VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING ANDCOMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VLIV VODIVÝCH KERAMIK NA ŽIVOTNOST OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

INFLUENCE OF CONDUCTIVE CERAMICS ON THE LIFE OF LEAD ACID BATTERIES

SEMESTRÁLNÍ PRÁCE
SEMESTRAL THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. JAKUB TOBOLÁK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2014

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Jakub Tobolák ***ID:*** 106834
Ročník: 2 ***Akademický rok:*** 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Vliv vodivých keramik na životnost olověných akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů pracujících v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV). Nastudujte problematiku vodivých keramik a zaměřte se na použití Ti_4O_7 v olověných akumulátorech. Sestavte experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žeber a podrobte je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 10.2.2014 ***Termín odevzdání:*** 29.5.2014

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

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na problematiku olověných akumulátorů používaných v hybridních elektrických vozidlech. Akumulátory v hybridních vozidlech pracují ve specifických podmínkách. Jsou provozovány v režimu částečného nabití označovaném jako PSoC. Tato skutečnost za důsledek předčasnou ztrátou kapacity článků těchto olověných akumulátorů a jejich krátkou životnost. Úkolem této práce je prověřit pozitivní vliv vodivých keramik, použitých jako aditiv do aktivních hmot záporných elektrod článků olověných akumulátorů pracujících v režimu PSOC, za účelem prodloužení jejich životnosti.

Abstract

This thesis is focused on lead-acid batteries used in hybrid electric vehicles. These cells work in specific conditions, particularly under partial charge referred to as PSOC. This fact is responsible for the premature loss of capacity cell lead-acid batteries and their short lifetime. The task of this thesis is to examine the effect of conductive ceramics as possible additives to the negative electrode active materials of lead-acid battery cells operating in a PSOC, in order to prolong their life.

Odstraněno: ¶

Klíčová slova

Předčasná ztráta kapacity, režim částečného nabití, aditiva, záporná elektroda, olověný akumulátor, cyklování olověného akumulátoru, hybridní elektrické vozidlo, ebonex, oxid titaničitý

Keywords

Premature loss of capacity, mode of partial charge, additives, negative electrode, lead acid battery, lead-acid battery cycling, hybrid electric vehicle, ebonex, titanium dioxide

Odstraněno: Úvod¶
Vývoj dnešního hospodaření je směřován k úsporám fosilních paliv, snížení emisí skleníkových plynu a snížení znečištění životního prostředí. Výjimkou není ani dopravní průmysl. Nejhorší důsledky má automobilový provoz ve městech, kde je velká koncentrace aut. Auta se ve městech pohybují maximální rychlostí okolo 60 km/hod, často stojí na křižovatkách či v kolonách. Při tomto nepříznivém provozu spalovacího motoru dochází k velké spotřebě paliva, velkým emisím výfukových plynů, enormnímu hluku a také k nadměrnému opotřebovávání pohonné jednotky vozidla. Zejména za špatného počasí působí městská doprava potíže svým znečištěním ovzduší.¶
Řešením pro zlepšení této situace je použití trakčního elektromotoru pro pohon automobilů. ¶
¶
Hybridní elektrické vozidlo¶
<#>Olověný akumulátor¶
¶
¶
Vliv příměsí uhlíku v kladné e¶
¶
¶
¶
¶
¶
¶
¶

TOBOLÁK, J. *Vliv vodivých keramik na životnost olověných akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 68 s., 6 s. příloh. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svůj semestrální projekt na téma **Vliv vodivých keramik na životnost olověných akumulátorů** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného semestrálního projektu dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu 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 Sbo právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Naformátováno: Mezera Před: 0 b., Řádkování: Násobky 1,2 ř., Neupravovat mezery mezi textem v latince a asijským textem, Neupravovat mezery mezi asijským textem a čísly, Tabulátory: není na 13,5 cm

V Brně dne 29. května 2014 .....

podpis autora

Naformátováno: Barva písma: Automatická

Naformátováno: Barva písma: Automatická

Poděkování

Naformátováno: Mezera Před: 12 b., Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Odstraněno:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování diplomové práce. Děkuji Ing. Pavlu Tošerovi za pomoc při řešení praktických problémů při zpracování dat a za cené informace tíkajících se dané problematiky. Dále děkuji Ing. Pavlu Čudkovi za pomoc při snímání vzorků elektronovým mikroskopem a také Ing. Tomáši Kazdovi za pomoc při mletí Ebonexu.

Naformátováno: Mezera Před: 30 b., Řádkování: Násobky 1,2 ř., Tabulátory: 13,5 cm, (Zarovnání na střed)

V Brně dne 29. května 2014 .....

podpis autor

Naformátováno: Barva písma: Automatická

Naformátováno: Barva písma: Automatická

Naformátováno: Začátek oddílu: Průběžně

Naformátováno: Normální, Mezera Před: 12 b., Řádkování: Násobky 1,2 ř., Tabulátory: 17 cm, (Zarovnání vpravo) + není na 15,98 cm

Obsah

Úvod ..... - 9 -
1 Hybridní elektrická vozidla ..... - 10 -
1.1 Typy uspořádání pohonné jednotky hybridních vozidel ..... - 11 -
1.1.1 PARALELNÍ USPOŘÁDÁNÍ ..... - 11 -
1.1.2 SÉRIOVÉ USPOŘÁDÁNÍ ..... - 11 -
1.2 Rozdělení HEV podle režimu pohonu ..... - 12 -
2 Elektrochemické zdroje energie ..... - 14 -
2.1 Primární články ..... - 14 -
2.2 Sekundární články ..... - 14 -
2.3 Palivové články ..... - 16 -
3 Superkondenzátory ..... - 17 -
4 Olověný akumulátor ..... - 18 -
4.1 Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie výroby ..... - 18 -
4.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle jejich použití ..... - 20 -
4.3 Chemické reakce probíhající v olověném akumulátoru ..... - 21 -
5 Vliv aditiv na elektrody ..... - 21 -
5.1 Důvody předčasné ztráty kapacity (PCL) ..... - 22 -
5.1.1 PCL-1 ..... - 22 -
5.1.2 PCL-2 efekt ..... - 22 -
5.1.3 PCL-3 efekt ..... - 22 -
6 Laboratorní automatické měřící pracoviště ..... - 23 -
7 Experimentální elektrody ..... - 24 -
8 Experiment ..... - 26 -
8.1 Příprava elektrod pro experiment ..... - 27 -
8.2 Formace ..... - 29 -
8.3 DoD cyklování ..... - 32 -
8.3.1 1. DoD běh ..... - 33 -
8.3.2 2. DoD běh ..... - 38 -
8.3.3 3. DoD běh ..... - 42 -
8.4 PSoC cyklování ..... - 47 -
8.4.1 1. PSoC běh ..... - 48 -
8.4.2 2. PSoC běh ..... - 53 -
8.4.3 3. PSoC běh ..... - 56 -
8.4.4 Srovnání všech tří PSoC běhů ..... - 59 -
9 Vyhodnocení ..... - 62 -
Závěr ..... - 62 -
Seznam použitých zdrojů ..... - 64 -
Seznam zkratek symbolů a veličin ..... - 67 -
Seznam příloh ..... - 68 -

Naformátováno: zarovnání na střed

Seznam obrázků

Obr. 1: Blokové schéma uspořádání pohonné jednotky HEV - paralelní zapojení.....- 12 -
Obr. 2: Blokové schéma uspořádání pohonné jednotky HEV - sériové zapojení.....- 12 -
Obr. 3: Příklad sekundárních akumulátorů .....- 15 -
Obr. 4: Vlevo: principiální schéma palivového článku. Napravo: palivový článek .....- 17 -
Obr. 5: Superkondenzátor firmy MAxvell Trchnologies.....- 17 -
Obr. 6 Časový průběh jednotlivých PCL efektů .....- 22 -
Obr. 7: Blokové schéma zapojení měřícího stanoviště. .....- 23 -
Obr. 8: Snímek měřící elektrody bez nanesené aktivní hmoty. .....- 25 -
Obr. 9: Náhradní elektrické schéma měřící elektrody.....- 25 -
Obr. 10: Snímky nemletých vzorků Ti4O7 z elektronového mikroskopu .....- 28 -

Seznam tabulek

Tabulka 1: Množství příměsi Ti_4O_7 v jednotlivých elektrodách.....- 29 -
Tabulka 2: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 8. cyklu - 1. DoD.....- 36 -
Tabulka 3: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 4. cyklu - 1. DoD.....- 37 -
Tabulka 4: Srovnání konečných proudů v 1. , 4. a 8. cyklu - 1. DoD.....- 37 -
Tabulka 5: Srovnání konečných proudů v 1. a 4. cyklu - 2. DoD.....- 41 -
Tabulka 6: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 4. cyklu - 2. DoD.....- 41 -
Tabulka 7: Srovnání konečných proudů v 1. a 4. cyklu - 3. DoD.....- 45 -
Tabulka 8: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 4. cyklu - 3. DoD.....- 46 -
Tabulka 9: Srovnání počtu dosažených cyklů během prvního PSoC běhu.....- 52 -
Tabulka 10: Srovnání počtu dosažených cyklů během druhého PSoC běhu.....- 56 -
Tabulka 11: Srovnání počtu dosažených cyklů během třetího PSoC běhu.....- 59 -

Naformátováno: zarovnání na střed

Seznam grafů

Graf 1: Formace elektrod - ustálení napětí ..... - 30 -
Graf 2: Dosažené konečné napětí při formace - odečteno v čase t = 140 h ..... - 31 -
Graf 3: Čas proformování pro jednotlivé elektrody - prahové napětí 2,6 V ..... - 31 -
Graf 4: Průběh napětí na článcích během prvního DoD běhu ..... - 33 -
Graf 5: Průběh proudů jednotlivými články během prvního DoD běhu ..... - 34 -
Graf 6: Detail napětí na článcích během prvního cyklu v závislosti na dodaném náboji ... - 35 -
Graf 7: Detail napětí na článcích během osmého cyklu v závislosti na dodaném náboji ... - 36 -
Graf 8: Průběh napětí na článcích během druhého DoD běhu ..... - 38 -
Graf 9: Průběh proudu jednotlivými články během druhého DoD běhu ..... - 39 -
Graf 10: Detail napětí na článcích během prvního cyklu v závislosti na dodaném náboji .. - 40 -
Graf 11: Detail napětí na článcích během čtvrtého cyklu v závislosti na dodaném náboji.. - 40 -
Graf 12: Průběh napětí na článcích během třetího DoD běhu ..... - 42 -
Graf 13: Průběh proudu jednotlivými články během třetího DoD běhu ..... - 43 -
Graf 14: Detail napětí na článcích během prvního cyklu v závislosti na dodaném náboji .. - 44 -
Graf 15: Detail napětí na článcích během čtvrtého cyklu v závislosti na dodaném náboji.. - 45 -
Graf 16: Napětí na elektrodách při nabíjení během prvního PSoC běhu ..... - 49 -
Graf 17: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během prvního PSoC běhu - nabíjení ..... - 50 -
Graf 18: Napětí na elektrodách při vybíjení během prvního PSoC běhu ..... - 51 -
Graf 19: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během prvního PSoC běhu - vybíjení ..... - 52 -
Graf 20: Napětí na elektrodách při nabíjení během druhého PSoC běhu ..... - 53 -
Graf 21: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během druhého PSoC běhu - nabíjení ..... - 54 -
Graf 22: Napětí na elektrodách při vybíjení během druhého PSoC běhu ..... - 55 -
Graf 23: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během druhého PSoC běhu - vybíjení ..... - 55 -
Graf 24: Napětí na elektrodách při nabíjení během třetího PSoC běhu ..... - 56 -
Graf 25: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během třetího PSoC běhu - nabíjení ..... - 57 -
Graf 26: Napětí na elektrodách při vybíjení během třetího PSoC běhu ..... - 58 -
Graf 27: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během třetího PSoC běhu - vybíjení ..... - 58 -
Graf 28: Srovnání všech PSoC běhů - nabíjecí napětí ..... - 59 -
Graf 29: Srovnání všech PSoC běhů - vybíjecí napětí ..... - 60 -
Graf 30: Srovnání všech PSoC běhů - celkový počet dosažených cyklů ..... - 61 -

Naformátováno: zarovnání na střed

Úvod

Cílem této práce je ověřit vliv vodivé keramiky na životnost olověného akumulátoru procujícího v režimu částečného nabití. Tento režim je nutný pro správnou funkci akumulátoru, jako uložiště elektrické energie, zapojeného v hybridních elektrických vozidlech. Aby byl akumulátor schopný efektivně přijímat rekuperační energii, musí být úroveň jeho nabití neustále udržována v rozmezí 20% až 80% jeho celkové kapacity. Tento stav se označuje jako PSOC (Partial State of Charge), stav částečného nabití. V tomto stavu trpí především záporné elektrody předčasnou ztrátou kapacity, vlivem sulfatace. Možným řešením je přidání aditiva do aktivní hmoty záporné elektrody, která zabrání nadměrné sulfataci. Zkoumaným aditivem je oxid titaničitý. Pro experiment je sestaveno 6 experimentálních elektrod s různým obsahem oxidu titaničitého v aktivní hmotě. Velikosti příměsí jsou 0,15%; 0,46%; 0,78%; 1,40%; 2,65% a 5,15%. Tyto elektrody jsou sestaveny do jednotlivých článků a jsou zapojeny do automatizované měřící ústředny, kde jsou cyklicky nabíjeny a vybíjeny. Tímto způsobem simulujeme pracovní režim, jakému by byly články vystaveny v hybridním elektrickém vozidle.

Vývoj současné společnosti je směřován k úsporám fosilních paliv, snížení emisí škodlivých látek a skleníkových plynů. V důsledku se snažíme dosáhnout snížení zatížení a znečištění životního prostředí. Výjimkou není ani odvětví dopravního průmyslu. Nejhorší důsledky má automobilový provoz ve městech, kde je velká koncentrace aut. Auta se ve městech pohybují maximální rychlostí okolo 60 km/hod, často stojí na křižovatkách či v kolonách. Při tomto nepříznivém provozu dochází u spalovacího motoru k velké spotřebě paliva, a velkým emisím výfukových plynů, enormnímu hluku a také k nadměrnému opotřebovávání pohonné jednotky vozidla. Zejména za nepříznivého počasí způsobuje provoz vozidel ve městech citelné zvýšení znečištěním ovzduší.

Řešením pro zlepšení těchto skutečností je nahrazení spalovacího motoru poháněnjícího vozidla motorem elektrickým. Elektrický motor má oproti spalovacímu motoru řadu výhod. Nejpodstatnější je ta, že neprodukuje žádné škodlivé emise. Spalovací motor může efektivně pracovat pouze v určitém rozmezí otáček, ve kterém má nejekonomičtější provoz a dodává adekvátní výkon. Naproti tomu elektromotor má široké rozmezí pracovních otáček. Už od nulových otáček je schopen dodávat maximální točivý moment. Skutečností znemožňující masivní rozšíření elektrického pohonu vozidel je ta, že v dnešní době neexistují dostatečně výkonné baterie, které by mohly napájet elektromotor vozidla delší dobu a umožnit vozidlu dojezd nad 100 km. S tím souvisí problém s nedostatečnou sítí dobíjecích stanic. Z těchto důvodů se jeví koncept hybridního elektrického vozidla jako dobrý mezikrok před nasazením vozidel poháněných čistě elektrickou energií. Hybridní vozidlo používá spalovací motor k pohonu pokud jsou baterie elektromotoru vybité. Spalovací motor může také sloužit k

Odstraněno: ¶

Naformátováno: Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Písmo: 11

Naformátováno: Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: zarovnání na střed

dobíjení baterií. Elektromotor je využíván k pohonu pokud jsou baterie nabité. Spolupráce obou motorů je vhodná při potřebě velkého výkonu, například při rozjíždění vozidla či jízdě vozidla do kopce. Elektromotor u HEV slouží také jako rekuperační brzda při brzdění a při jízdě z kopce. Hybridní pohon se v dnešní době mimo automobilovou dopravu používá i v železniční dopravě, lodní dopravě a také u některých stavebních strojů.

V roce 1992 byla založena společnost The Advanced Lead Acid Battery Consortium (ALABAC), které řídí vývoj a výzkum olověných akumulátoru v celosvětovém měřítku. ALABAC má podporu veškerých průmyslových odvětví týkajících se olova a olověných akumulátorů. Vývojem olověných akumulátorů se na FEKT VUT v Brně zabývá Ústav elektrotechnologie, který se v roce 1994 účinně zapojil do skupiny ALABAC. [12]

1 Hybridní elektrická vozidla

Naformátováno: Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Hybridní vozidlo je označení pro vozidlo, které používají pro svůj pohon alespoň dva různé druhy zdroje energie. Nejpoužívanější kombinace zdrojů energií pro pohon vozidla je kombinace spalovacího motoru, zážehového nebo vznětového, spolu s elektromotorem. Taková vozidla jsou označována jako hybridní elektrická vozidla , zkráceně HEV (Hybrid Electric Vehicle).

U hybridního pohonu se využívá výhod jednotlivých zdrojů v závislosti na druhu jízdního režimu vozidla. Elektromotor se svojí velkou účinností, nulovými emisemi a malým pracovním hlukem je vhodný do městského provozu. Naopak nevýhodami pohonu pomocí elektromotoru jsou, malý dojezd vozidel na čistě elektrický pohon, velká hmotnost baterií pro zásobu energie pro jeho pohon. Kvůli nedostačující síti nabíjecích stanic je zatím provoz čistě elektrických vozidel nemožný. U hybridních elektrických vozidel je do pohonu zapojen i spalovací motor, který dodává energii při vybytých baterií.

Naformátováno: Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Elektromotor u hybridních vozidel může procovat v motorickém i generátorovém režimu. To znamená, že při jízdě z kopce, nebo při brzdění, může rekuperovat energii zpátky do akumulátorů, místo toho aby se například v brzdách přeměnila na neužitečné teplo. Aby mohla být tato energie rekuperována, musí ji být akumulátor schopen přijmout. Proto musí akumulátor pracovat v režimu částečného nabití (PSoC), což odpovídá nabití na 50% kapacity a během provozu se úroveň nabití musí pohybovat v blízkosti tohoto středu. Při tomto stavu akumulátoru je přijímací schopnost nejvyšší a celý proces rekuperace je nejefektivnější. Takto získanou energii elektromotor využívá a pomáhá spalovacímu motoru při rozjezdu nebo jízdě do kopce. Elektromotor může vozidlo pohánět i sám, záleží na stavu nabití akumulátorů. [2

Naformátováno: zarovnání na střed

Hybridní vozidla můžeme rozdělit podle několika hledisek. Prvním je z hlediska uspořádání pohonné jednotky. Jelikož hybridní vozidlo používá ke svému pohonu dva různé zdroje energie, můžeme je zapojit do funkčního celku třemi způsoby, sériové zapojení, paralelní zapojení a sérioparalelní zapojení. Druhým hlediskem pro rozdělení hybridních vozidel je podle toho, jak moc a jak často je elektromotor využíván k pohonu vozidla. Dle tohoto hlediska lze hybridní vozidla rozdělit do čtyř kategorií.

