného žebířu i (č. 2 až 8) ve směru $\rightarrow$ je:

Krok 1:

Měřicí proud teče žebířem i a žebířem $i+2$. Napětí U_1 se snímá mezi žebířy i a $i+1$. Pro toto napětí pak z náhradního schématu můžeme napsat:

$$U_1 = I(R_{pi} + R_{ki} + R_{mi,i+1}) \quad ; [V]; i = 2, 3, \dots, 8 \quad (13)$$

Krok 2:

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

$$U_2 = I \cdot R_{mi,i+1} \quad ; [V]; i = 2, 3, \dots, 8 \quad (14)$$

Krok 3:

Měřicí proud je shodný jako v kroku 1. a 2. a zůstává připojen k žebřům i-1 a i+2. Napětí U_3 se snímá z bočnicku, který slouží ke stanovení velikosti měřicího proudu I . Vzorec pro kontaktní odpor R_k daného žebra je potom:

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2) \cdot R_B}{U_3} - R_p \quad ; [\Omega] \quad (15)$$

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

$$R_m = \frac{U_2 \cdot R_B}{U_3} \quad ; [\Omega] \quad (16)$$

Měření kteréhokoliv žebra č. 3 až 9 ve směru $\leftarrow$ je obdobné jen s tím rozdílem, že:

Krok 1:

Proud se připojí mezi žebrem i a žebrem i-2. Napětí U_1 se měří mezi žebry i a i-1.

Krok 2:

Proud připojen k žebřům i+1 a i-2. Napětí U_2 měří mezi žebry i a i-1.

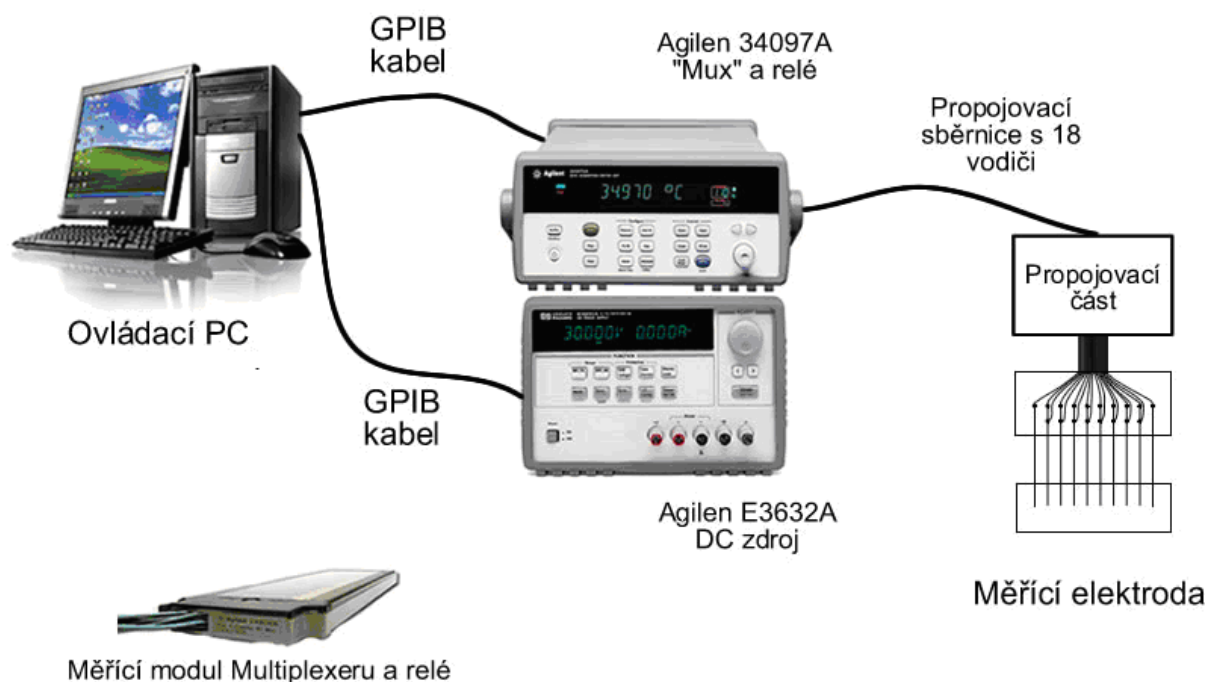
Krok 3:

Proud připojujeme k žebřům i+1 a i-2.