Naformátováno: Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Nadpis 2, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

1.1 Typy uspořádání pohonné jednotky hybridních vozidel

Jak již bylo zmíněno, hybridní elektrické vozidlo používá ke svému pohonu spalovací motor v kombinaci s trakčním elektromotorem. Existují tři možné způsoby uspořádání pohonné jednotky hybridního elektrického vozidla. Jedná se o takzvané sériové uspořádání a paralelní uspořádáni. Třetí možností uspořádání pohonné jednotky je kombinací dvou předchozích, jde o sérioparalelní uspořádání. Ovšem nejrozšířenější jsou první dvě možnosti.

Naformátováno: Nadpis 3, Doleva, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

1.1.1 PARALELNÍ USPOŘÁDÁNÍ

Naformátováno: Doleva, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

U paralelního uspořádání je spalovací motor zapojen jako u dosavadních automobilů. Spalovací motor je přes spojku spojen s převodovkou a dále s hnanou nápravou. Trakční elektromotor je připojen na hnací hřídel mezi převodovkou a diferenciálem. Elektromotor může pracovat i v generátorovém režimu, takže můžeme využít jeho brzdný moment při jízdě z kopce, či při brzdění. Tímto způsobem můžeme rekuperovat kinetickou energie zpět na energii elektrickou, ta je uchována v akumulátoru, odkud ji můžeme následně využít k pohonu vozidla. Rekuperování energie snižuje spotřebu pohonných hmot. Nevýhodou tohoto zapojení je menší účinnost elektrické části pohonu oproti účinnosti u sériového zapojení.

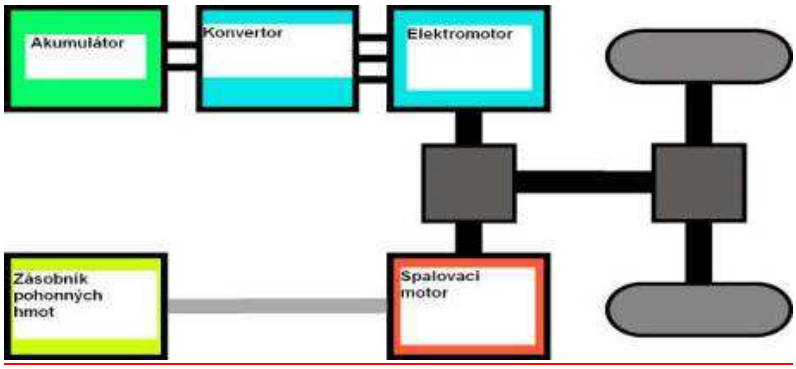
Naformátováno: Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Nadpis 3, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

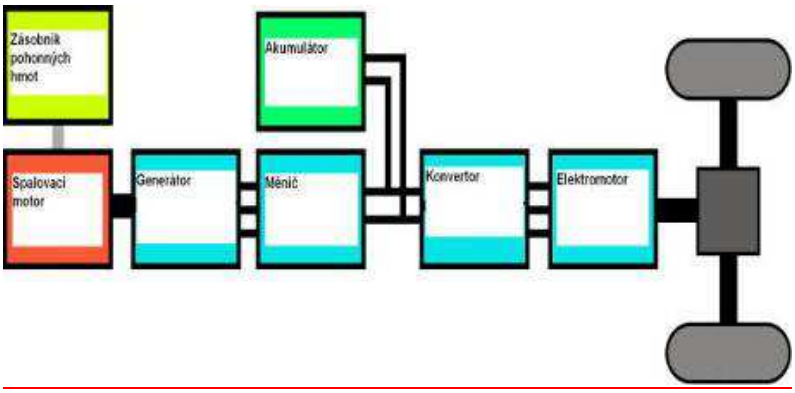
1.1.2 SÉRIOVÉ USPOŘÁDÁNÍ

U sériového uspořádání pohání spalovací motor přímo generátor elektrické energie, který podle okolností může napájet trakční elektromotor, nebo může nabíjet akumulátor. Elektromotor u tohoto uspořádání pohání hnanou nápravu. Elektromotor pracuje i jako rekuperační brzda. Při jízdě z kopce, nebo při brzdění je trakční elektromotor zapojený do generátorového režimu. Vyrobená elektrická energie je uskladněna v akumulátoru.[2]

Naformátováno: zarovnání na střed



Obr. 1: Blokové schéma uspořádání pohonné jednotky HEV - paralelní zapojení



Obr. 2: Blokové schéma uspořádání pohonné jednotky HEV - sériové zapojení

Naformátováno: Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Doleva, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Nadpis 2, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

1.2 Rozdělení HEV podle režimu pohonu

Naformátováno: Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Druhým typem dělení hybridních elektrických vozidel je dělení založené na tom, jak velký podíl na celkovém pohonu vozidla připadá na trakční elektromotor. Elektromotor může pracovat v režimu krátkých intervalů dodávání výkonu při vysokých nárocích na výkon dodávaný pohonnou jednotkou vozidla. Takové nároky na výkon vznikají při rozjíždění vozidla, při prudké akceleraci, či při jízdě do kopce. Elektromotor může dodávat točivý výkon i delší dobu. Podle tohoto hlediska se dělí hybridní elektrická vozidla do čtyř skupin.

První skupina je označená jako měkký hybrid. U této skupiny hybridních vozidel je trakční elektromotor využíván pouze po krátkou dobu při rozjezdu ze stání. Tím jsou dány malé nároky na kapacitu akumulátorů zde použitých. Pohonná jednotka disponuje systémem

Naformátováno: zarovnání na střed

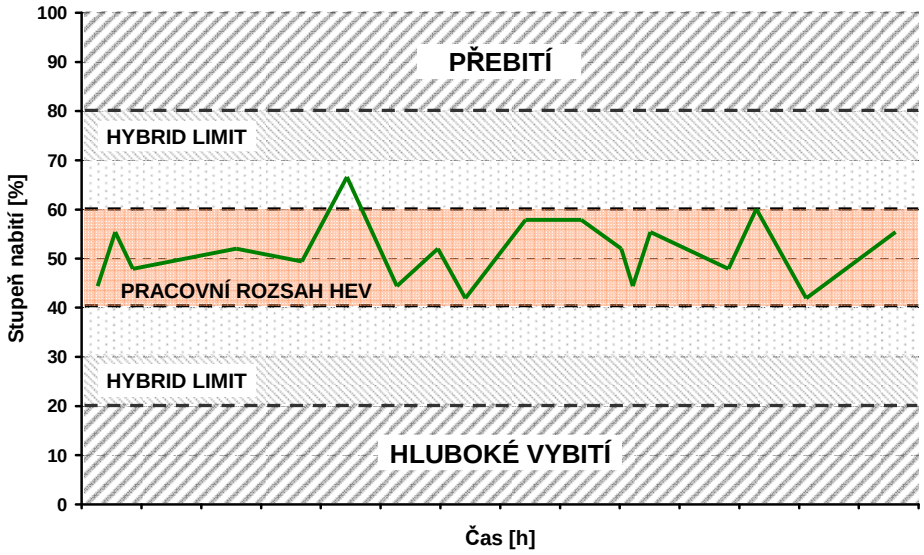
Stop-Start. Tento systém šetří pohonné hmoty tím, že automaticky vypíná spalovací motor při zastavení vozidla. Při následném sešlápnutí plynového pedálu dojde k automatickému nastartování spalovacího motoru. U hybridních vozidel v této skupině je elektromotor schopný využívat rekuperační brzdění k výrobě elektrické energie, ta je následně uložena v akumulátoru.

Druhá skupina je označená jako střední hybrid. Vozidla v této skupině disponují stejnými funkcemi jako vozidla ve skupině měkký hybrid. Navíc je zahrnuta funkce Power asist. Díky této funkci je elektromotor připojován k pohonu vozidla spolu se spalovacím motorem vždy, kdy řídící jednotka zjistí potřebu většího výkonu, který není schopen dodat samotný spalovací motor. Jedná se momenty akcelerace, rozjezd vozidla, jízda do kopce, nebo jízda v obtížném terénu.

Třetí skupinou je skupina nazvaná plný hybrid. Vozidla v této skupině disponují stejnými funkcemi jako vozidla ve skupině střední hybrid. Na rozdíl od skupiny střední hybrid, je zde elektromotor zapojován do činnosti mnohem častěji a na delší dobu. Z toho plynou vetší nároky na kapacitu akumulátoru oproti předchozí skupině hybridních vozidel.

Čtvrtou a poslední skupinou hybridních vozidel je skupina nazvaná Plug-in hybrid. Vozidla v této skupině jsou označována jako PHEV (Plug-in hybrid elekctic vehicle). V této skupině jsou vozidla opět vybavena stejnými funkcemi jako vozidla ve skupině předchozí. Navíc je implementována možnost dobíjení akumulátoru z vnějšího zdroje přes připojovací konektor. PHEV je tedy určitým mezistupněm mezi vozidly se spalovacími motory a mezi vozidly poháněnými čistě elektrickou energií.

Naformátováno: Řádkování: Násobky 1,3 ř.



Obr. 3: Režim PSoC u HEV [19]

Naformátováno: zarovnání na střed

2 Elektrochemické zdroje energie

Elektrochemické zdroje energie pracují na principu přeměny chemické energie uložené v elektrolytu na energii elektrickou. Veškeré elektrochemické zdroje se dají rozdělit do tří základních skupin. dělí na tři základní skupiny. Jsou to primární články, sekundární články a palivové články. Rozdílem mezi jednotlivými skupinami je typ reakcí, které probíhají při přeměně chemické energie na energii elektrickou.

2.1 Primární články

Primární články jsou charakteristické tím, že je nelze nabíjet. Při jejich vybíjení dochází k nevratným změnám v jejich elektrolytu. Chemické reakce způsobují degradaci elektrolytu článku a po vybytí končí svoji životnost. Primárná články můžeme rozdělit na suché články, články tepelné a na články na bázi lithia. Suché články mají elektrolyt ve formě gelu, nebo pasty. Katoda bývá u tohoto typu článku zhotovena z oxidu manganičitého. Anoda bývá zhotovena z kadmia, zinku, nebo ze slitiny hořčíku. Lithiové články mají oproti suchým článkům výhodu ve vetší měrné energii. Je to dáno tím, že lithium je vysoce reaktivní prvek s vysokým oxidačním potenciálem. Lithium prudce reaguje se vzdušným kyslíkem a s vodou. To způsobuje vetší nebezpečnost těchto článků a zvyšuje jejich cenu. Poslední kategorií jsou tepelné články. V těchto článcích je elektrolytem anorganická sůl, která je iniciována roztavením teplem. Toto teplo je generováno pyrotechnickým procesem. Zvýšená teplota těchto článků může být jejich nevýhodou. Primární články hojně vyrábějí v podobě tužkových a knoflíkových baterií.

2.2 Sekundární články

Sekundární články jsou charakteristické tím, že mohou být opakovaně nabíjeny. Na rozdíl od primárních článku, jsou chemické reakce probíhající při vybíjení u sekundárních článků vratné. Přiložením napětí na baterii, které je vyšší, než je jmenovité napětí baterie, dojde k průchodu proudu v opačném směru oproti směru proudu při vybíjení. Působením tohoto nabíjecího proudu začnou v baterii probíhat chemické reakce obnovující původní složky elektrolytu před vybitím. U sekundární baterií hodnotíme kromě jejich kapacity, jmenovitého napětí, kapacity i počet cyklů nabití. Počet nabíjecích cyklů je omezený. U různých druhů sekundárních článků je počet nabíjecích cyklů odlišný. Trendem současnosti je nalezení nových materiálů a nových struktur, za účelem zvýšení měrné kapacity a navýšení počtu nabíjecích cyklů. Sekundární články jsou díky svým nabíjecím vlastnostem označovány jako akumulátory. Pro porovnání akumulátorů se hodnotí jejich parametry, jako je měrná kapacita vztažená k objemu nebo hmotnosti akumulátoru. Je to poměr kapacity ku hmotnosti Wh/kg, nebo poměr kapacity ku objemu Wh/dm3 případně Wh/l.

Naformátováno: zarovnání na střed

Dále se hodnotí životnost akumulátoru udávaná v počtech nabíjecích cyklů, jmenovité napětí jednoho článku, celkový počet článků obsažených v akumulátoru, výrobní cena akumulátoru vztažená na kWh a v neposlední řadě i toxicita akumulátoru.

Pro srovnání elektrochemických zdrojů energie se spalovacími motory, je udávána měrná energie benzínu 3,5 kWh/kg.

Používaných typů sekundárních článků je několik. Liší se v materiálech použitých na výrobu jejich elektrod a liší se také elektrolytem. Nikl kadmiové akumulátory označované Ni-Cd už v dnešní době nejsou tak rozšířené jako byl před několika lety. Upouští se od jejich používání především kvůli obsahu kadmia, které je karcinogenní. Recyklace tohoto typu baterií je složitá a nákladná. Ale i přesto mají Ni-Cd baterie řadu výhod. Jsou spolehlivé, mají malou úroveň samovybíjení. Jsou odolné vůči zvýšeným teplotám.[7] Dalším používaným typem jsou akumulátory Ni-MH. Na rozdíl od akumulátorů Ni-Cd nejsou toxické. Nevýhodou Ni-MH baterie jo velký samovybíjení proces, navíc jejich funkčnost je zaručena jen do -10˚C. Třetím běžným typem sekundárních článků je článek lithium iontový. Oproti předchozím dvou typům akumulátorů, nemají akumulátory Li-Ion žádný paměťový efekt, jejich samovybíjení je nepatrné. Velká hodnota měrné energie, malé rozměry a malá hmotnost je činí ideální pro použití v přenosných zařízeních. Li-ion baterie vydrží také více nabíjecích cyklů oproti předchozím dvou. Tyto výhody jsou vykoupené velkou pořizovací cenou baterií Li-ion. Nevýhodou těchto akumulátorů je stárnoucí efekt způsobený degradací vnitřních struktur. Tento efekt je nezvratný a omezuje životnost Li-ion baterií. Zhoršujícími faktory této degradace jsou vysoká teplota, velké vybíjecí proudy a znační přebíjení a hluboké vybíjení akumulátorů. Anoda článku Li-ion je z uhlíku, katodou je kovový oxid. Jako elektrolyt je použita lithiová sůl v organickém rozpouštědle. [8] Lithium-polymerové akumulátory jsou dalším vývojovým stádiem akumulátorů Li-ion. Tento typ je ještě menší a lehčí než lithium-iontové. Jejich elektrolyt není hořlavý na rozdíl od předchozího typu Li-ion. Výhodou je velká rychlost nabíjení, která je větší než u Li-ion baterií a omezení degradačního procesu zmíněného výše.

Obr. 4: Příklad sekundárních akumulátorů

Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Angličtina (USA)

Naformátováno: zarovnání na střed

2.3 Palivové články

Princip činnosti palivových článků spočívá v přeměně chemické energie paliva na energii elektrickou. Chemické reakce probíhající v palivovém článku se nazývá studené spalování. Do palivového článku je kontinuálně přiváděno palivo a okysličovadlo. Palivo je přiváděno do anodového prostoru, kde reaguje s okysličovadlem, které je přiváděno do prostoru katodového. Katodový a anodový prostor jsou od sebe odděleny separátorem, který je propustný pro molekuly paliva a okysličovadla. Oddělení může být provedeno buď tenkou polymerní membránou, nebo elektrolytem. Elektrolyt může být tvořený buď kyselinou, (nejčastěji kyselinou trihydrogen fosforečnou), nebo zásadou (nejčastěji hydroxidem draselným). Chemickou reakcí paliva a okysličovadla se uvolňuje elektrická energie a vznikají vedlejší produkty reakce, zplodiny. Tyto zplodiny je nutné pro zajištění správné funkci palivového článku odvádět mimo prostor anody a katody. Elektrody jsou nejčastěji vyrobeny z uhlíku s příměsí platiny, která plní funkci katalyzátoru pro probíhající reakci. Elektrody v tomto procesu tedy nedegradují, protože se nezúčastňují chemické reakce, takže palivové články mají teoreticky neomezenou životnost.

Naformátováno: Čeština

Hlavními výhodami palivových článků je ekologický provoz a vysoká účinnost. V laboratorních podmínkách se dosahuje účinnosti až 60 % ,v praxi to bává v rozmezí 35 % až 50 %. Jako palivo se nejčastěji používají vodík, nebo metanol. Oxidačním činidlem jsou nejčastěji kyslík (může být použit vzdušný kyslík zbavený C02), nebo peroxid vodíků. Kvůli použitému vodíku, jsou takové palivové články považovány za nebezpečné.

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,3 ř., Neupravovat mezery mezi textem v latince a asijským textem, Neupravovat mezery mezi asijským textem a čísly

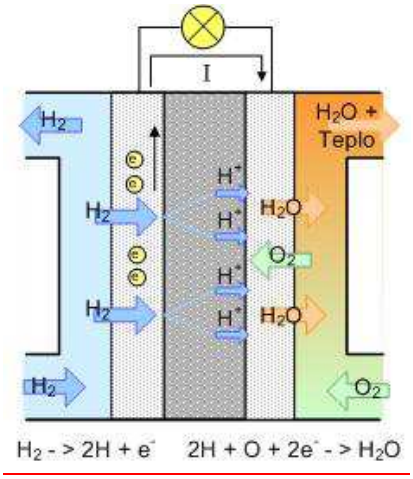
Naformátováno: Písmo: 12 b.