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

8.1 Automatizované měřicí pracoviště pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota

Navržené pracoviště změří hodnoty kontaktních odporů a odporů aktivní hmoty s dobrou reprodukovatelností měření. Tímto měřením lze pozorovat změny měřených veličin (R_k a R_m) v závislosti na počtu nabíjecích a vybíjecích cyklech, stáří a vlastnostech elektrody.



Obr. 20: Zjednodušené celkové zapojení měřícího pracoviště

9 Sledování vlivu příměsí na vlastnosti záporných elektrod v režimu PSOC v hermetizovaném stavu

V předchozích experimentech [10] bylo zjištěno, že nejlepší vliv na užité vlastnosti záporných elektrod v olověných akumulátorech v režimu PSoC mají příměsi o velikosti zrna přibližně $4\mu\text{m}$. Proto i v dalších experimentech použijeme látky s přibližně stejnou velikostí zrn.

Při experimentu bylo použito 3 sad záporných elektrod lišících se množstvím a typem příměsí:

- 1%C (typ CR2996 fy. Maziva Týn spol. s.r.o., prům. velikost zrn cca $4\mu\text{m}$, měrný povrch cca $13\text{ m}^2/\text{g}$)
- 1% TiO_2 (velikost zrn 1 – 3 μm , výrobce Lach-Ner a.s.)
- Bez příměsí

9.1 Experiment: PSoC cyklování

Sestavené články byly umístěny do hermeticky uzavíratelných nádob a byl nalit elektrolyt. Na článcích byla provedena formace. Poté byly stále ještě v zaplaveném stavu podrobeny čtyřem náběhovým cyklům a po nich byl odebrán přebytečný elektrolyt, který byl nasáknut pouze v separátorech. Před každým experimentem PSoC cyklování byly články vybíjeny na 50 % kapacity z předchozího náběhového cyklu. Poté byly články cyklovány až do okamžiku, kdy napětí na konci vybíjení pokleslo pod 1,6V. Pak byly články podrobeny opět náběhovému cyklování.

Formování článků: Před formací byly ponechány hodinu v bezproudém stavu. Formační cyklus: 4 hodiny nabíjeny proudem 0,2 A a 2 hodiny stání v bezproudovém stavu, celkem 72 hodin nabíjení a 36 hodin stání v bezproudovém stavu.

Režim náběhového cyklování: vybíjení proudem 0,7 A do konečného napětí 1,6V, nabíjení konstantním proudem 0,7 A s napětovým omezením 2,45 V po dobu 8 hodin, t.j. 2 cykly denně.

Cyklovací režim: Power Assist, podle metodiky ALABC, upravený pro použití v naší laboratoři: nabíjení 25s proudem 2,5A – stání 3s – vybíjení 25s proudem 2,5A – stání 3s.

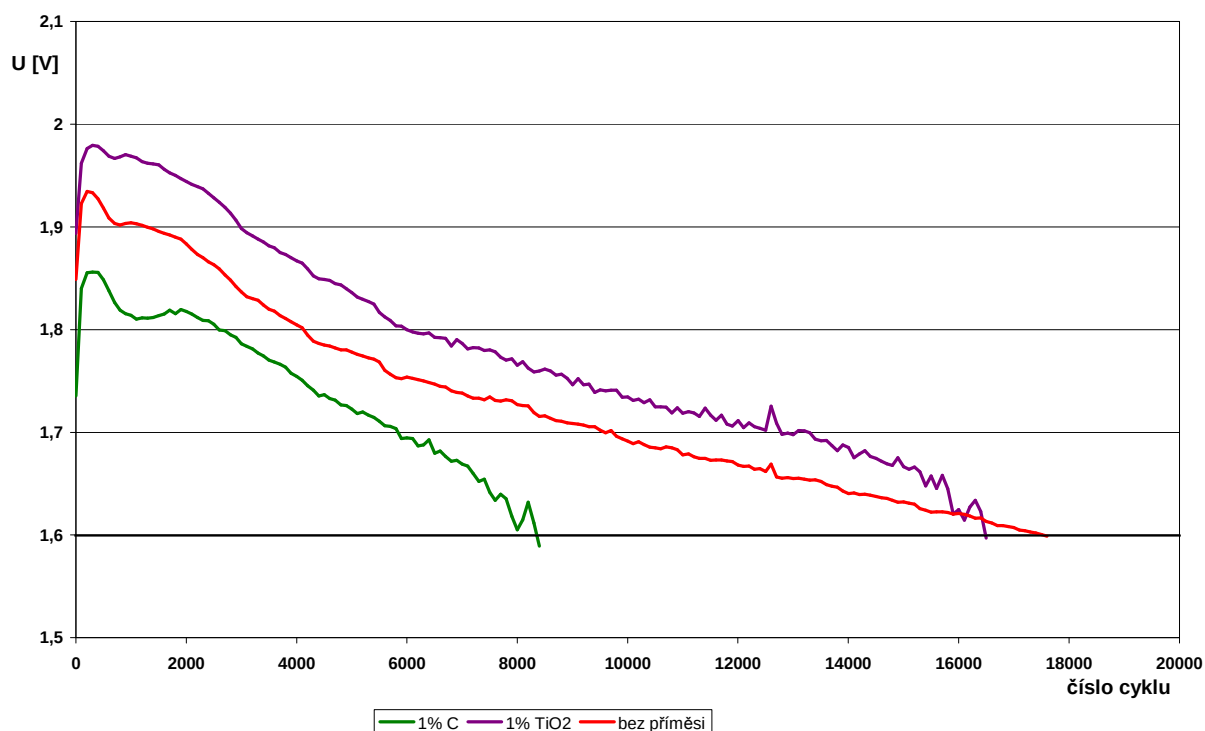
Během prvního PSoC cyklování (obrázek č.21) bylo provedeno cca 15000 cyklů. Je pravděpodobné, že během tohoto cyklování stále ještě nebyla aktivní hmota plně zformována. Články byly po experimentu cyklovány několika náběhovými cykly.