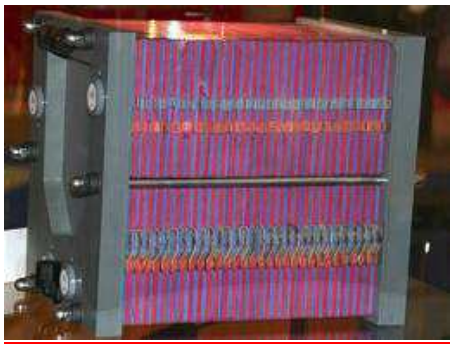
Hlavní rozdělení palivových článků je podle provozní teploty, a to na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Další důležité dělení je podle toho, jaký je v palivovém článku použitý elektrolyt. Z tohoto hlediska se články dělí na:

1. Články s alkalickým elektrolytem (AFC)
2. Články s kyselinou fosforečnou (PAFC)
3. Články s polymerní membránou (PEMFC)
4. Články s tavenými uhličitany (MCFC)
5. Články s tuhými oxidy (SOFC)

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,3 ř., Číslování + Úroveň: 1 + Styl číslování: 1, 2, 3, … + Začít od: 1 + Zarovnání: Vlevo + Zarovnat na: 1,14 cm + Tabulátor za: 1,77 cm + Odsadit na: 1,77 cm, Neupravovat mezery mezi textem v latince a asijským textem, Neupravovat mezery mezi asijským textem a čísly

Naformátováno: zarovnání na střed





Obr. 5: Vlevo: principiální schéma palivového článku. Napravo: palivový článek

3 Superkondenzátory

Tento typ akumulátoru se neřadí do skupiny elektrochemických zdrojů. Jsou to kondenzátory o velké kapacitě. Jejich hlavní výhodou je velká účinnost pohybující se okolo 95%. Jsou schopny zvládnout velké nabíjecí i vybíjecí proudy. Mají obrovskou životnost, převyšující životnosti ostatních typů akumulátorů z řad elektrochemických sekundárních článků. Skutečnosti omezující použití superkondenzátorů v hybridní technologií je jejich malá měrná energie. Z toho plyne nutnost kombinace superkondenzátorů s jiným typem akumulátorového systému. Nepříznivá je také jejich vysoká cena. Na obrázku 5 je vidět superkondenzátor vyrobený firmou Maxvell Technologies. Jeho parametry jsou: napětí 48 V, kapacita 165 F, maximální trvalý proud 98 A, životnost víc jak 1 milion cyklů. [9]

Obr. 6: Superkondenzátor firmy MAxvell Trchnologies

Naformátována tabulka

Naformátováno: Titulek, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Nadpis 1, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Titulek, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: zarovnání na střed

4 Olověný akumulátor

Olověné akumulátory jsou nejrozšířenějším typem akumulátorů vůbec. Jejich přednosti jsou nízká cena, spolehlivý provoz a velké výkonové zatížení. Jeden článek olověného akumulátoru je složen ze dvou elektrod, separátoru a elektrolytu. Kladná elektroda je tvořena nosnou mřížkou, na kterou je nanesen oxid olovnatý PbO_2. Zápornou elektrodu tvoří taktéž nosná mřížka s naneseným houbovitým olovem. Mezi elektrodami je umístěn separátor nejčastěji ze skelné tkaniny. Úkolem separátoru je oddělit obě elektrody a vázat na sebe elektrolyt. Elektrolytem je roztok kyseliny sírové a destilované vody. Obsah kyseliny sírové bývá 30 % až 40 %. Odpovídající hustota nabitého akumulátoru je okolo 1,28 g/cm^3. Při vybíjení hustota elektrolytu klesá. Této skutečnosti se využívá k indikaci stavu nabití akumulátoru. Nádoba, ze které je celý akumulátor vyroben musí být odolná vůči působení kyseliny sírové. Musí být dostatečně pevná a odolná proti mechanickému poškození. Používané materiály výrobu nádoby jsou PE a PVC. Elektrody jednotlivých článků jsou v obalu upevněny tak, aby pod nimi a nad nimi zůstalo volné místo. Dolní rezervoár slouží pro zachytávání odpadlých částí aktivních hmot z elektrod. V horním prostoru je volné místo využito na propojení jednotlivých článků olověnými propojkami a k jímání plynů vznikajících při nabíjení akumulátoru. Jmenovité napětí jednoho nabytého článku je 2 V. Pro dosažení potřebného konečného napětí akumulátoru se jednotlivé články spojují do série. Akumulátory se vyrábějí s kapacitou až 1500 Ah pro trakční použití, a s proudovým krátkodobým zatížením až 600 A u startovacích akumulátorů. Nevýhodami tohoto typu akumulátorů je toxicita elektrod vyrobených z olova a toxicita elektrolytu obsahující roztok kyseliny sírové.[8] [11]

Druhů olověných akumulátorů existuje v dnešní době celá řada. Nejrozšířenější druhy olověných akumulátorů jsou startovací akumulátory, akumulátory pro napájení trakčních motorů nejrůznějších vozidel a v neposlední řadě akumulátory pro napájení zálohovacích UPS stanic.

Naformátováno: Čeština

4.1 Rozdělení olověných akumulátorů podle technologie výroby

Naformátováno: Nadpis 2, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 0 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Konvenční akumulátor

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 0 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Elektrody jsou ponořeny do tekutého elektrolytu tvořeného kyselinou sírovou zředěnou destilovanou vodou. Každý článek akumulátoru je vybaven servisním otvorem, sloužícím k odpouštění vysokého tlaku vznikajících plynu při provozu akumulátoru. Po odšroubování zátky slouží otvor pro dolití elektrolytu, kontrolu jeho hustoty a stavu elektrod. Hladina elektrolytu nesmí klesnout pod úroveň horních okrajů elektrod, jinak dochází k vysychání aktivních hmot, jejich drolení a odpadáváni. Nevýhodou je tekutý elektrolyt, který

Naformátováno: zarovnání na střed

se může vylít. Hladinu a hustotu elektrolytu musíme během provozu kontrolovat a doplňovat úbytky vzniklé úniky plynů při dobíjení. Tento typ je zastaralý a je pomalu nahrazován novými dokonalejšími typy.

VRLA akumulátor

Článek VERLA (Valve Regulated Lead Acid batteries) akumulátoru je hermeticky uzavřený a opatřený pouze bezpečnostním tlakovým ventilem, který chrání akumulátor před výbuchem. Servisní otvory nejsou provedeny. Elektrolyt u těchto akumulátorů je ve formě gelu, tak jako u gelových akumulátorů, nebo je nasáklí ve skelné tkanině, tak jako u AMG akumulátorů. Elektrody jsou vyrobeny z olova s příměsí vápníku pro snížení elektrolýzy vody na kyslík a vodík. Konstrukce článku je provedena tak, aby docházelo k následnému slučování vodíku a kyslíku zpět na vodu. Díky těmto opatřením nedochází k úbytku elektrolytu a změně jeho koncentrace. Tím se stává akumulátor bezúdržbový. [11]

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 0 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Spirálový akumulátor

Elektrody těchto akumulátorů jsou stočeny do spirály. Elektrody disponují velkou aktivní plochou, proto je tento typ schopen dodat větší výkon než konvenční akumulátor stejných rozměrů. Elektrody a separátor jsou díky stočení pod velkým tlakem, tím se zvyšuje životnost elektrod. Jako separátor je použit kompozit skelných vláken a textilií nasáklý elektrolytem z roztoku kyseliny sýrové. Tento typ akumulátoru vyrábí jen pár společností.

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 0 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Gelový akumulátor

Svou stavbou je podobný konvenčnímu typu akumulátoru. Do elektrolytu gelových akumulátorů je přimícháno činidlo, které vytvoří z tekutého elektrolytu gel, tím je zabráněno možnému vylití elektrolytu. Díky tomuto opatřením dosáhneme většího komfortu při používání akumulátorů. Akumulátor je bezúdržbový.[11]

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

AMG akumulátor

U akumulátorů AMG je elektrolyt nasáklí do kompozitu skelných vláken a textilií. Tímto opatřením je zabráněno možnému vylití elektrolytu. Tento typ akumulátoru je proveden jako bezúdržbový. [11]

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 0 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: zarovnání na střed

4.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle jejich použití

Naformátováno: Nadpis 2, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 0 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Startovací akumulátor

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Tento typ akumulátoru je především určen ke startování spalovacích motorů. Je od něj požadován krátkodobý velký proud až do hodnoty 600 A, avšak po dobu startování spalovacího motoru, to znamená do tří sekund. Kapacita musí být dostatečně velká pro pokrytí odběru spotřebičů v automobilu. Kapacity startovacích akumulátoru bývají v rozmezí 40 až 100 Ah. Dalšími požadavky na startovací akumulátory jsou odolnost proti vibracím a provozuschopnost i při nízkých teplotách, udává se provozuschopnost od teplot -30 °C. Startovací akumulátory nejsou odolné vůči dlouhodobému ponechání ve vybytém stavu. Při hlubokém vybití se musejí co nejdříve, nejlépe do osmi hodin nabít na plnou kapacitu akumulátoru. V opačném případě dojde k sulfataci elektrod a tím ke ztrátě kapacity. Takový akumulátor již není schopen dodávat velké proudy potřebné ke startování, neboť vzrostl vnitřní odpor aktivní hmoty. Takový akumulátor se stává nepoužitelným. [2]

Staniční akumulátor

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Slouží jako zálohovací zdroj elektrické energie. Po většinu jejich životnosti jsou staniční akumulátory udržovány trvale v nabitém stavu. Jen při výpadku síťového napájecího napětí slouží jako rezervní zdroj pro udržení chodu důležitých zařízení. Tyto baterie pracují v režimu trvalého nabití. Největší důraz u staničních akumulátorů je kladen na velkou kapacitu, spolehlivost a dlouhou životnost ve stavu trvalého nabití. [2]

Trakční akumulátor

Naformátováno: Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Trakční baterie jsou využívány pro napájení elektromotorů pohánějící malé dopravní prostředky. Důležitou vlastností těchto akumulátorů je co možná největší počet nabíjecích cyklů. Vyrábějí se s kapacitou až 1500 Ah a napětím 6 V, 12 V a 24 V. Jako všechny olověné akumulátory, nejsou schopny setrvávat dlouhodobě ve vybytém stavu bez poškození. [2]

Naformátováno: zarovnání na střed

4.3 Chemické reakce probíhající v olověném akumulátoru

Reakce při vybíjení

Celková reakce: $Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O + PbSO_4$

Reakce na kladné elektrodě: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

Reakce na záporné elektrodě: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

Reakce pro nabíjení

Celková reakce: $PbSO_4 + 2H_2O + PbSO_4 \rightarrow Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2$

Reakce na kladné elektrodě: $PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$

Reakce na záporné elektrodě: $PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$

Naformátováno: Normální, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

5 Vliv aditiv na elektrody

Jelikož akumulátory v HEV pracují v režimu částečného nabytí (PSoC). Nabytí se u takových to článků pohybuje neustále okolo 50% kapacity akumulátoru. To má za následek výskytu degradačních mechanizmů, které je z hlediska dalšího vývinu akumulátorů nutno odstranit. Ztráta kapacity akumulátorů je přisuzována třem efektům PCL uvedeným níže. Dosavadním výzkumem se podařilo PCL-1 a PCL-2 efekty eliminovat. Pro odstranění posledního efektu PCL-3 se jeví jako možnost, jak zvýšit životnost akumulátoru pracujících v HEV je přidání vhodných příměsí do aktivních hmot elektrod článků. Těmito aditivy mohou být vodivé keramiky, které působí jako zárodeční centra pro růst drobných krystalů síranu olovnatého PbSO4. Použitím vhodných aditiv můžeme škodlivé jevy předčasné ztráty kapacity záporné elektrody typu PCL-3 potlačit.

Naformátováno: zarovnání na střed

5.1 Důvody předčasné ztráty kapacity (PCL)

5.1.1 PCL-1

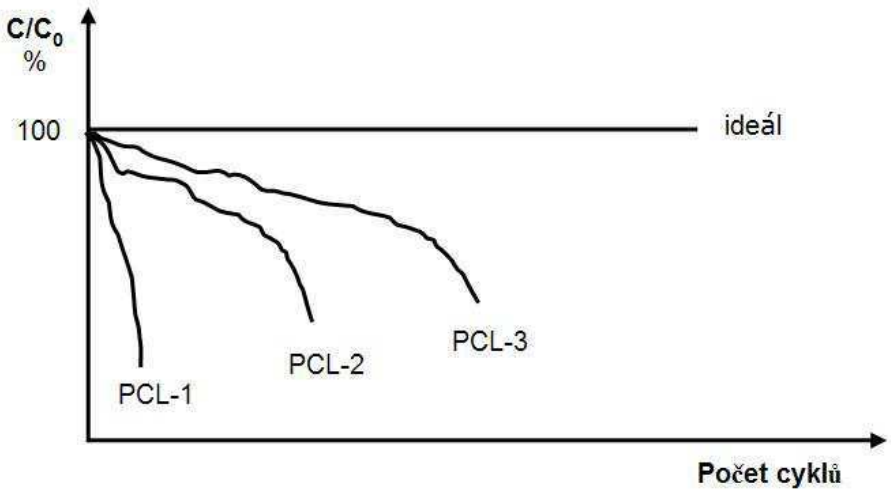
Efekt způsobuje předčasnou ztrátu kapacity hned v prvních desítkách cyklů. Je způsoben vytvořením pasivační vrstvy mezi rozhraním kolektoru a aktivní hmoty. Tato vrstva zvyšuje přechodový odpor a zabraňuje nabíjení. Řešením je použitím různých slitiny (např.: Pb-Ca-Sn) na výrobu mřížky kolektoru. [2]

5.1.2 PCL-2 efekt

Tento efekt se vyskytuje u kladné aktivní hmoty a snižuje životnost článku asi na 100 až 200 cyklů. V aktivní hmotě dochází k izolaci jednotlivých částeček PbO_2 a jejich následné sulfataci. Řešením tohoto problému je použitím méně pružných separátorů a větším přítlakem elektrod článků více k sobě. Přítlakem se zabrání tzv. tečení elektrod, životnost se zvýší až na 1000 cyklů. Vhodný přítlak je 4N/cm. [2]

5.1.3 PCL-3 efekt

Tento efekt je považován za hlavní příčinu selhání VRLA akumulátorů při režimu PSOC. K efektu dochází při vysoké rychlosti kyslíkového efektu, když nabíjíme akumulátor a celý nabíjecí proud je převeden na teplo. U tohoto efektu dochází k sulfataci především spodní části záporných elektrod. Možným řešením je tohoto nepříznivého vlivu je přidání aditiv do aktivní hmoty elektrod. [2]



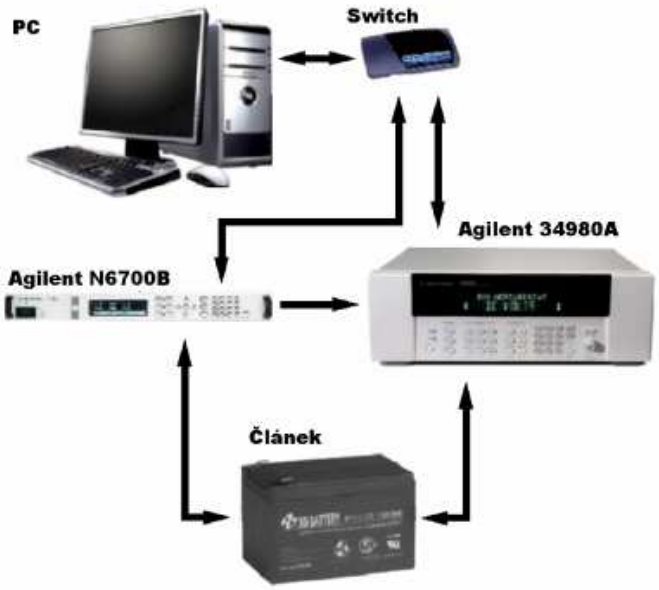
Obr. 7 Časový průběh jednotlivých PCL efektů

Naformátováno: Nadpis 2, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: Nadpis 3, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: Nadpis 3, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: Písmo: 12
Naformátováno: Nadpis 3, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.
Naformátováno: zarovnání na střed

6 Laboratorní automatické měřící pracoviště

Vzhledem k velkému počtu měřených veličin pro zkoumání elektrodových článků a časové náročnosti celého procesu testování, probíhá měření na automatickém pracovišti sestrojeném právě pro tyto experimenty. Měřící stanice byla sestrojena kolektivem z ústavu elektrotechnologie na VUT FEKT. Celé měření probíhá automaticky, naměřená data jsou přesnější a měření je rychlejší, než by tomu bylo při neautomatickém měření. Navíc režim lépe odpovídající skutečnému procesu, jakému je podroben akumulátor v režimu HEV.

Články připojené k měřící stanici jsou dlouhodobě cyklovány nabíjecími a vybíjecími proudy. Pracoviště je schopno měřit až 8 článků najednou. U připojených článků se měří potenciály, proudy, napětí a tlak uvnitř článku. Naměřená data jsou ukládána do elektronických souborů, což usnadňuje jejich následné vyhodnocení. [14]



Obr. 8: Blokové schéma zapojení měřícího stanoviště.

Naformátováno: zarovnání na střed

7 Experimentální elektrody

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Pro účely ověřování vlivu aditiv v aktivních hmotách na životnost článků olověných akumulátorů se používají speciálně vyrobené elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Tyto elektrody byly vyvinuty kolektivem z ústavu elektrotechnologie na FEKT, VUT v Brně. Díky nespojitému systému žeber v elektrodách, je možné měřit jednotlivé složky odporu elektrody. Olověná žebra jsou vyráběna z mřížek startovacích akumulátorů dodávaných od firmy AKUMA Mladá Boleslav, a.s.. Jedná se sériově vyráběný typ mřížky zhotovené ze slitiny 99,3% olova, 0,5% cínu a 0,2% vápníku. Tímto složením mřížkové slitiny se podařilo vyřešit problém předčasné ztráty kapacity způsobené efektem PCL-1.

Každá elektroda je složena z celkem 10 žeber. Dvě krajní žebra jsou silnější, slouží jako přívod proudu. Dále také slouží jako prvek pro zpevnění celé konstrukce elektrody. Na tyto žebra je přiveden jeden proudový kontakt. Mezi těmito žebry je rozmístěno zbylých 8 tenkých měřících žeber. Za každého z těchto žeber jsou vyvedeny dva kontakty, jeden proudový a jeden napěťový kontakt. Mezi dvěma sousedními žebry je vždy vzdálenost 5 mm. Všechny kontakty jsou vyvedeny pomocí vícežilového kabelu, každý kontakt má své specifické barevné označení. Jak je vidět na obrázku č. 3, žebra jsou na obou koncích zalita do epoxidové pryskyřice. Tyto dva bloky pryskyřice tvoří tělo elektrody a chrání kontakty a přívody před účinky kyseliny sírové obsažené v elektrolytu. Oba bloky vymezují prostor pro aktivní hmotu, jsou od sebe vzdáleny 20 mm. Do tohoto vymezeného prostoru je nanášena aktivní hmota pastováním.