V druhém PSoC cyklování (obrázek č.22) dosahují články s příměsí 1%C a 1% TiO₂ výrazně vyššího počtu cyklů oproti článku bez příměsí. Je pravděpodobné že již došlo k proformování záporné aktivní hmoty. Po provedeném experimentu jsme opět články podrobili několika náběhovým cyklům.

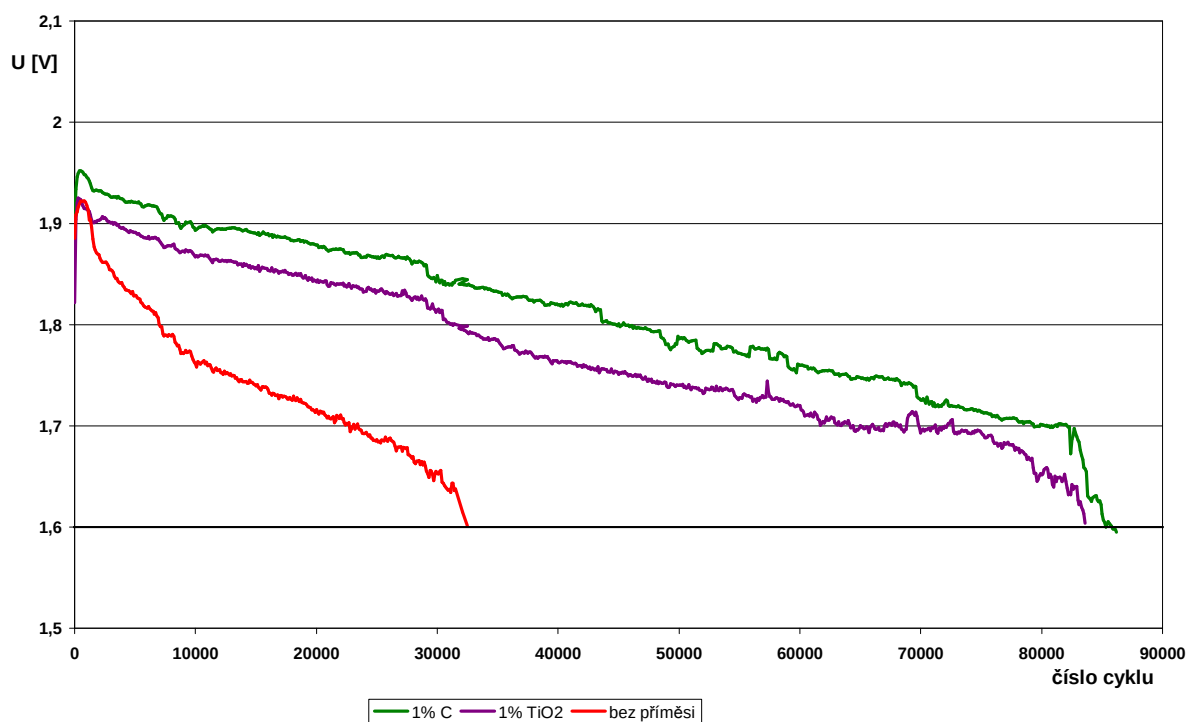
Ve třetím PSoC cyklování (obrázek č.23) dosahují články s příměsí 1%C a 1% TiO₂ opět vyššího počtu cyklů oproti článku bez příměsí. Aktivní hmota už je plně proformována a vliv příměsí se projevuje na životnosti elektrod.