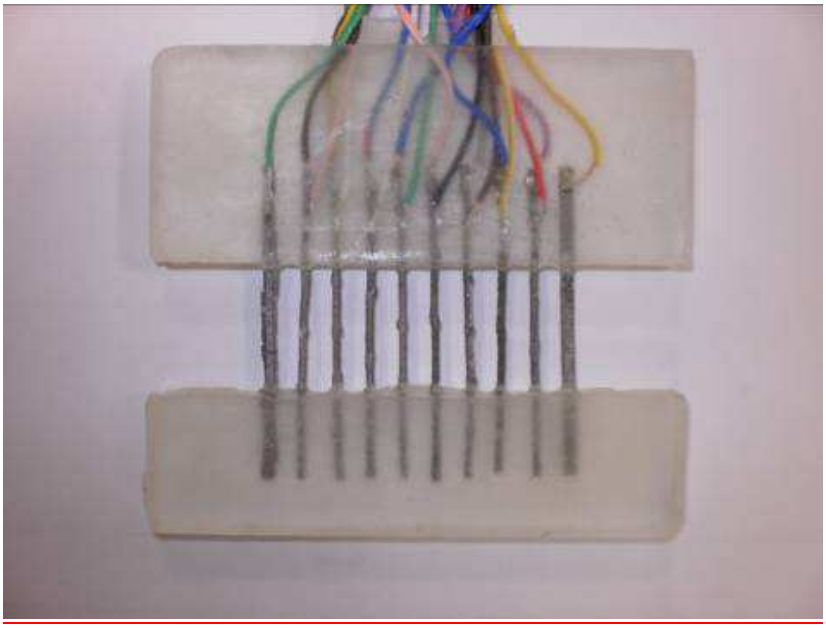
Aktivní hmota je složena z průmyslově vyráběné pasty od firmy AKUMA Mladá Boleslav, a.s. s příměsí testovaných aditiv. [3]

Naformátováno: Čeština

Naformátováno: Čeština

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

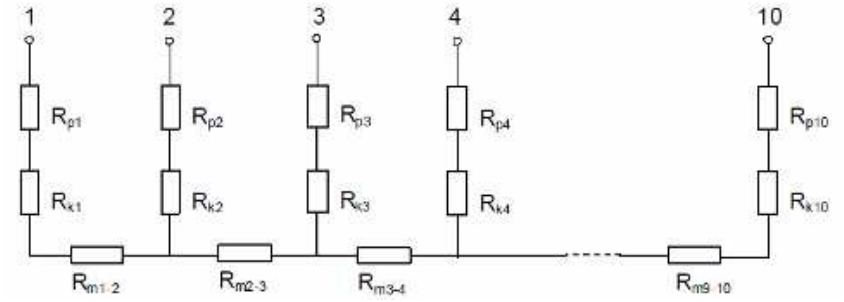
Naformátováno: zarovnání na střed



Obr. 9: Snímek měřící elektrody bez nanesené aktivní hmoty.

Naformátováno: Titulek, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Normální, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,3 ř.



Obr. 10: Náhradní elektrické schéma měřící elektrody.

Naformátováno: Titulek, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Normální, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Na obrázku číslo 7 je vidět náhradní schéma měřící elektrody. Rp je odpor přívodů, tento odpor je změřen před napastováním aktivní hmoty. Rk je odpor přechodu kolektoro aktivní hmota. Tento odpor vyhodnocujeme měřením. Rm je odpor aktivní hmoty mezi žebry kolektoru, odpor Rm vyhodnocujeme měřením.

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Testované články se skládají z měřící elektrody a z protielektrody. V našem případě je měřící elektroda záporná. Na tuto elektrodu je nanesena zkoumaná směs aktivní hmoty a vhodného aditiva. Elektrody jsou od sebe odděleny separátorem. Článek také obsahuje referenční kadmiovou elektrodu pro měření potenciálu ostatních elektrod. Kadmium je použito z důvodu dlouhodobé stálosti. Takto sestrojený elektrodový systém je umístěn do nádoby, která může být hermeticky uzavřená.

Naformátováno: zarovnání na střed

8 Ebonex

Ebonex je černý keramický prášek. Jeho vodivost je srovnatelná s uhlíkem. Má dobrou odolnost vůči korozi a oxidaci v kyselinách. Struktura vychází ze skupiny suboxidů titanu na bázi TinO2n-1 - rutily uskupené v octahedral. Ebonex má chemický vzorec Ti4O7 a je složen z jedné vrstvy TiO a 3 vrstev TiO2. Vodivost představuje vrstva TiO, zatímco chemickou odolnosti zajišťují vrstvy TiO2, ty obklopují a chrání vrstvu TiO. Přednostmi Ebonexu je jeho vysoká čistota a snadná zpracovatelnost.

Ebonex se využívá ke katodické ochraně. Princip oddělení anody - zajišťuje ochranu proti korozi ocelových prvků ve strukturách mostů, parkovišť a jiných budov. Katodová ochrana zajišťuje dlouhou životnost nových i stávajících struktur ve vysoce agresivním prostředí, u přetížených staveb, u ventilací škodlivých plynů z anody. Ebonex je vhodný pro chránění hloubkové, víceúrovňové, nebo obtížně přístupné oceli. Vlastností ebonexu se využívá i při čištění odpadních vod. Tyčinková forma Ebonexu je umístěna v systémech, přes které proudí odpadní voda - chemické změny při kontaktu s ionty Ebonexových elektrod odstraňují z odpadních vod nebezpečné látky a organické nečistoty.[19]

Naformátováno: zarovnání na střed

9 Experiment

Pro experiment zjištění vlivu vodivých keramik na životnost olověných akumulátorů je sestaveno šest testovacích článků. Do aktivních hmot záporných elektrod těchto článků je přidáno různé procento sledované příměsi Ti_4O_7, viz. tabulka číslo 1.

9.1 Příprava elektrod pro experiment

Pro potřeby experimentu bylo potřeba prášek Ti_4O_7 rozmělnit. Dodaný prášek Ti_4O_7 byl před přimísením do aktivní hmoty rozmělněn dvěma způsoby. První vzorek byl mlet v kulovém mlýnu. Prášek byl mlet po dobu 30 minut. Druhý vzorek byl mlet v planetovém mlýnu. Prášek byl mlet po dobu 6 minut při otáčkách 300 rpm. Delší mletí již nebylo možné, protože docházelo k přichytávání prášku na stěny mlecí nádoby. Na takto přichycený prášek již mletí nemá vliv. K mletí byly použity kuličky o velikosti 1 mm. Struktura a velikost zrn obou vzorků namletého prášku Ti_4O_7 byla zjišťována pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu. Výsledná velikost zrn byla u obou vzorků shodná, viz obr. . Dva různé způsoby mletí prášku Ti_4O_7 byly provedeny pro možný výběr lepší metody. Avšak obě metody mletí měly hodné výsledky. Do aktivních hmot elektrod byl přidán vzorek mletý pomocí planetového mlýnu.

Na obrázku číslo 11 vidíme složení základní záporné aktivní hmoty B15.

Jednotlivé příměsy	m [kg] výrobce	m [g] pokusná elektroda	Objem složek [%]
olověný prach	1000	41,915	83,829
demineralizovaná voda	109	4,569	9,137
kyselina sírová	60	2,515	5,030
borosilikát	2,5	0,105	0,210
vanisperze	1	0,042	0,084
expandér směs STB 20,4	20,4	0,855	1,710
Kontrolní součet	**1192,9**	**50,0**	**100,0**

Tab.6 : Příprava negativní aktivní hmoty B15

expandér směs STB 20,4	m [kg] výrobce	m [g] pokusná elektroda	Objem složek [%]
indulina AT	1,2	0,050	5,882
síran barnatý	15	0,629	73,529
saze	1,8	0,075	8,824
dřevěná moučka	1,2	0,050	5,882
akrylová střiž	1,2	0,050	5,882
Kontrolní součet	**20,4**	**0,855**	**100,0**

Obr. 11: Příprava negativní aktivní hmoty B15 – směs expandér STB 20,4 [19]

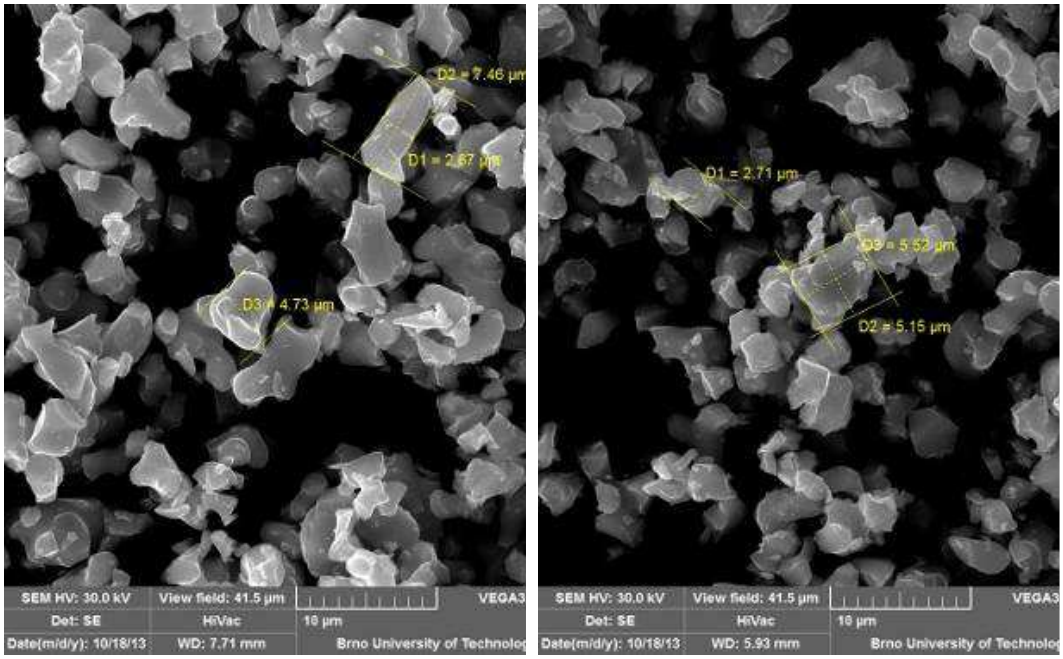
Naformátováno: zarovnání na střed

Časový průběh míchání záporné aktivní hmoty B15:

Dávkování suchých komponentů		
Míchání suché	3 min	
Dávkování demi vody		1,5 min
Míchání mokré		2 min
Dávkování H_2SO_4	6 min	
Míchání finální		15 min

Parametry záporné aktivní hmoty B 15:

Penetrace	18 – 23
Konečná teplota	43°C
Specifická hmotnost	477 – 491 *g/100cm*^{3}



Obr. 12: Snímky nemletých vzorků Ti4O7 z elektronového mikroskopu

Vzorek číslo 1 na snímku vlevo byl mlet kulovým mlýnem, zatímco vzorek číslo dva na obrázku 10 byl mlet planetovým mlýnem.

Po napastování elektrod aktivní hmotou, následuje u elektrod zrání. To probíhá ponecháním elektrod v konstantní atmosféře po dobu aspoň 7 dnů. Po vyzrání aktivní moty jsou elektrody sestaveny do článků a ty jsou následně napojeny na automatickou měřící stanici. Prvním krokem na automatizované měřící stanici je formování.

Naformátováno: zarovnání na střed

Formování probíhá střídajícími se cykly nabíjení konstantním proudem 0,2 A po dobu 4 hodin. Následují 2 hodiny v bezproudém stavu. U formování se sleduje dosažené napětí během proudového cyklu. Při dosažení 2,6 V se považuje článek za proformovaný. Formování je proces, při kterém se vytváří na záporné elektrodě porézní houbovité olovo. Delší doba formování a pomalý náběh napětí jsou známkou dokonalejšího proformování. Po dokončení formování budou články podrobeny DOD cyklováním. A po dokončení náběhových cyklů běhu DOD budou články podrobeny cyklování v režimu PSOC. Toto cyklování simuluje režim

Tabulka 1: Množství příměsi Ti_4O_7 v jednotlivých elektrodách

číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
množství příměsi Ti_4O_7	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
barevné značení						

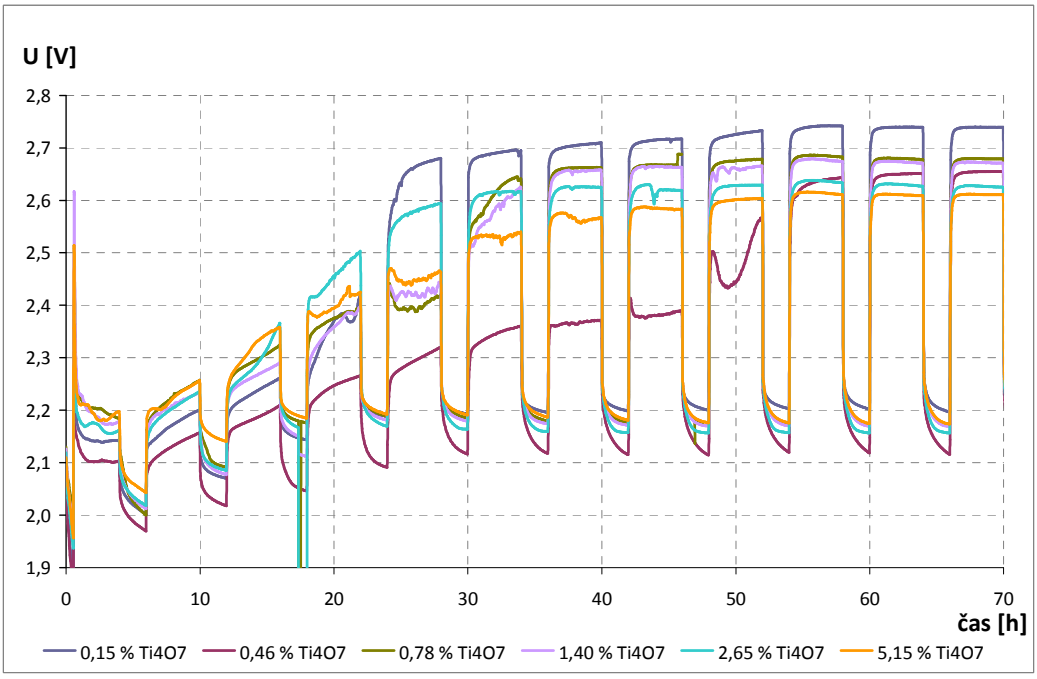
9.2 Formace

Prvotním nabíjecím procesem článků je formace. Jedná se o pomalý proces pozvolného nabíjení konstantním proudem, při kterém se mění sírany obsažené v záporné aktivní hmotě článků na houbovité olovo. Tím získávají články svou kapacitu a připravují se na příjem elektrického náboje. Formování je prováděno cykly s pomalím nabíjením konstantním proudem 0,2 A po dobu 4 hodin a se stáním v bezproudém stavu po dobu 2 hodin. Celý proces formace měl 24 cyklů a trval 144 hodin. Celková doba nabíjení byla 96 hodin a každý článek obdržel náboj 19,2 A/h.

Při formování elektrod sledujeme dva parametry. Prvním je čas, za který elektrody dosáhnou napětí 2,6 V. Při dosažení tohoto mezní napětí považujeme elektrody proformované. Čím déle trvá článku dosažení mezního napětí, tím pomaleji a kvalitněji dohází k formování houbovitého olova v aktivní hmotě elektrody článku. Proud procházející aktivní hmotou elektrody způsobuje chemické reakce produkující houbovité olovo s velkou plochou povrchu, pomalé formování vede k nárůstu kapacity elektrody. Druhým parametrem je dosažené konečné napětí článku při ukončení formovacího cyklu. Čím vyšší je toto konečné napětí, tím hůře aktivní hmota přijímá elektrický náboj. Při překročení napětí na článku nad 2,45 V přejde nabíjecí proces do druhého stupně, ve kterém formace již neprobíhá tak intenzivně jako pod napětím nižším jak 2,45V. Část elektrického proudu je spotřebována na elektrolýzu a článek začíná plynovat. Elektrický proud procházející článkem s vysokým napětím způsobuje chemické reakce produkující plyny jako je kyslík a vodík. Kyslík se vytváří na kladné elektrodě a vodík na záporné elektrodě. Pokud se podaří sloučit vodík a kyslík opět na vodu, uzavře se tímto kyslíkový cyklus a v článku nedochází k vysoušení elektrolitu.

Naformátováno: zarovnání na střed

Vysoké napětí na článku na konci formace signalizuje špatné proformování článku. Takže u formace potřebujeme dosáhnout co možná nejdelší čas pro dosažení mezního napětí a co nejmenší konečné napětí na článku.



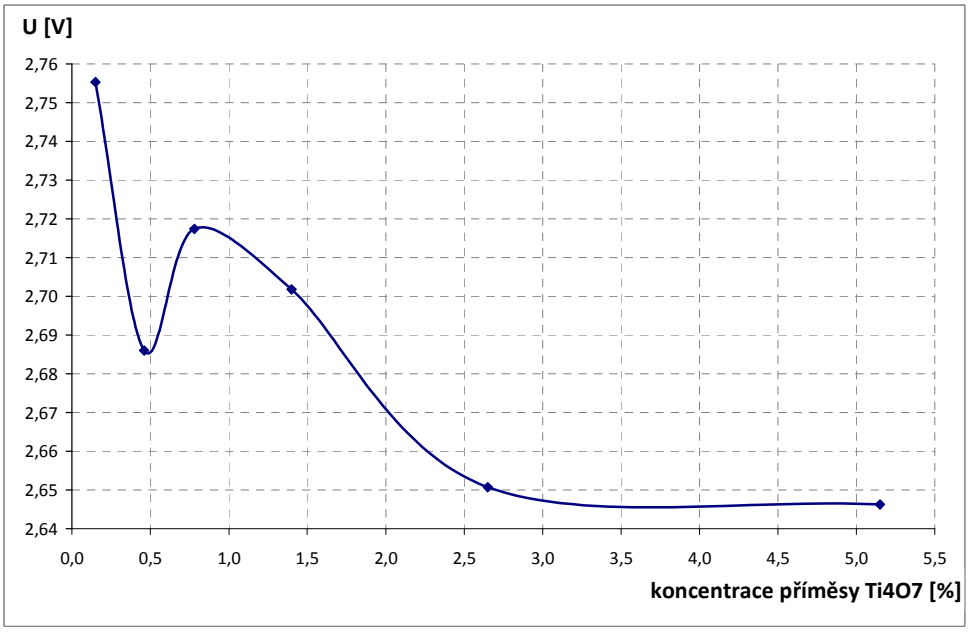
Graf 1: Formace elektrod - ustálení napětí

Jak je vidět na grafech z proběhlé formace, elektrody s různou příměsí Ti_4O_7 v aktivní hmotě reagují na formování různě. U průběhů napětí na grafu číslo 1 můžeme vidět přechod mezi prvním stupněm nabíjení a stupněm druhým. Tento přechod je charakteristický zákmity měřeného napětí v blízkosti hraničního napětí 2,45 V.