Je pravděpodobné, že příměsí uhlíku a oxidu titaničitého v aktivní hmotě záporných elektrod působí pozitivně. Jak je vidět ze souhrnného grafu (obrázek č.24) všech tří PSoC běhů, tak články s příměsí 1%C a 1% TiO₂ dosahují takřka dvojnásobné životnosti oproti článku bez příměsí. Předpokládáme, že příměsí přidané do aktivní hmoty zmenšují sulfataci záporných elektrod. Tím zabraňují předčasné ztrátě kapacity a prodlužují životnost elektrod.

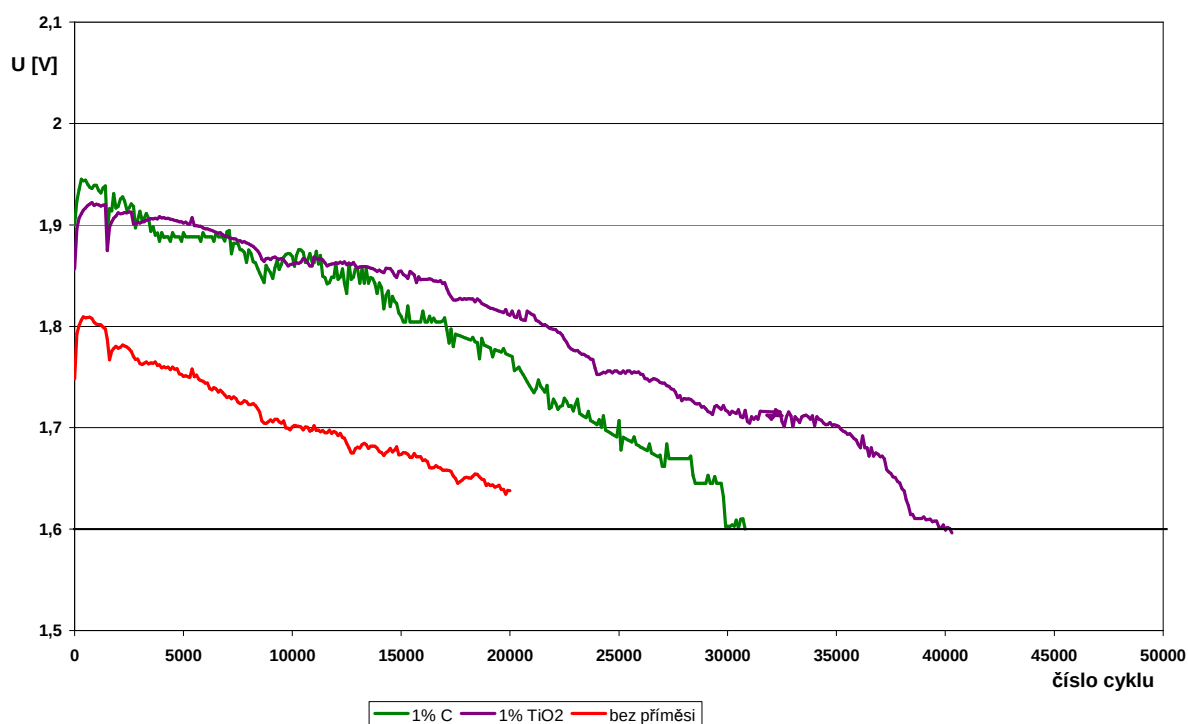
Lze předpokládat, že princip pozitivního vlivu aditiva v záporné aktivní hmotě ve VRLA článcích je založen na mechanickém působení, kdy zřejmě zvyšuje množství zárodečných center, na kterých dochází při vybíjení ke krystalizaci PbSO_4 . Množství a velikost krystalů PbSO_4 v objemu aktivní hmoty je pak rovnoměrnější a zvyšuje se množství aktivní hmoty, kterou lze využít pro vybíjení/nabíjení.