První elektroda která dosáhla hraničního napětí 2,6 V, které považujeme za napětí proformování, byla elektroda číslo 1 s 0,15% příměsí Ti_4O_7 a to v pátém formovacím cyklu. Následně překročily tuto hodnotu napětí v šestém formovacím cyklu elektrody s příměsí 2,65%, 1,40%, a 0,78% Ti_4O_7. Zbylým dvěma elektrodám trvala formace déle. Elektroda s příměsí 5,15% příměsi Ti_4O_7 byla proformovaná v devátém cyklu a jako poslední byla proformována elektroda s příměsí 0,46% Ti_4O_7.

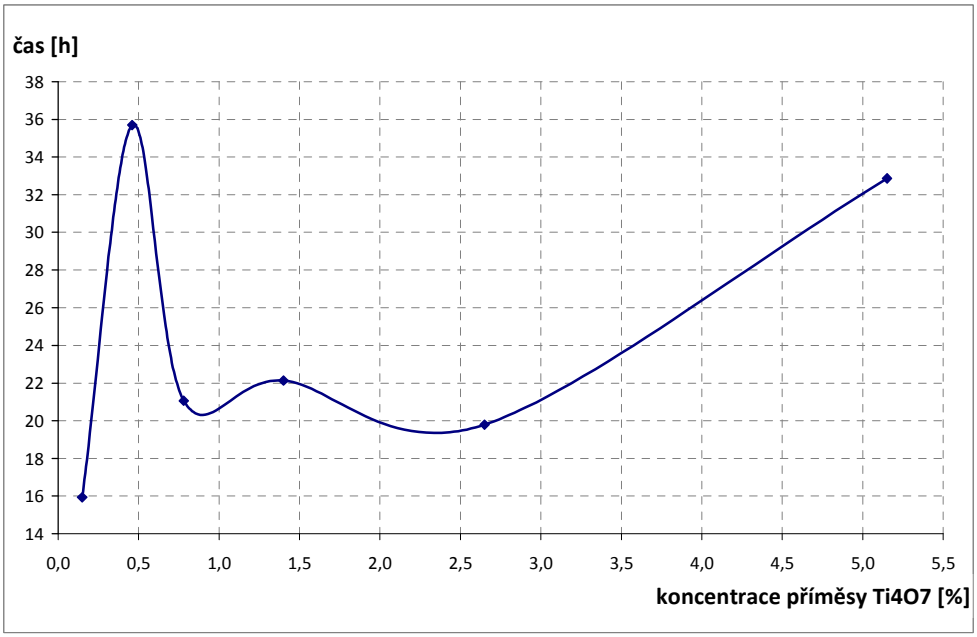
U všech elektrod můžeme pozorovat velké konečné napětí v rozmezí od 2,64 V do 2,78 V. Nicméně nejnižšího napětí dosáhla elektroda s 5,15% příměsí Ti_4O_7.

Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 2: Dosažené konečné napětí při formace - odečteno v čase t = 140 h

Na grafu číslo 2 vidíme závislost dosaženého konečného napětí jednotlivých elektrod Ti_4O_7 závislosti na koncentraci příměsi Ti_4O_7. U průběhu můžeme pozorovat plynulou sestupnou tendenci, kterou porušuje pouze elektroda číslo 2 prudkým poklesem oproti trendu. Nejnižšího konečného napětí dosáhly elektrody číslo 5 a 6 s 2,65% a 5,15% příměsí Ti_4O_7 v aktivní hmotě.



Graf 3: Čas proformování pro jednotlivé elektrody - prahové napětí 2,6 V

Naformátováno: zarovnání na střed

Na grafu číslo 3 máme závislost času potřebného k proformování jednotlivých elektrod na koncentraci příměsi Ti_4O_7 v aktivní hmotě. V průběhu můžeme pozorovat vzestupnou tendenci, která koresponduje se sestupnou tendencí v grafu číslo 2. Vzestupný trend opět porušuje elektroda číslo 2 s prudkým nárůstem času potřebného k proformování oproti trendu. Nejlepších výsledků v tomto porovnání dosáhly: elektroda číslo 2 s 0,46% příměsí s časem 36 hodin a elektroda číslo 6 s 5,15% příměsí Ti_4O_7 s časem 33 hodin.
Čas uváděný v tomto porovnání je čistý čas nabíjení. Části formovacího cyklu v bezproudém stavu nejsou tedy do tohoto porovnání zahrnuty. Celkově můžeme konstatovat, že po formaci jsou na tom nejlépe elektroda číslo 2 s 0,46% příměsí Ti_4O_7 a elektroda číslo 6 s 5,15% příměsí Ti_4O_7. U zbylých čtyř elektrod nebylo formování tak kvalitní jako u zmíněných dvou.

9.3 DoD cyklování

DoD cyklování (z anglického Depth of Discharge) je další krok při přípravě elektrod na PSoC cyklování a je na elektrody aplikováno mimo jiné i po prvotním formování. Účelem tohoto cyklování je stabilizace vodivých můstků mezi částicemi v objemu aktivní hmoty, odstranění rezidují aktivní hmoty, které se při formačním procesu nepřeměnily v nabitou formu. Procesy během DoD cyklování vedou k maximalizaci účinné plochy aktivní hmoty olověných článků a tím i k maximalizaci nábojové kapacity článků a rovnoměrnosti proudové hustoty v objemu aktivní hmoty. DoD cyklus bývá aplikován i po PSoC cyklování. Tady bává DoD cyklus označován také jako kondiciovací cyklus. DoD běh po formaci může být také označen jako doformovací cyklus. Tyto označení korespondují s účelem nasazení DoD cyklu a vyplívají z charakteristiky DoD cyklů uvedeného výše.

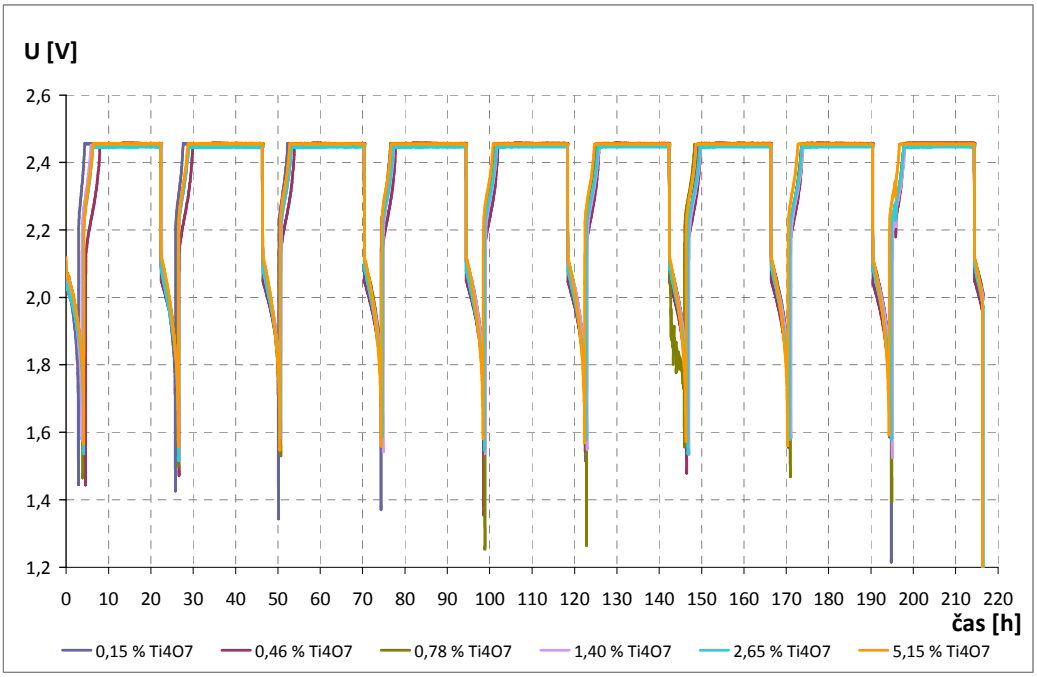
DoD cyklus je proces řízeného nabíjení a vybíjení realizovaný konstantním proudem 0,7 A s omezením hraničním napětím nahoře 2,45 V a 1,6 V dole. Jakmile dosáhne při nabíjení napětí na článku 2,45 V je postupně omezován nabíjecí proud.

V experimentu proběhlo celkem 17 cyklů DoD cyklování ve třech oddělených běžích. Jeden cyklus trvá 24 hodin. Celkový čas DoD cyklování elektrod byl tedy 408 hodin. V prvním DoD běhu, který byl řažen po formaci před prvním PSoC během, proběhlo 9 hodin.

Naformátováno: zarovnání na střed

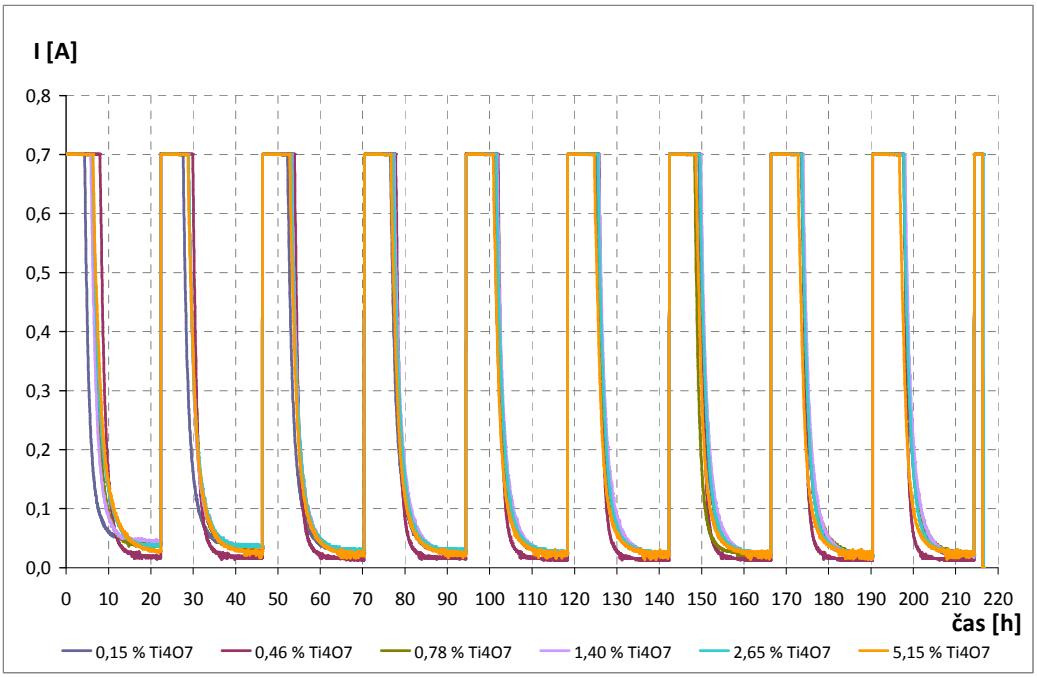
9.3.1 1. DoD běh

První DoD běh proběhl po formaci, před prvním PSoC během. Jeho účelem je dokončit formaci a připravit články na PSoC cyklování. V průběhu tohoto běhu dochází k přeměně aktivní hmoty na nabitou formu a k ustalování vodivých můstků mezi částicemi aktivní hmoty. V prvním DoD běhu proběhlo 9 cyklů a doba trvání prvního DoD běhu byla 216 hodin.



Graf 4: Průběh napětí na článcích během prvního DoD běhu

Naformátováno: zarovnání na střed

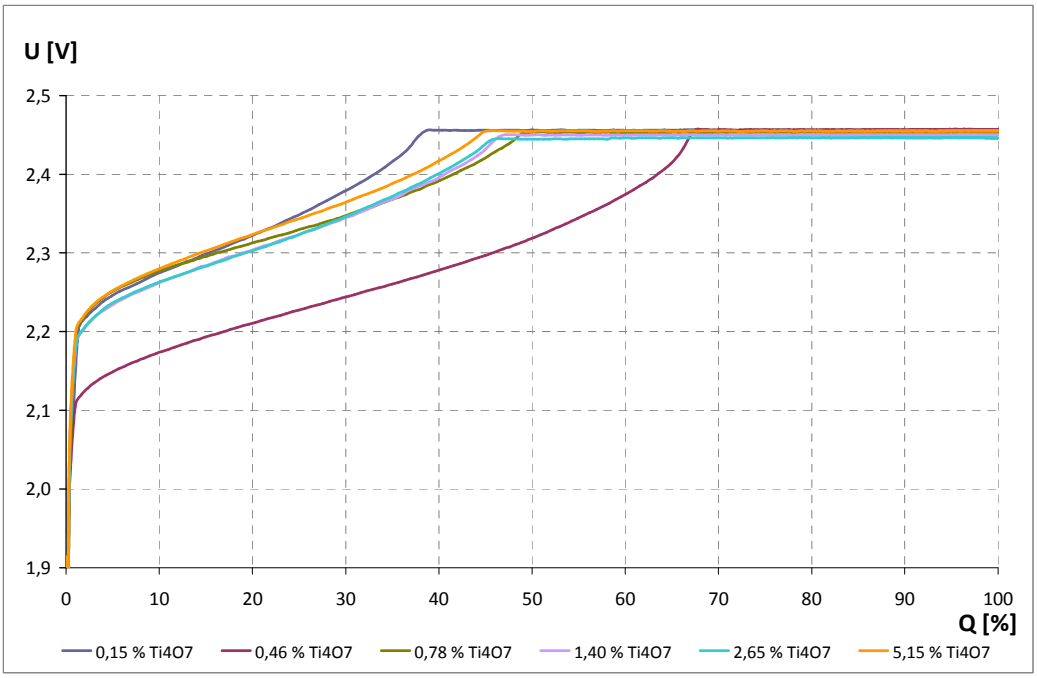


Graf 5: Průběh proudů jednotlivými články během prvního DoD běhu

Na grafu číslo 4 můžeme vidět průběh napětí měřeného na jednotlivých článcích během prvního DoD běhu. S tohoto grafu je patrné že všechny elektrody prošly doformováním v pořádku. Všechny elektrody dosahovaly konečného napětí na konci cyklů 2,45 V, takže můžeme říci, že u elektrod nedošlo k vytvoření vnitřních zkratů či jiných nepříznivých anomálií. To potvrzují i průběhy proudů jednotlivými články v grafu číslo 5, kde proudy na konci nabíjecích cyklů u všech článků klesají k nule.

Důležitým ukazatelem kondice článků je schopnost přijímat elektrický náboj. To můžeme určit z grafů číslo 7 a 8, kde jsou vyneseny detaily nabíjecích napěťových průběhů z prvního a osmého cyklu prvního DoD běhu. Napětí je vyneseno v závislosti na % dodaného náboje. Čím je mezního napětí 2,45 V dosaženo při větší hodnotě dodaného náboje, tím je náboj v článku lépe akumulován. Schopnost akumulovat elektrický náboj článkem není stálá. Používáním článků (baterie) se schopnost akumulovat náboj snižuje. Snižování této schopnosti je u PSoC režimu výraznější kvůli přítomnosti specifickým degradačním mechanizmům. Během DoD běhů (kondiciovacích cyklů), by se měla schopnost článků přijímat elektrický náboj zvyšovat (dochází k regeneraci aktivní hmoty).

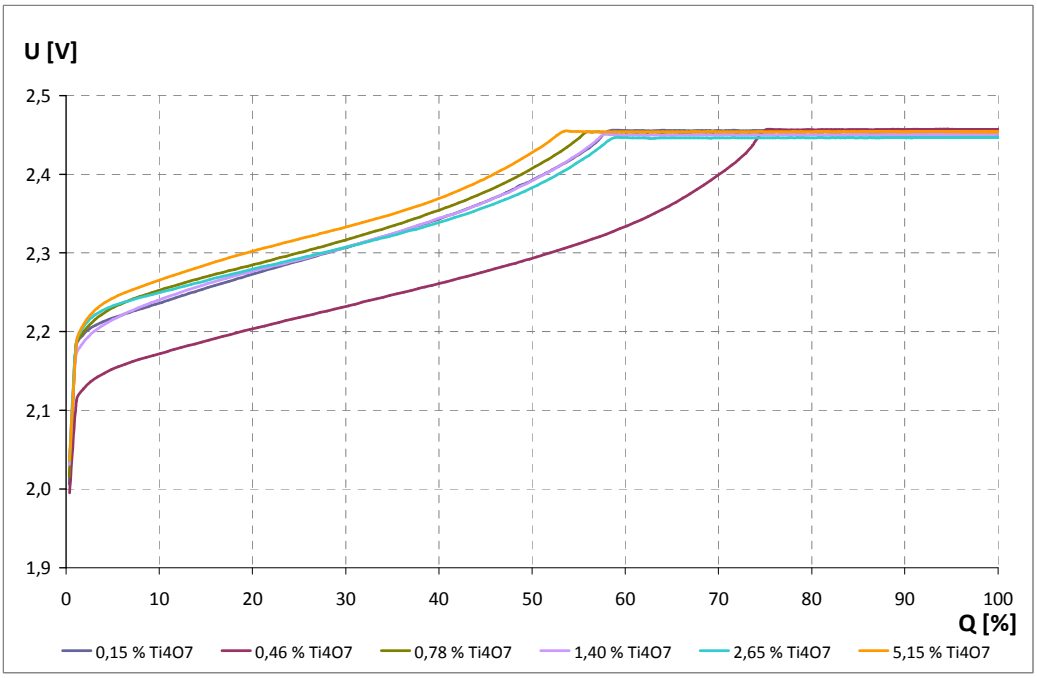
Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 6: Detail napětí na článcích během prvního cyklu v závislosti na dodaném náboji

Během prvního nabíjecího cyklu dosáhla nejlepšího výsledku elektroda číslo 2, která dosáhla druhého nabíjecího stupně (2,45 V) při přijetí 67,6 % celkové kapacity. To je známkou, že formace u této elektrody proběhla nejlépe, což potvrzuje výsledky z formačního cyklování, kde si elektroda číslo 2 vedla nejlépe spolu s elektrodou číslo 6. Zatímco elektroda číslo 6 vykazuje u prvního DoD cyklu horších výsledků spolu se zbylými elektrodami. Všechny přecházejí na druhý stupen nabití již pod 49 % přijatého náboje z celkové kapacity. V průběhu prvního DoD cyklování dochází k postupnému zlepšování parametrů u všech elektrod, nicméně u elektrody číslo 6 dochází ke zlepšení jen nepatrnému. Nejpravděpodobnější příčina špatných výsledků u této elektrody bude existence svodového proudu skrz separátor uvnitř článku. Na grafu číslo 8 je vidět detail nabíjecí části osmého cyklu, kde můžeme pozorovat zmíněné zlepšení přijmu náboje u všech elektrod vyjma elektrody číslo 6. Přesné hodnoty přijatého náboje elektrodami při přestupu na druhý nabíjecí stupeň jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 7: Detail napětí na článcích během osmého cyklu v závislosti na dodaném náboji

V osmém cyklu DoD běhu vykazuje nejlepší hodnoty opět elektroda číslo 2. Přechází na druhý nabíjecí stupeň při přijetí náboje odpovídajícímu 75,2 % celkové kapacity. U elektrod číslo 1, 3, 4, a 5 pozorujeme určité zlepšení, což napovídá tomu že se během DoD cyklování nezformovaná rezidua aktivní hmoty přeměnila na nabitou formu. U elektrody číslo 6 došlo jen k nepatrnému zlepšení.