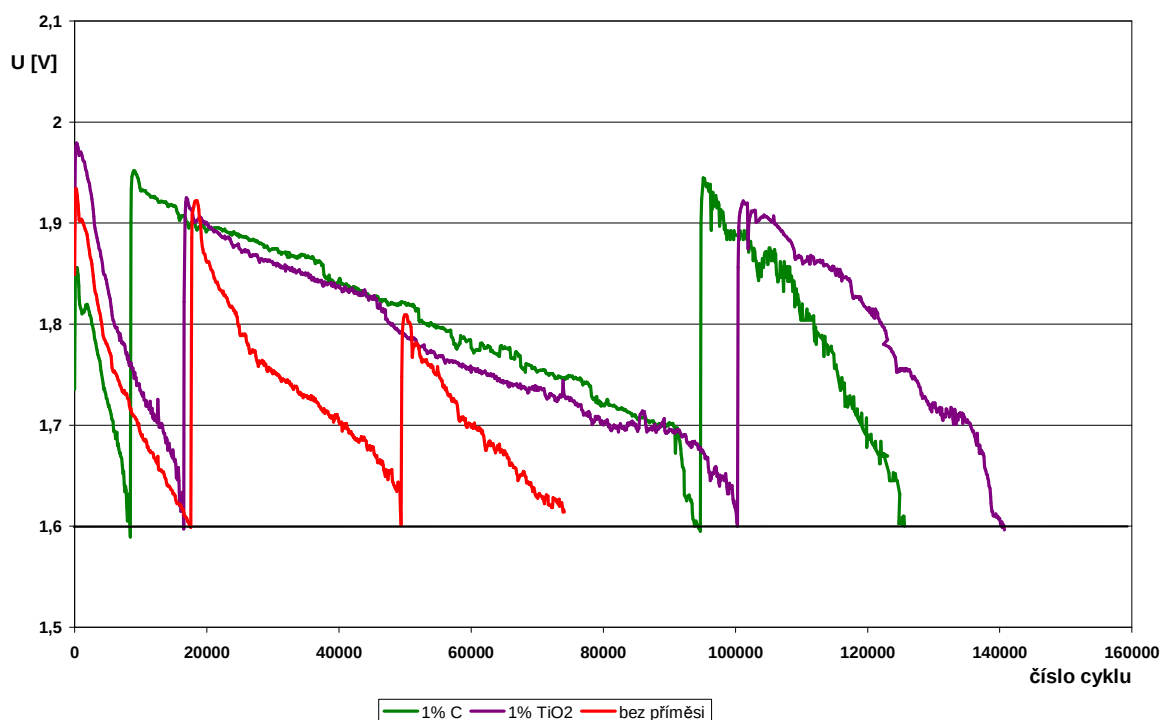
Obr. 21: První PSoC běh hermetizovaný stav. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO_2 , bez příměsí.



Obr. 22: Druhý PSoC běh hermetizovaný stav. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO_2 , bez příměsí.



Obr. 23: Třetí PSoC běh hermetizovaný stav. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO_2 , bez příměsí.



Obr. 24: Všechny tři běhy PSoC hermetizovaný stav. Závislost napětí na konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO₂, bez příměsí.

9.2 Experiment: měření odporu kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota

Po každém PSoC cyklu byl u elektrod změřen kontaktní odpor vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpor aktivní hmoty.

Jak je vidět z tabulky č.3, tak odpor kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota se během experimentu mění pouze nepatrně. To je způsobeno pravděpodobně tím, že tato vrstva se tolik neúčastní reakcí během nabíjení a vybíjení olověného akumulátoru.

Závislost odporu aktivní hmoty, viz tabulka č.4, se během životnosti článku postupně mírně zvyšuje. Je pravděpodobné, že zvyšování odporu aktivní hmoty způsobují nerozpustné sírany, jejichž množství se s každým PSoC během zvyšuje.

Předpokládáme, že ke změnám aktivní hmoty dochází v povrchových vrstvách. Změny odporu povrchových vrstev elektrody naší měřící metodou nejsme schopni zachytit. Naše metoda odráží pouze stav vnitřních vrstev aktivního materiálu a částí blízko žebírek pokusné elektrody, které se během experimentů příliš nemění.

Tab. 3: Závislost odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota R_k na PSoC běhu. Porovnání aditiv C, TiO_2 , bez příměsí.

	$R_k [\text{M}\Omega]$		
	po 1. PSoC běhu	po 2. PSoC běhu	po 3. PSoC běhu
C	0,381	0,425	0,321
TiO_2	0,87	0,891	0,95
bez příměsí	0,675	0,745	0,724

Tab. 4: Závislost odporu aktivní hmoty R_m na PSoC běhu. Porovnání aditiv C, TiO_2 , bez příměsí.

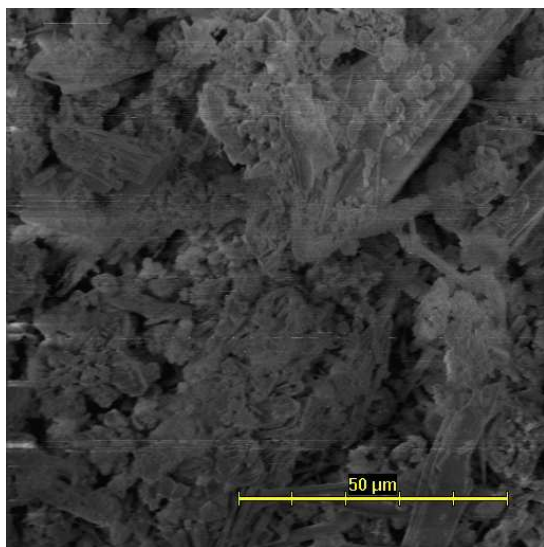
	$R_m [\text{M}\Omega]$		
	po 1. PSoC běhu	po 2. PSoC běhu	po 3. PSoC běhu
C	0,484	0,529	0,803
TiO_2	0,536	0,671	1,218
bez příměsí	0,564	0,65	0,681

9.3 Experiment: Snímky získané z elektronového environmentálního rastrovacího mikroskopu

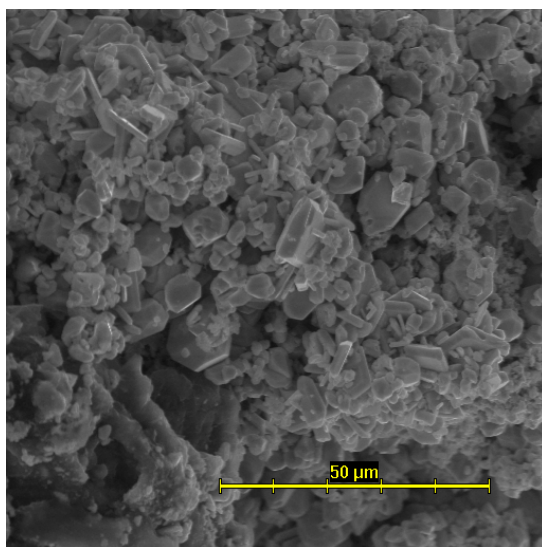
Snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu dávají představu o tom, jaká je struktura aktivní hmoty záporných elektrod a jak se tato struktura mění během života elektrod.

Před pořízením snímků bylo provedeno nabíjení článků proudem 0,7A po dobu 24 hodin s napěťovým omezením 2,45V pro odstranění vratných sulfátů z aktivní hmoty. Poté byly elektrody vyprány v destilované vodě a vlhké dány na pozorování na elektronový environmentální rastrovací mikroskop.

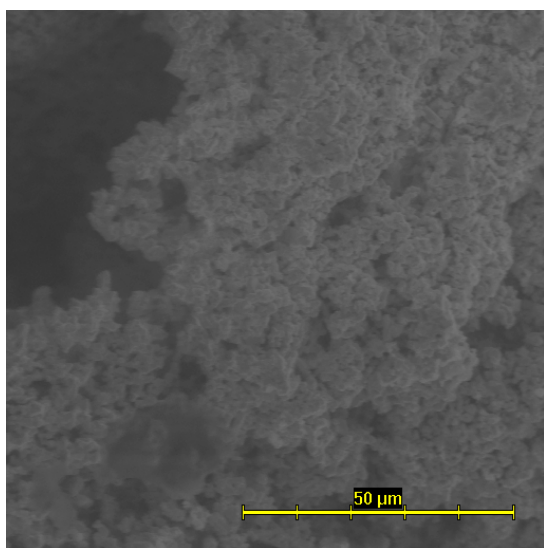
Zároveň byl zjištěn chemickou analýzou obsah síranů ve vzorku aktivní hmoty.