Tabulka 2: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 8. cyklu - 1. DoD

I DoD běh						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 1. cyklu	38,7	67,6	49,0	47,1	46,1	44,8
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 8. cyklu	57,9	75,2	55,8	57,6	58,9	53,4
Rozdíl mezi 1. a 8. cyklem [%]	19,2	7,6	6,8	10,5	12,8	8,6

V tabulce číslo dvě jsou srovnány první a čtvrtý nabíjecí cyklus z důvodu možnosti srovnání reakce elektrod na DoD cyklování s druhým a třetím DoD během. U těchto běhů byly provedeny pouze čtyři cykly.

Naformátováno: zarovnání na střed

Tabulka 3: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 4. cyklu - 1. DoD

I DoD běh						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 1. cyklu	38,7	67,6	49,0	47,1	46,1	44,8
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 4. cyklu	50,3	71,3	52,6	54,1	53,6	50,2
Rozdíl mezi 1. a 4. cyklem [%]	11,6	3,7	3,6	7,0	7,5	5,4

Dalším důležitým ukazatelem stavu elektrod při DoD cyklování jsou konečné proudy procházející články na konci nabíjecího cyklu. Vyšší hodnoty konečných proudů signalizují možnost vzniku vnitřního zkratu elektrod, nebo probíhající elektrolýzu uvnitř článku. Obě možnosti vedou po delší době k nevratné sulfataci elektrod a ztrátě kapacity. V následující tabulce číslo 3 jsou uvedeny konečné proudy v prvním, čtvrtém a osmém cyklu prvního DoD běhu. Jak je vidět, konečné proudy během DoD běhu klesají. Minimálních hodnot dosahuje elektroda číslo 2 a to na konci osmého cyklu dosahuje proud pouze 3 mA. U této elektrody tedy formace proběhla nejlépe. Naopak největší konečný proud na konci osmého cyklu má elektroda číslo 6, a to 28 mA. Tato hodnota byla naměřena jak na začátku, tak i na konci prvního DoD běhu. U této elektrody nedošlo ke zlepšení. Můžeme předpokládat, že tento zbytkový proud je způsoben elektrolýzou elektrolytu v tomto článku.

Tabulka 4: Srovnání konečných proudů v 1. , 4. a 8. cyklu - 1. DoD

I DoD běh						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
Konečný proud v 1. cyklu [A]	0,043	0,018	0,039	0,043	0,037	0,028
Konečný proud v 4. cyklu [A]	0,028	0,015	0,028	0,025	0,029	0,024
Konečný proud v 8. cyklu [A]	0,016	0,012	0,020	0,019	0,021	0,028
Rozdíl mezi 1. a 4. cyklem [A]	0,015	0,003	0,012	0,019	0,008	0,004
Rozdíl mezi 1. a 4. cyklem [%]	34,7	18,7	29,3	43,1	22,2	15,6
Rozdíl mezi 1. a 8. cyklem [A]	0,027	0,006	0,019	0,024	0,016	0,001
Rozdíl mezi 1. a 8. cyklem [%]	63,7	32,6	48,0	55,2	43,3	2,2

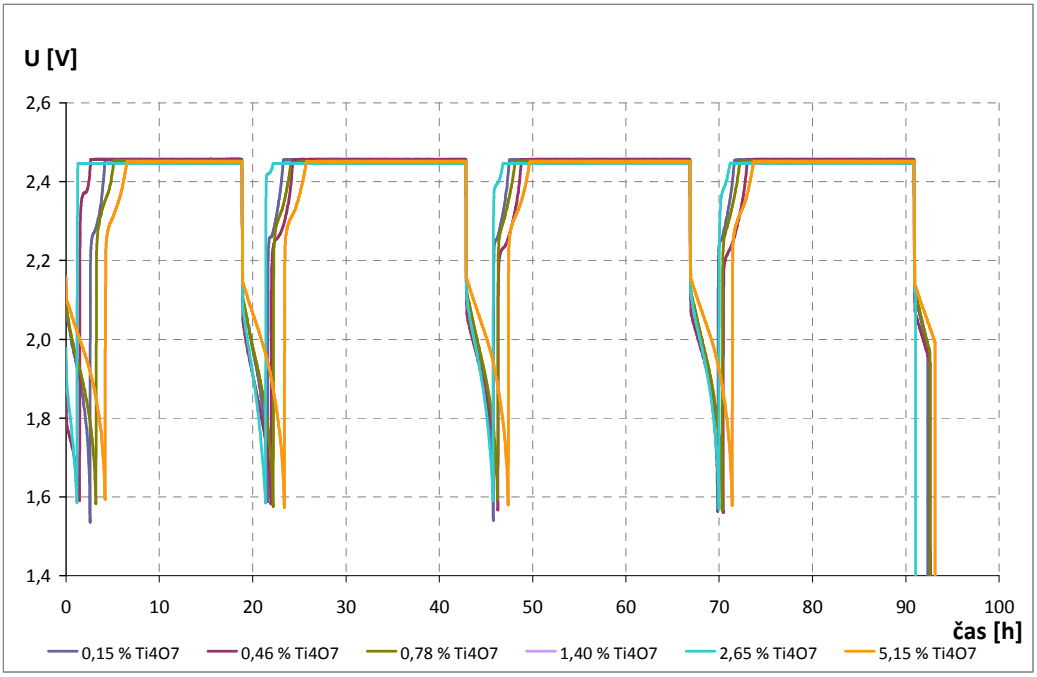
Po prvním DoD běhu je elektroda číslo 2 v nejlepší kondici. Dosahuje nejmenšího konečného proudu při nabíjení s omezením napětí na 2,45V. Elektroda dosahuje tohoto napětí při přijmu elektrického náboje odpovídajícímu 75,2 % své celkové kapacity. To vše potvrzují výsledky z formace, kde si vedla tato elektroda nejlépe spolu s elektrodou číslo 6. Můžeme tedy konstatovat, že formace proběhla nejlépe právě u elektrody číslo 2 s 0,46% příměsi Ti_4O_7 v záporné aktivní hmotě. Ovšem elektroda číslo 6 vykazuje naopak v prvním DoD běhu nejhorší výsledky ze všech testovaných elektrod.

Naformátováno: zarovnání na střed

Zbylé elektrody s čísly 1, 3, 4 a 5 jsou si svými parametry podobny a jejich hodnoty se pohybují spíše u hodnot nejhorší elektrod číslo 6. Na konci první DoD běhu jsou články vybyty na 50% své kapacity, tím jsou připraveny na první PSoC cyklování.

9.3.2 2. DoD běh

DoD cyklování je na elektrody aplikováno i mezi jednotlivými PSoC běhy. Druhý DoD běh proběhl mezi prvním a druhým PSoC během. Účelem druhého a třetího DoD běhu je zjistit, jak se změnila kondice elektrod po PSoC cyklování. Jak se změnila schopnost elektrod přijímat elektrický náboj a jaký je jejich zbytkový proud na konci nabíjení. Dalším účelem je zregenerovat zasulfátované elektrody článků po PSoC cyklování. U článků může být podíl aktivní hmoty přeměněn na krystaly síranu olovnatého, které snižuje kapacitu článků. Kondiciovacím DoD cyklem můžeme část síranu přeměnit zpět na nabytou formu.

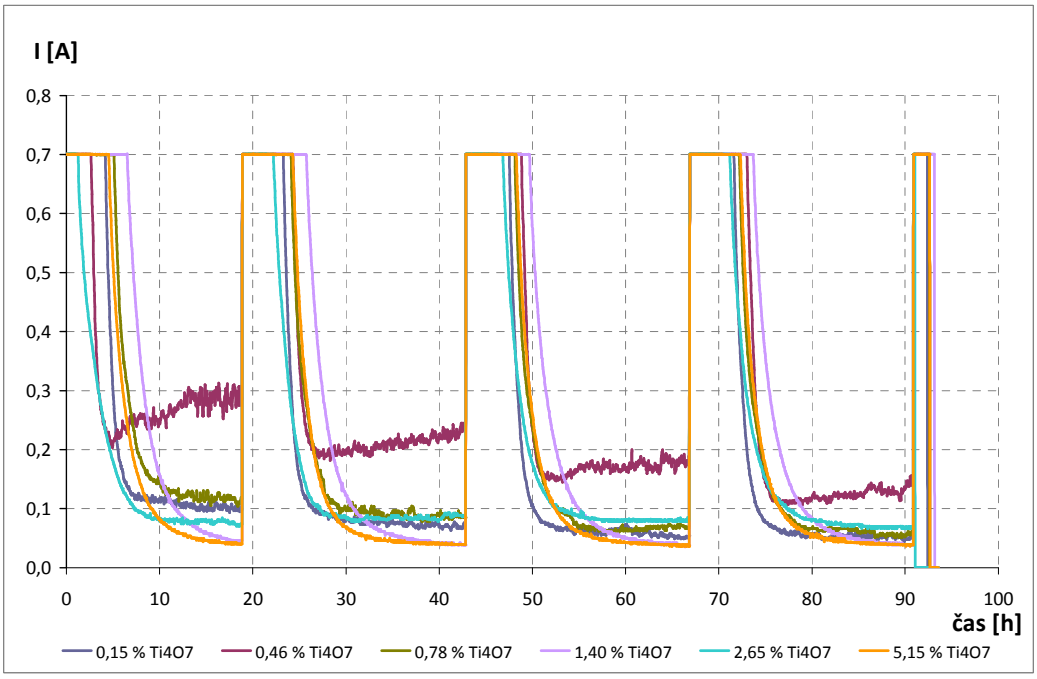


Graf 8: Průběh napětí na článcích během druhého DoD běhu

Na grafu číslo 8 je vyneseno napětí na článcích během druhého DoD běhu. Oproti prvním DoD běhu je patrné že napětí na článcích dosahuje mezní hranice 2,45 V mnohem dříve (při obdržení menšího náboje). I přes jisté zlepšení během druhého DoD běhu nedosahují hodnot zjištěných v prvním běhu. Mezního napětí dosáhly všechny elektrody. V grafu číslo 9 jsou vyneseny proudy procházející přez jednotlivé články během druhého DoD běhu. U elektrody číslo 2 se objevilo rapidní zvýšení konečného proudu před začátkem vybíjení. Navýšení

Naformátováno: zarovnání na střed

konečného proud můžeme pozorovat i u ostatních elektrod, které není tak rapidní jako u elektrody číslo 2.
Vysoký konečný proud je způsoben přeměnou síranu olovnatého v aktivních hmotách zpět na nabytou formu. Zasulfátované elektrody jsou tímto zbytkovým proudem regenerovány.
Během druhého DoD běhu můžeme sledovat pokles konečných proudů u jednotlivých článků i zlepšení přijmu elektrického náboje. To indikuje postupnou regeneraci elektrod během DoD cyklu.

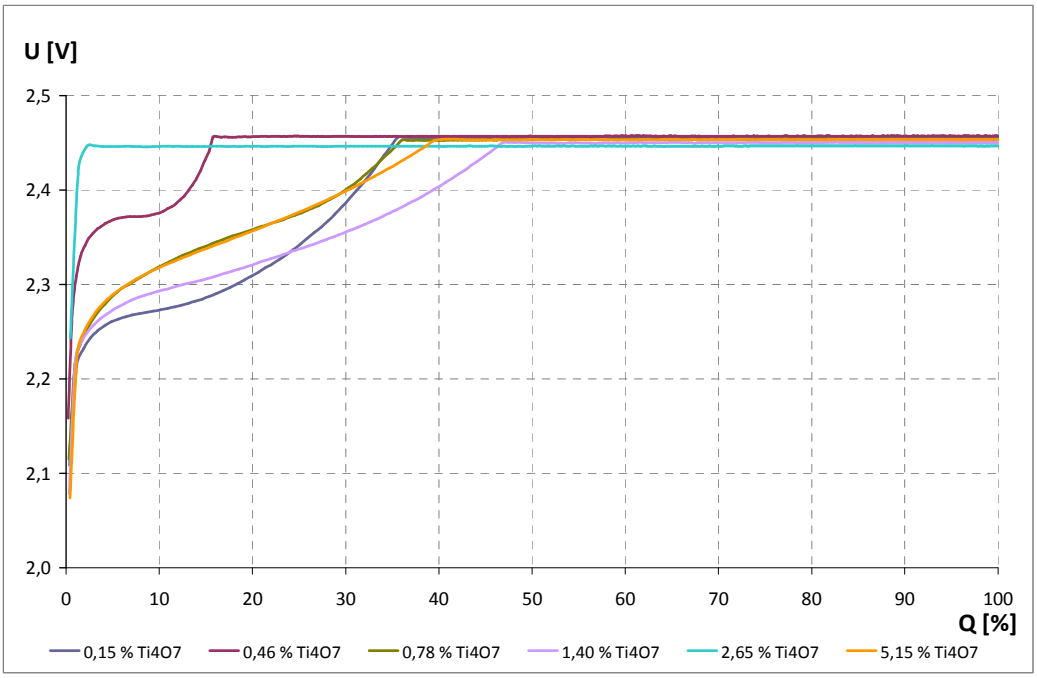


Graf 9: Průběh proudu jednotlivými články během druhého DoD běhu

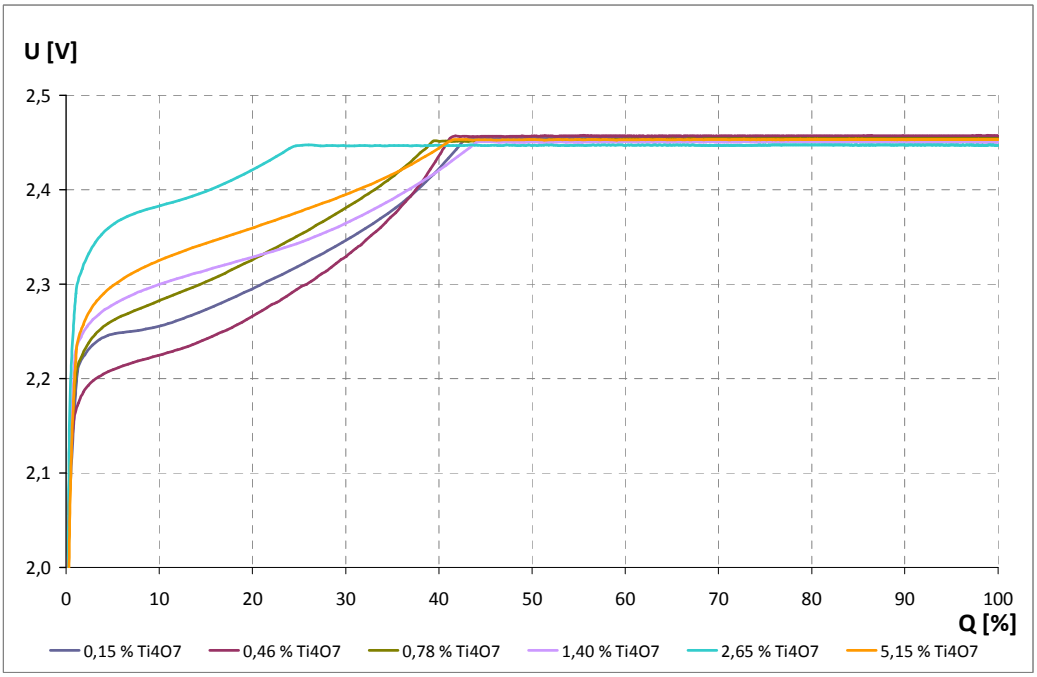
V grafech číslo 10 a 11 jsou vyneseny detaily nabíjecího napětí v prvním a čtvrtém cyklu druhého DoD běhu v závislosti na dodaném náboji. Elektroda číslo 5 dosahuje mezního napětí již při obdržení náboje odpovídajícímu 2,2% jeho celkové kapacity. Napětí se tedy téměř okamžitě dostalo blízko k hranici druhého stupně nabíjení a po zbytek cyklu se mírně navyšovalo (můžeme si povšimnou kolísání napětí mezi 3% a 20% dodaného náboje v grafu číslo 10). To signalizuje velké zasulfátování aktivní hmoty a spotřebovávání dodaného náboje na rozložení síranu olovnatého v aktivní hmotě.

Zbylé elektrody po prvním PSoC běhu vykazovaly zhoršenou schopnost v přijmu elektrického náboje oproti stavu před prvním PSoC během

Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 10: Detail napětí na článcích během prvního cyklu v závislosti na dodaném náboji



Graf 11: Detail napětí na článcích během čtvrtého cyklu v závislosti na dodaném náboji

Naformátováno: zarovnání na střed

Při srovnání průběhu nabíjení v prvním cyklu vyneseném v grafu číslo 10 a nabíjení během čtvrtého cyklu vyneseném v grafu číslo 11 je patrné zlepšení přijmu náboje u elektrod číslo 2 a 5. U elektrod číslo 1, 3 a 6 je změna minimální. U elektrody číslo 4 pozorujeme během druhého DoD běhu zhoršení přijmu elektrického náboje.
V tabulkách číslo 5 a 6 jsou uvedeny důležité parametry testovaných článků během druhého DoD běhu. Ze srovnání konečných proudů je patrná rapidní nárůst procházejících proudů před začátkem vybíjení oproti hodnotám zjištěných během prvního DoD běhu.