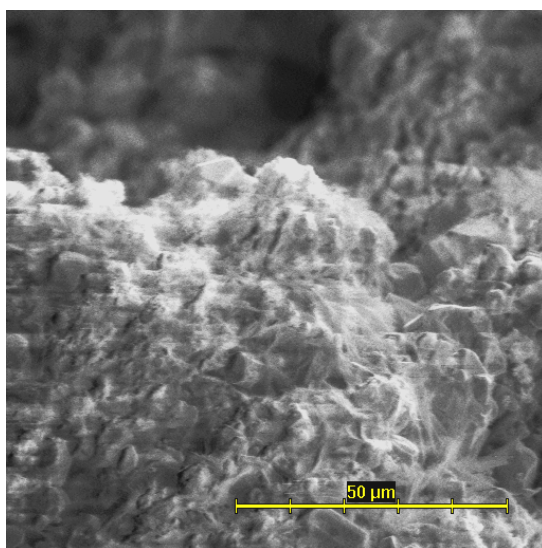
Obr. 25: Elektroda s příměsí 1% TiO_2 po 10 000 cyklech



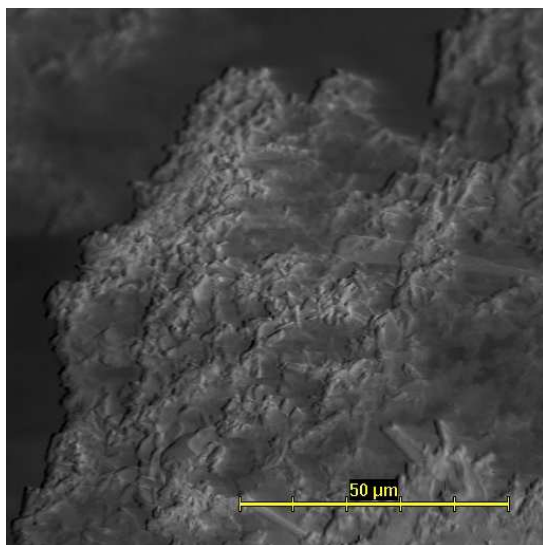
Obr. 26: Elektroda s příměsí 1% TiO_2 na konci PSoC běhu



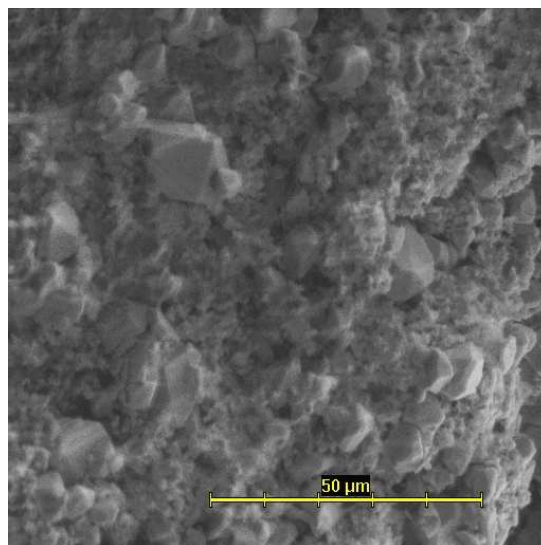
Obr. 27: Elektroda s příměsí 1% C po 10 000 cyklech



Obr. 28: Elektroda s příměsí 1% C na konci PSoC běhu



Obr. 29: Elektroda bez příměsí po 10 000 cyklech



Obr. 30: Elektroda bez příměsí na konci PSoC běhu

Obrázky č.25, č.27, č.29 jsou pořízeny po 10 000 cyklech PSoC běhu. Obrázky č.26, č.28 a č. 30 jsou pořízeny na konci PSoC běhu. Je patrné, že články po 10 000 cyklech mají jemnozrnnou strukturu v porovnání se snímky na konci PSoC běhu. To potvrzuje, že životnost olověných akumulátorů závisí na struktuře aktivní hmoty záporných elektrod. Zároveň je patrné, že elektrody s příměsmi 1% C a 1% TiO_2 mají po 10 000 cyklech jemnozrnnější strukturu než elektroda bez příměsí. Z toho vyplývá, že příměsi zabraňují sulfataci záporné hmoty elektrod.

Tab. 5: Obsah síranů v záporné aktivní hmotě

	10 000 cyklů PSoC běhu	Na konci PSoC běhu
TiO_2	14,7% PbSO_4	37,6% PbSO_4
Bez příměsí	35,8% PbSO_4	37,1% PbSO_4
C	8,4% PbSO_4	45,4% PbSO_4

Z tabulky č.5 je patrné, že obsah síranů vzniklých nevratnou sulfatací záporné aktivní hmoty je u elektrod s příměsí 1%C a 1% TiO_2 po 10 000 cyklech výrazně nižší než u elektrody bez příměsí. Na konci PSoC běhu obsah těchto síranů výrazně narůstá. To potvrzuje, že sírany vzniklé nevratnou sulfatací jsou limitujícím faktorem životnosti olověných akumulátorů.