Tabulka 5: Srovnání konečných proudů v 1. a 4. cyklu - 2. DoD

II DoD běh						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
Konečný proud v 1. cyklu [A]	0,099	0,287	0,116	0,046	0,074	0,040
Konečný proud v 4. cyklu [A]	0,047	0,140	0,059	0,039	0,066	0,039
Rozdíl [A]	0,052	0,147	0,057	0,007	0,007	0,001
Rozdíl [%]	52,1	51,1	49,4	15,8	10,1	3,3

Tabulka 6: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 4. cyklu - 2. DoD

II DoD běh						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 1. cyklu	35,6	15,8	36,0	46,8	2,2	39,5
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 4. cyklu	42,7	41,2	39,4	44,6	24,7	41,5
Rozdíl mezi 1. a 4. cyklem [%]	7,1	25,4	3,4	-2,2	22,5	2,0

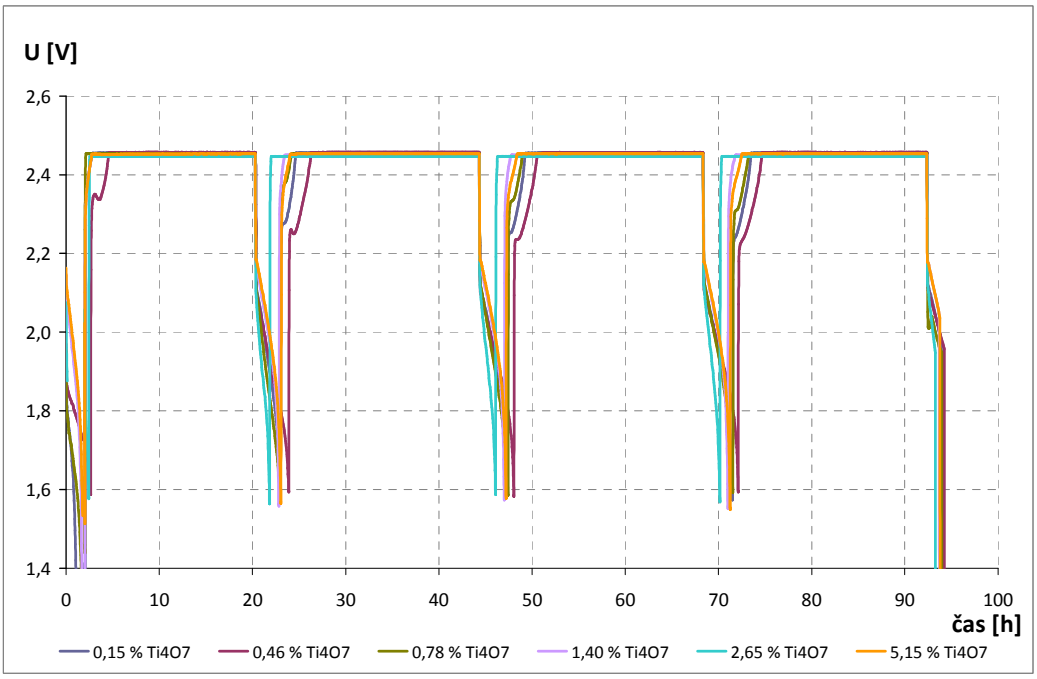
Konečné proudy jsou v druhém DoD běhu vetší oproti prvnímu běhu z důvodu spotřebováváni dodávaného náboje na rozklad síranu olovnatého obsaženého v aktivních hmotách elektrod po PSoC cyklování. U elektrod vzniká vlivem degradačních mechanizmů spojených s nízkou úrovní nabití během PSoC cyklování k sulfataci. Vzniklý síran olovnatý se snažíme odstranit aplikací DoD běhu, kdy nabíjíme články konstantním proudem 0,7 A s napěťovým omezením 2,45 V. Toto napětí je mezní, při kterém článek přechází do druhého stupně nabití. Při překročení napětí na článku 2,45 V dochází v článku k elektrolytickému rozkladu vody obsažené v elektrolytu. V článku se začíná uvolňovat vodík a kyslík. Tento proces je nepříznivý na stav a životnost článku. Vybíjení probíhá stejně velkým, konstantním proudem jako nabíjení s napěťovým omezením na 1,6 V.
Konečná proud ve čtvrtém cyklu u elektrody číslo 2 je cca o 100 mA větší oproti průměrnému proudu u zbylých elektrod. Z toho usuzujeme, že při skončení druhého DoD běhu stále nedošlo k úplnému rozložení síranu obsaženého v aktivní hmotě.

Naformátováno: zarovnání na střed

Elektroda číslo 4 vykazuje po skončení druhého DoD běhu menší schopnost přijímat náboj než na začátku tohoto cyklu. Důvodem tohoto jevu můžeme vysvětlit zvýšeným odporem aktivní hmoty a nehomogenní rozložení procházejícího proudu. To vede nejpravděpodobněji k negativnímu vlivu DoD běhu na schopnost přijímat náboj. U článek číslo 6 došlo pouze k nepatrnému zlepšení jeho parametrů během druhého DoD běhu. U tohoto článku došlo k degradačními mechanizmy k nepříznivým změnám, které nedokážeme DoD kondiciováním odstranit. Po druhém DoD běhu byly opět články nabyty na 50% své kapacity a podrobeny druhému PSoC běhu.

9.3.3 3. DoD běh

Třetí DoD běh byl na články aplikován po druhém PSoC běhu. Účelem tohoto běhu je opět zjistit stav elektrod po druhém PSoC cyklování, zjistit jejich konečné proudy a schopnost přijímat elektrický náboj a v neposlední řadě zregenerovat elektrody a připravit je na třetí PSoC běh.

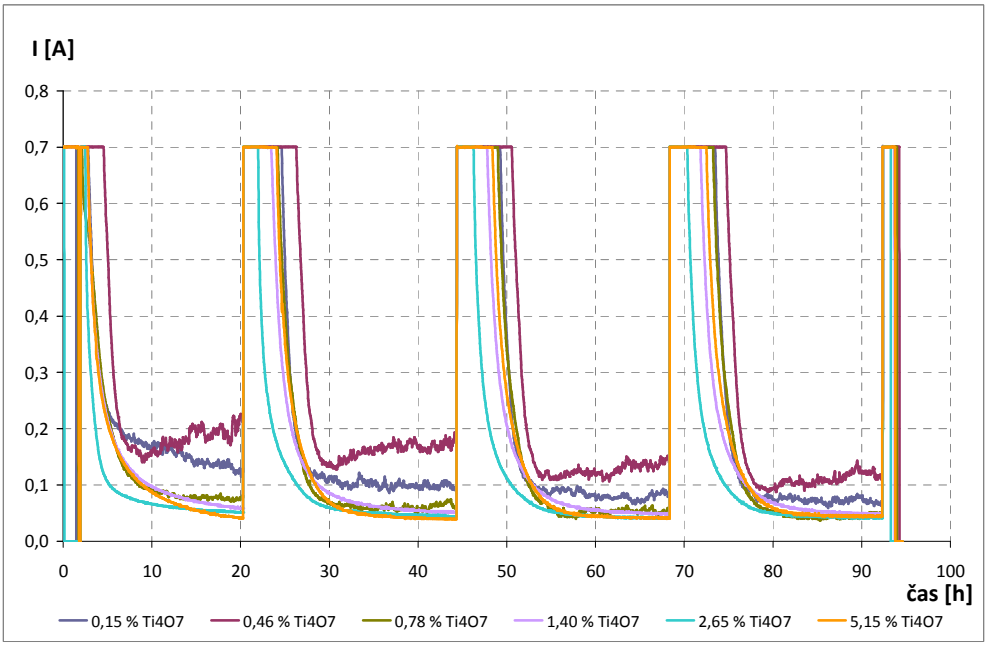


Graf 12: Průběh napětí na článcích během třetího DoD běhu

V grafu číslo 12 vidíme vynesená změřená napětí na článcích během třetího DoD běhu. Průběhy vykazují zlepšující tendenci v příjmu elektrického náboje u jednotlivých elektrod. V všech elektrod došlo k dosažení mezního napětí 2,45 V na konci nabíjení a v průběhu není znatelná žádná anomální výchylka.

Naformátováno: zarovnání na střed

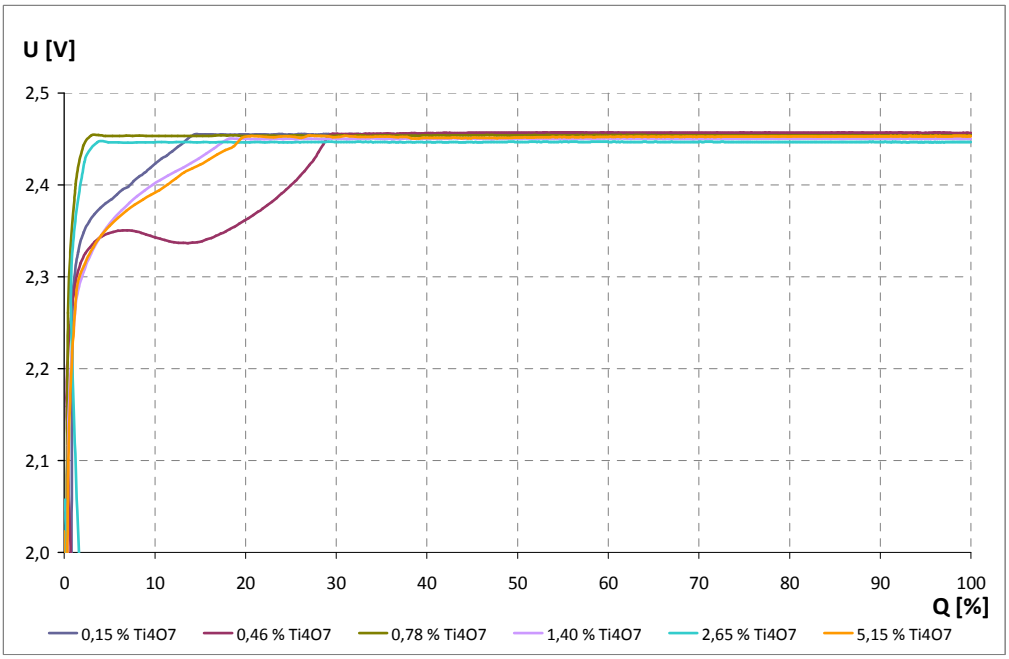
Celkově články během celého experimentu postupně ztrácí schopnost přijímat elektrický náboj. V grafu číslo 13 jsou vyneseny průběhy proudů jednotlivými články během třetího DoD běhu. Zvýšené konečné proudy indikujeme u elektrod číslo 1 a 2. U ostatních elektrod jsou konečné proudy na podobné nízké úrovni.



Graf 13: Průběh proudu jednotlivými články během třetího DoD běhu

Průběhy proudů mají předpokládaný charakter. U všech elektrod indikujeme snižující hodnoty konečných proudů před začátkem vybíjení. Elektrody se postupně regenerují. Dodávaný náboj je průběžně spotřebováván na rozklad síranu olovnatého v aktivních hmotách jednotlivých elektrod.

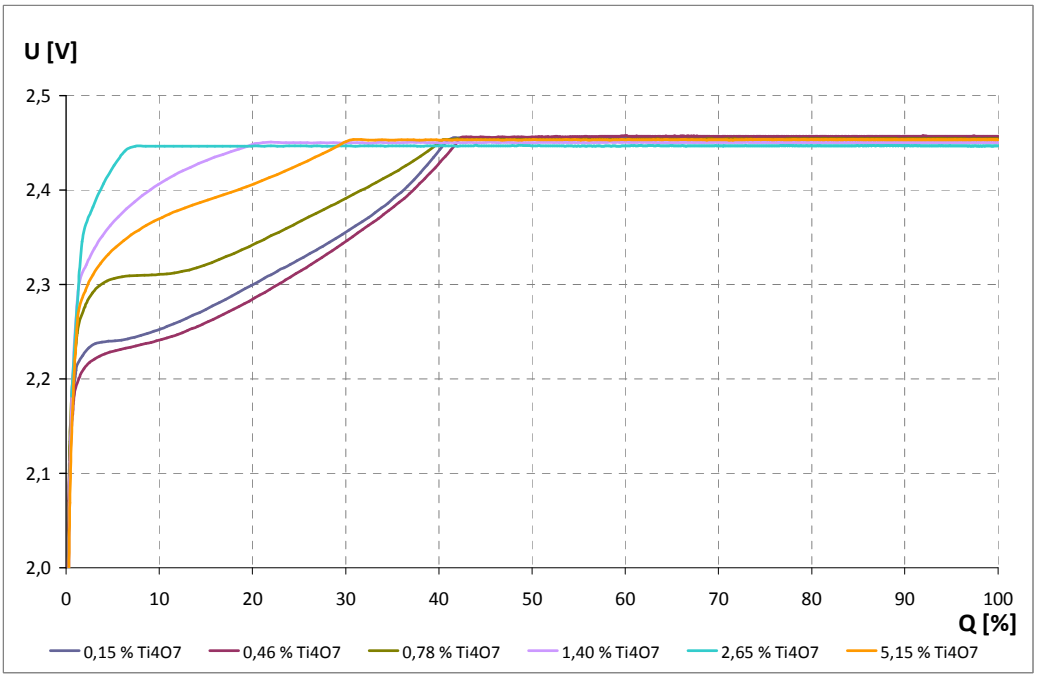
Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 14: Detail napětí na článcích během prvního cyklu v závislosti na dodaném náboj

Z detailu prvního nabíjecího (graf číslo 14) cyklu je patrná nízká úroveň schopnosti přijmu elektrického náboje. Všechny elektrody dosáhly plného napětí 2,45 V ještě před obdržením náboje odpovídajícího 30% jejich celkové kapacity. V posledním cyklu třetího DoD běhu (graf číslo 15) indikujeme jisté zlepšení přijmu elektrického náboje a to především u elektrod číslo 1, 2 a 3. Žádná elektroda nepřijme víc elektrického náboje jak 43 % z celkové kapacity aniž by nepřešla do druhého nabíjecího stupně. Tato skutečnost nenaznačuje pozitivní vývin vlastností během experimentu.

Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 15: Detail napětí na článcích během čtvrtého cyklu v závislosti na dodaném náboji

Při srovnání konečných proudů před začátkem vybíjení v prvním a ve čtvrtém cyklu třetího DoD běhu registrujeme největší pokles u elektrody číslo 2 a to 49,2 % z prvotního konečného proudu. Z toho můžeme usuzovat, že u této elektrody dochází nejlépe ze všech elektrod k regeneraci. Dobrých výsledků dosahují ještě elektrody číslo 1 a 3 s poklesem konečného proudu oproti prvnímu cyklu o 47,9% a 34,5%. U elektrody číslo 6 indikujeme zvýšení konečného proudu v posledním cyklu oproti cyklu prvnímu. U tohoto článku zřejmě došlo během druhého PSoC běhu k degradačním změnám které nejsme schopni efektivně odstranit DoD cyklováním podobně jako u elektrody číslo 4 v předchozím DoD běhu. Obě elektrody (číslo 4 a 6) vykazují stabilně špatné výsledky, které se příliš nemění. Zbylé elektrody vykazují mírné zlepšení konečných proudů viz tabulka číslo 7.

Tabulka 7: Srovnání konečných proudů v 1. a 4. cyklu - 3. DoD

III DoD běh						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
Konečný proud v 1. cyklu [A]	0,126	0,223	0,077	0,059	0,051	0,040
Konečný proud v 4. cyklu [A]	0,066	0,113	0,051	0,050	0,041	0,044
Rozdíl [A]	0,060	0,110	0,027	0,009	0,010	-0,004
Rozdíl [%]	47,9	49,2	34,5	15,2	19,4	-8,8

Naformátováno: zarovnání na střed

Tabulka 8: Srovnání obdrženého náboje v 1. a 4. cyklu - 3. DoD

III DoD běh						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 1. cyklu	13,8	29,1	2,9	19,8	3,6	19,6
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 4. cyklu	40,1	42,4	40,4	22,0	7,4	30,0
Rozdíl mezi 1. a 4. cyklem [%]	26,3	13,3	37,5	2,2	3,8	10,4

Pro porovnání schopnosti přijímat elektrický náboj, jsou hodnoty naměřené během třetího DoD běhu uvedeny v tabulce číslo 8. U všech elektrod došlo během třetího DoD běhu ke zlepšení přijmu elektrického náboje. Stabilně elektrody číslo 1, 2 a 3, vykazují u tohoto parametru nejlepších výsledků. Nejlépe je na tom se schopností přijmu elektrického náboje elektroda číslo 2 s hodnotou 42,2% celkové kapacity nutné pro dosažení mezního napětí 2,45 V. Elektrody během experimentu vykazují klesající tendenci ve schopnosti akumulovat elektrický náboj a vzrůstající konečné proudy procházející přes články na konci nabíjení. Hodnota konečného proudu u elektrody číslo 2 (223 mA) na začátku třetího DoD běhu indikuje stálou schopnost elektrody regenerovat. Ovšem k regeneraci dochází příliš pomalu a i na konci třetího DoD běhu není rozklad síranu dokončen a regenerační proud dosahuje hodnoty 110 mA.
Na konci třetího DoD běhu byly opět všechny články vybyty na 50% své kapacity, aby byly připraveny na třetí PSoC běh.

9.3.4 Srovnání všech tří DoD běhů

Pro srovnání výsledků zjištěných při DoD cyklování slouží tabulky číslo 9 a10. V tabulce číslo 10 jsou uvedeny proudy protékající přes jednotlivé články na konci nabíjení z posledních cyklu všech tří DoD běhů. U všech elektrod můžeme pozorovat nárůst protékajících konečných proudů při druhém i třetím DoD běhu oproti prvnímu DoD běhu. Tento nárůst je způsobený tím, že elektrody po PSoC cyklování obsahují ve své aktivní hmotě zvýšený podíl síranu olovnatého. Při DoD cyklování se zbytkový proud spotřebovává na zpětnou přeměnu síranu olovnatého zpět na nabitou formu. Tím dochází k regeneraci elektrod a i elektrody, které ukončily PSoC předčasně jsou znovu připraveny na tento typ cyklováni. Nejvyšší hodnoty zbytkového proudu dosahuje elektroda číslo 2 a to hodnoty 140 mA na konci druhého DoD běhu a hodnoty 113mA na konci třetího DoD běhu. Takto vysoký proud je způsoben velkým množstvím síranu olovnatého během PSoC běhů, který se zpětně rozkládá. U této elektrody tedy nejefektivněji ze všech testovaných elektrod probíhá proces nabíjení a vybíjení. Elektroda číslo dvě vykazuje nejlepší výsledky ze všech elekrtrod i při PSoC cyklování.

Naformátováno: zarovnání na střed

Nejmenší zbytkový proud se vyskytuje u elektrody číslo 6. U této elektrody se také nejméně mění i ostatní hodnocené parametry a ve výsledcích z DoD běhů i PSoC běhů dosahuje nejhorších výsledků za všech elektrod.