10 Závěr

Během doby co jsem navštěvoval pracoviště elektrochemických zdrojů na Ústavu elektrotechnologie jsem se seznámil s problematikou VRLA baterií používaných v režimu PSoC v hybridních elektrických vozidlech. Za pomoci vedoucího práce jsem se seznámil s měřicí metodou a automatizovaným pracovištěm. Společně s ostatními členy laboratoře jsem vyrobil několik elektrod se systémem rovnoběžných nespojitých žeber, které se používají během námi prováděných experimentů. Současně jsem se podílel na přípravě experimentu.

Hlavním cílem práce bylo najít a otestovat aditiva přidaná do aktivní hmoty záporných elektrod, které prodlouží životnost akumulátorů v režimu PSoC. Hlavní příčinou selhání akumulátorů je nevratná sulfatace aktivní hmoty záporné elektrody a s ní spojená změna povrchové struktury, kde dochází k nárůstu množství a velikosti zrn síranu olovnatého.

Námi provedené experimenty nasvědčují, že přidaná aditiva uhlík a oxid titaničitý působí pozitivně na životnost olověného akumulátoru. Tato aditiva působí z největší pravděpodobností tak, že zabraňují chemickým změnám povrchové struktury záporné aktivní hmoty. Nízká elektrická vodivost oxidu titaničitého nemá pozorovatelný vliv na životnost akumulátoru. Zároveň se výrazně neprojevila změna odporu kolektor – aktivní hmota. Z toho lze usoudit, že vodivost příměsí nemá vliv na životnost olověného akumulátoru v režimu PSoC.

Během experimentu jsme dokázali, že uhlík a oxid titaničitý mají ekvivalentní účinek na životnost elektrod. Je zde možnost nahradit grafit oxidem titaničitým v záporných elektrodách operujících v PSoC režimu. Výhody tohoto aditiva jsou v tom, že je dostupné v dostatečně velkém množství a není příliš drahé.

Výzkum v této problematice ještě není ukončen. V současné době probíhají experimenty s dalšími příměsmi. Zároveň se začínají zkoumat vlivy teploty a tlaku na životnost akumulátoru v PSoC režimu. Mechanismus sulfatace záporné elektrody, který je spojen s PCL-3 efektem není ještě zcela objasněn, nicméně je zřejmé, že je možné ho potlačit přidáním aditiv. Přesná role aditiv a hledání optimálního typu i množství bude předmětem dalších výzkumů, které by v konečném důsledku měly vést k výrobě bezúdržbového olověného akumulátoru vhodného pro použití v hybridních elektrických vozidlech.

11 Seznam použitých zdrojů

- [1] *Wikipedia* [online]. 2009 [cit. 2009-02-10]. Dostupný z WWW: <<http://de.wikipedia.org/wiki/Elektroauto>>.
- [2] BILKO, R. Vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost, vnitřní odpor a další parametry olověného akumulátoru: diplomová práce. Brno: VUT FEKT, 2006. 54s.
- [3] *MSN* [online]. 2009 [cit. 2009-03-11]. Dostupný z WWW: <<http://editorial.autos.msn.com/listarticle.aspx?cp-documentid=435590&page=2&topart=hybrids>>.
- [4] *AktualniNet* [online]. 2008 [cit. 2008-10-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.aktualninet.cz/petina-mercedesu-bude-do-roku-2015-hybridnich-fb-14-23-29426.html>>.
- [5] HORČÍK, Jan. *Hybrid.cz* [online]. 2006 [cit. 2008-11-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.hybrid.cz/nissan-chysta-hybridni-auto>>.
- [6] *AktualniNet* [online]. 2008 [cit. 2008-10-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.aktualninet.cz/volkswagen-ma-hybridni-golf-do-vyroby-je-ale-daleko-fb-14-23-13403.html>>.
- [7] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V.. Alternativní zdroje energie [online]. Brno: FEKT VUT, 2006. Dostupný z WWW <<http://www.feec.vutbr.cz/et/>>.
- [8] *Wikipedia* [online]. 2008 [cit. 2008-10-06]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek>.
- [9] *Banner Batterien* [online]. 2007 [cit. 2008-10-07]. Dostupný z WWW: <<http://www.bannerbatteries.com/banner/produkte>>.
- [10] BAČA, P. Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů, Teze disertační práce VUT FEKT Brno, 2000