Tabulka 9: Srovnání konečných proudů na konci jednotlivých DoD běhů

porovnání DoD běhy						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
Konečný proud v 8. cyklu I DoD [A]	0,016	0,012	0,020	0,019	0,021	0,028
Konečný proud v 4. cyklu II DoD [A]	0,047	0,140	0,059	0,039	0,066	0,039
Konečný proud v 4. cyklu III DoD [A]	0,066	0,113	0,051	0,050	0,041	0,044

V tabulce číslo 10 je obdobné srovnání pro obdržené náboje potřebné pro dosažení napětí na článku hodnoty 2,45 V. Zde se potvrzují výsledky z tabulky číslo 9. Elektroda číslo 2 má stále nejlepší schopnost přijímat elektrický náboj za všech elektrod v experimentu. Nejhoršího výsledku u tohoto parametru dosahuje elektroda číslo 5, která na konci třetího DoD běhu je schopna přijmout pouze 7,4% své celkové kapacity, aniž by se dostala na druhý nabíjecí stupeň.

Tabulka 10: Srovnání obdrženého náboje na konci jednotlivých DoD běhů

porovnání DoD běhy						
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsy Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 8. cyklu I DoD	57,9	75,2	55,8	57,6	58,9	53,4
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 4. cyklu II DoD	42,7	41,2	39,4	44,6	24,7	41,5
přijatý Q [%] při dosažení 2,45 V v 4. cyklu III DoD	40,1	42,4	40,4	22,0	7,4	30,0

9.4 PSoC cyklování

PSoC cyklování (z anglického Partial State of Charge, čili režim částečného nabití) má za účel simulovat provoz experimentálních článků olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech. Provoz takovýchto článků má svá specifika. Akumulátory v hybridních elektrických vozidlech pracují při 50% nabytí. Jejich maximální rozsah pracovního režimu se pohybuje v rozpětí od 20% do 80% nabytí z jeho celkové kapacity. Tato skutečnost s sebou nese řadu problémů. Hlavním problémem je sulfatace. Jedná se o proces, kdy se při vybíjení tvoří v záporné aktivní hmotě krystaly síranu olovnatého. Pokud krystaly narostou do vetší velikosti než cca 5 µm, stávají se zpětně nerozložitelné při nabíjení článku.

Naformátováno: Písmo: 11 b.

Naformátováno: zarovnání na střed

A protože síran olovnatý je značně nevodivý, snižuje celkovou vodivost aktivní hmoty záporné elektrody a snižuje také podíl aktivní hmoty, která je stále schopna akumulovat elektrický náboj. Dalším nepříznivým vlivem sulfatace je skutečnost, ža síran olovnatý vetší měrný objem oproti zbylým složkám v aktivní hmotě. To vede k nárůstu objemu aktivní hmoty při sulfataci. Aktivní hmota vytéká z elektrody a vydroluje se. Tím se množství aktivní hmoty v elektrodě což vede ke snižování schopnosti elektrody přijímat elektrický náboj.

Mezi jednotlivými PSoC běhy byly aplikovány DoD běhy (kondiciovací běhy) a to z dvou důvodů. Prvním je skutečnost, že články na konci PSoC běhu jsou ve stavu, kdy je aktivní hmota v elektrodě přeměněna na sulfátové složky jako je síran olovnatý. tyto složky nejsou schopny účastnit se chemických rekcí při nabíjení a vybíjení článků. Takovéto elektrody již nejsou schopny přijímat větší množství elektrického náboje a akumulovat jej. Namísto toho je nadbytečně dodávaný elektrický náboj spotřebováván na vývin plynů elektrolýzou uvnitř článku. Napětí na takto zasulfátovaných článcích mnohem převyšuje hodnotu prvního stupně nabytí, což je 2,45 V. Druhým důvodem aplikace DoD běhů po bězích PSoC je zjištění, jak moc se mění schopnost aktivní hmoty přijímat náboj během experimentu, jaké jsou zbytkové proudy přes články při dosažení napětí 2,45 V a jak moc jsou degradační procesy uplatněné během PSoC běhů vratné.

Cyklování během PSoC běhů je prováděno automaticky. Jeden cyklus obsahuje čtyři následující kroky:

- NABÍJENÍ: proudem 2,5 A po dobu 25s
- STÁNÍ: 3s
- VYBÍJENÍ: proudem 2,5 A po dobu 25s
- STÁNÍ: 3s

Při cyklování je automaticky změřeno napětí na jednotlivých článcích na konci nabíjení a na konci vybíjení. Cyklování článku je ukončeno, pokud napětí při vybíjení klesne pod 1 V. Takovýto článek je považován za znehodnocený. Po ukončení cyklování jsou články udržovány v bezproudém stavu. Po ukončení PSoC běhů jsou články kondiciována aplikací DoD běhy a následně budou vystaveny dalšímu běhu PSoC cyklů. Celkem byly články vystaveny třem běhům PSoC cyklů. Celkem proběhlo bezmála 68 500 PSoC cyklů .

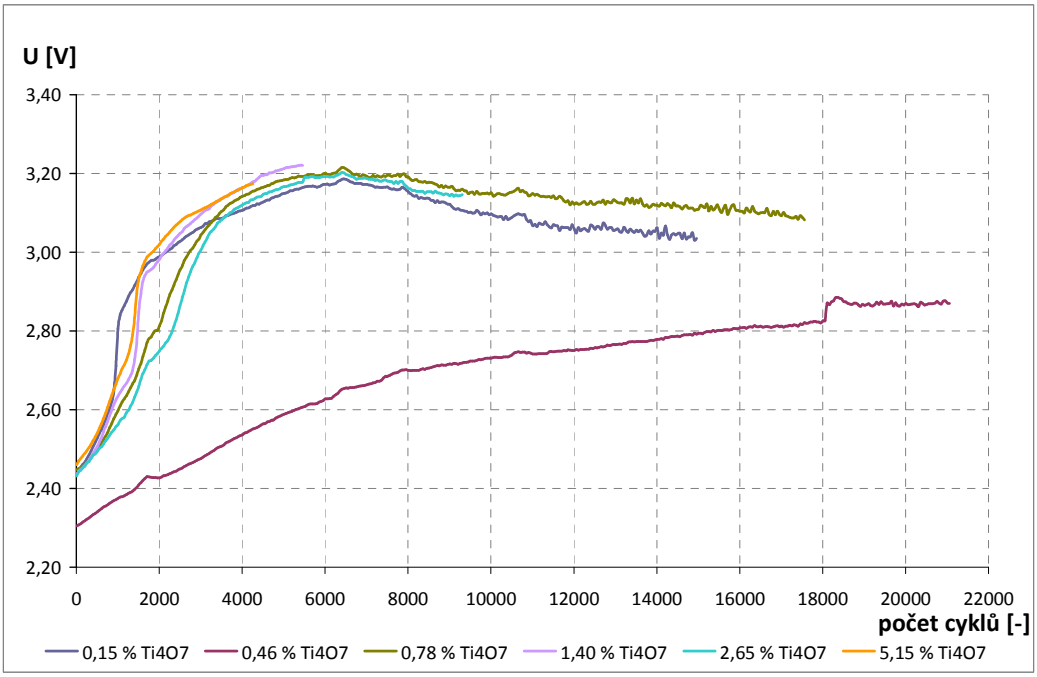
Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

9.4.1 1. PSoC běh

První PSoC běh byl na experimentální články aplikován po prvním DoD běhu. V tomto běhu bylo provedeno 21 058 cyklů, během kterých bylo měřeno konečné dosažené napětí při nabíjení i vybíjení, potenciál záporné elektrody ku referenční kadmiové elektrodě umístěné v každém článku.

Naformátováno: zarovnání na střed

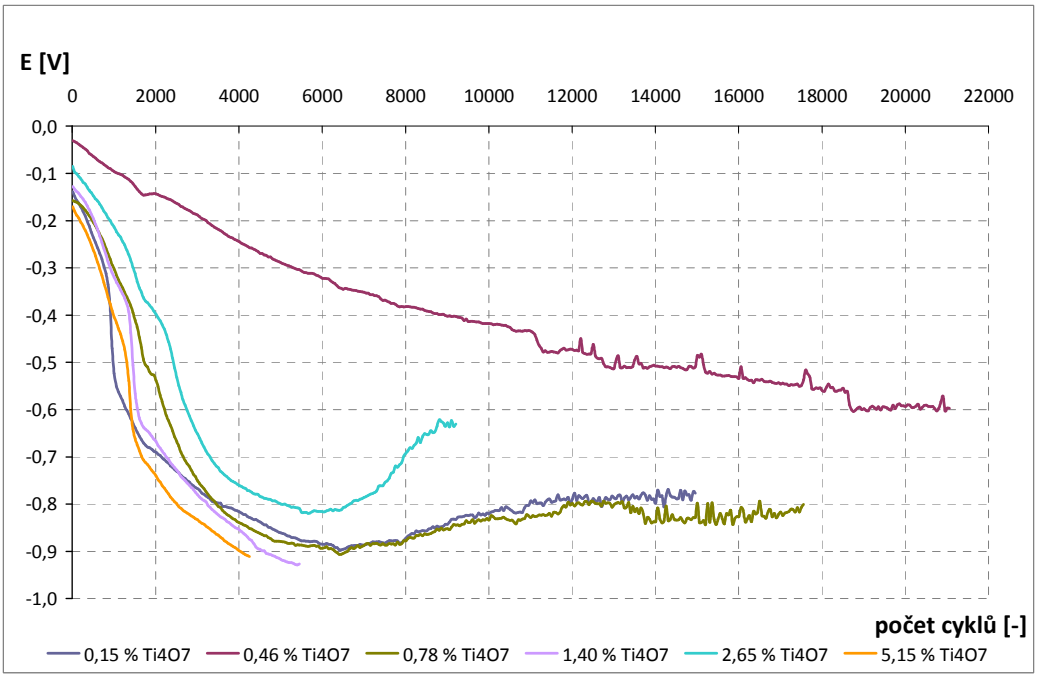
Při PSoC cyklování je známkou dobré kondice elektrod, když napětí při nabíjení bylo co nejnižší (v ideálním případě 2,45 V). Vysoké napětí signalizuje špatnou schopnost článku přijímat elektrický náboj. Při napětím nad 2,45 V je článek v druhém stupni nabití, uvnitř článku dochází vlivem elektrolýzy k plynování.



Graf 16: Napětí na elektrodách při nabíjení během prvního PSoC běhu

Z průběhů napětí během nabíjení u prvního PSoC běhu (graf číslo 16) je patrné, že všechny elektrody, až na elektrodu číslo 2, dosahují vysokých hodnot napětí hned od začátku prvního PSoC běhu, která vysoko převyšují hodnotu 2,45 V. To nemá příznivý vliv na jejich životnost, články plynují. Elektroda číslo dvě začíná při prvním PSoC cyklování na napětí okolo 2,3, ale po necelých 2 000 cyklech se dostává také na druhý stupeň nabití, jako ostatní elektrody. Můžeme předpokládat, že příčinou vysokého napětí je vliv příměsí Ebonexu (Ti_4O_7) v aktivních hmotách elektrod. Na průběhů potenciálů elektrod z grafu číslo 17 vidíme, že potenciály elektrod se s postupem času snižují. Zákmity u elektrod číslo 1, 2 a 3 po 8 000 cyklech jsou způsobeny zasulfátováním elektrod, kdy klesá vodivost kontaktu kolektoru elektrody s aktivní hmotou vlivem velkého odporu síranu olovnatého.

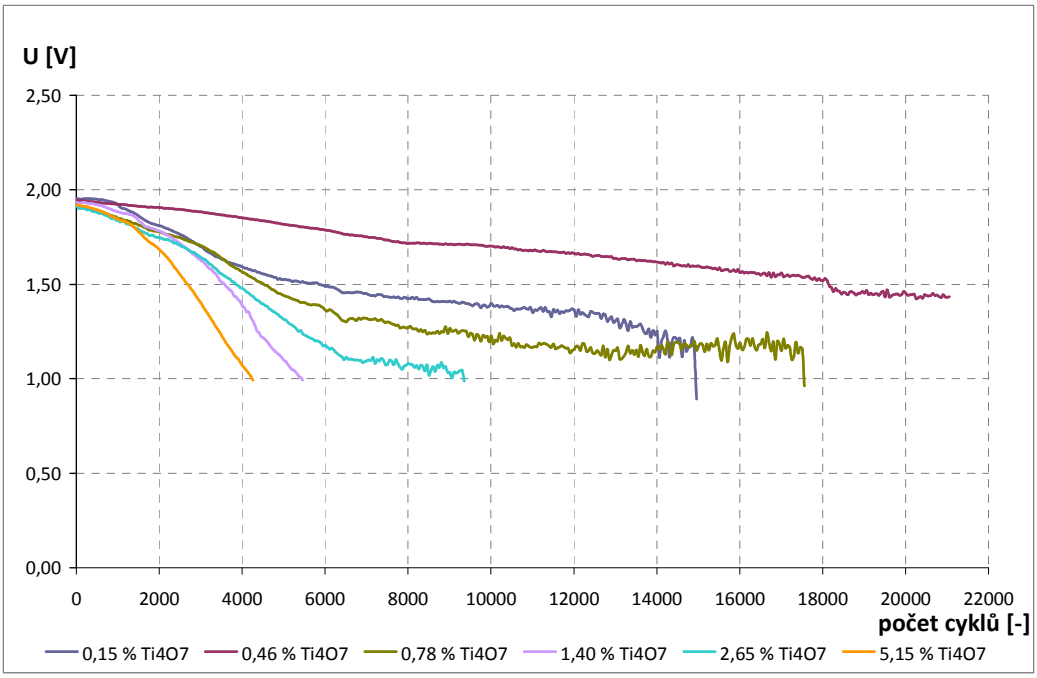
Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 17: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během prvního PSoC běhu - nabíjení

U elektrody číslo 5 vidíme na grafu číslo 17 pokles potenciálu po překročení 6 000 uběhlých cyklů. Je to z působeno skutečností, že na článcích dochází k rozsáhlému plynování. U článku číslo 5 došlo vlivem vysušení elektrolytu nasáklého v separátoru, tím vzniknou průdušné kanálky, kterými může proudit kyslík vyvíjený na kladné elektrodě. Tím může kyslík zpětně reagovat na záporné elektrodě se zde vyvíjeným vodíkem za vzniku vody. Tato elektrochemická reakce následně snižuje potenciál záporné elektrody. Podobný pokles potenciálu, i když né tak intenzivní, můžeme pozorovat u elektrod číslo 1 a 3. Rozkmitání průběhu potenciálu u elektrod 1,2,3 a 5 konci cyklování může být způsobeno faktem, ža referenční kadmiová elektroda se v článku rozpouští. Proto dochází ke ztrátě kontaktu kadmia v referenční elektrodě a elektrolytu.

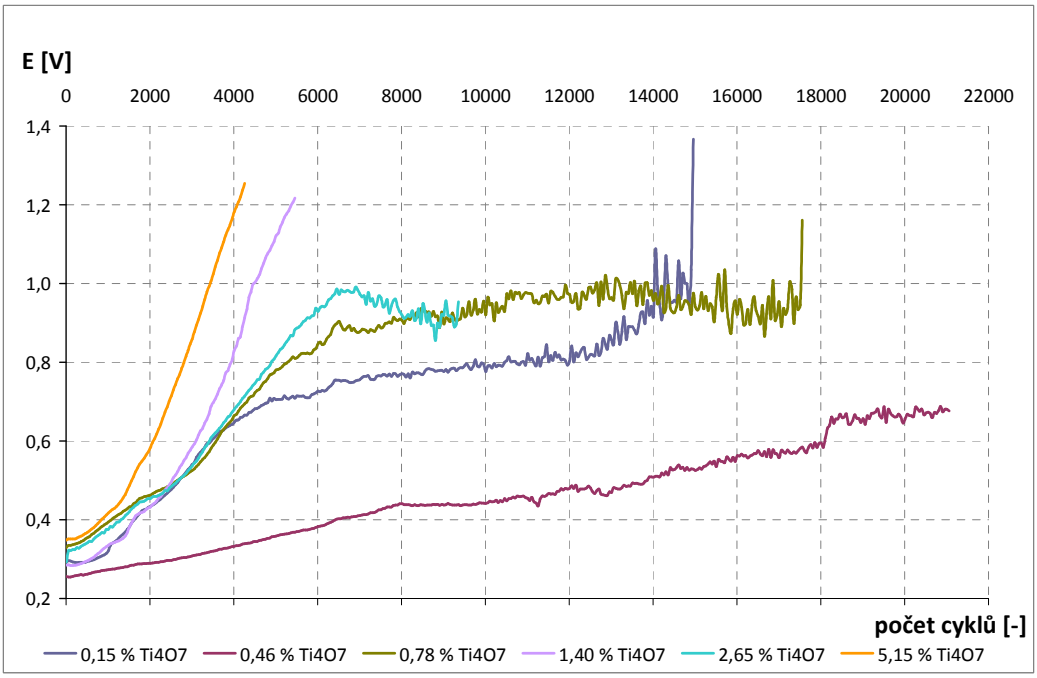
Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 18: Napětí na elektrodách při vybíjení během prvního PSoC běhu

Na grafu číslo 18 jsou vynesena napětí během vybíjení při prvním PSoC běhu. Elektrody jsou odstaveny z cyklování, pokud jejich napětí při vybíjení poklesne pod hodnotu 1V. Na tomto grafu vidíme, že jako první byla odstavena elektrod číslo 6, která ustála poze 4258 cyklů. Následovaly elektrody číslo 4 a 5. U elektrod číslo 1 a 3 můžeme uvažovat, že dosáhly dobrého výsledku. Nejlépe dopadla elektroda číslo 2, která vydržela do konce prvního PSoC běhu. Počty dosažených cyklů jsou uvedeny v tabulce níže. Při porovnání grafů s potenciálem záporné elektrody při vybíjení (graf číslo 19) a grafu s napětím na článcích během vybíjení (graf číslo 18) vidíme, že průběhy spolu korespondují. Potenciál při vybíjení má stejný průběh jako napětí při vybíjení (pouze horizontálně překlopený). Je to dáno faktem, že napětí na článku při vybíjení je dáno pouze potenciálem záporné elektrody. Kladná elektroda nemá na výsledné napětí vliv.

Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 19: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během prvního PSoC běhu - vybíjení

Pro srovnání jsou v tabulce níže uvedeny počty dosažených cyklů jednotlivých článků před jejich odstavením v prvním PSoC běhu.

Tabulka 11: Srovnání počtu dosažených cyklů během prvního PSoC běhu

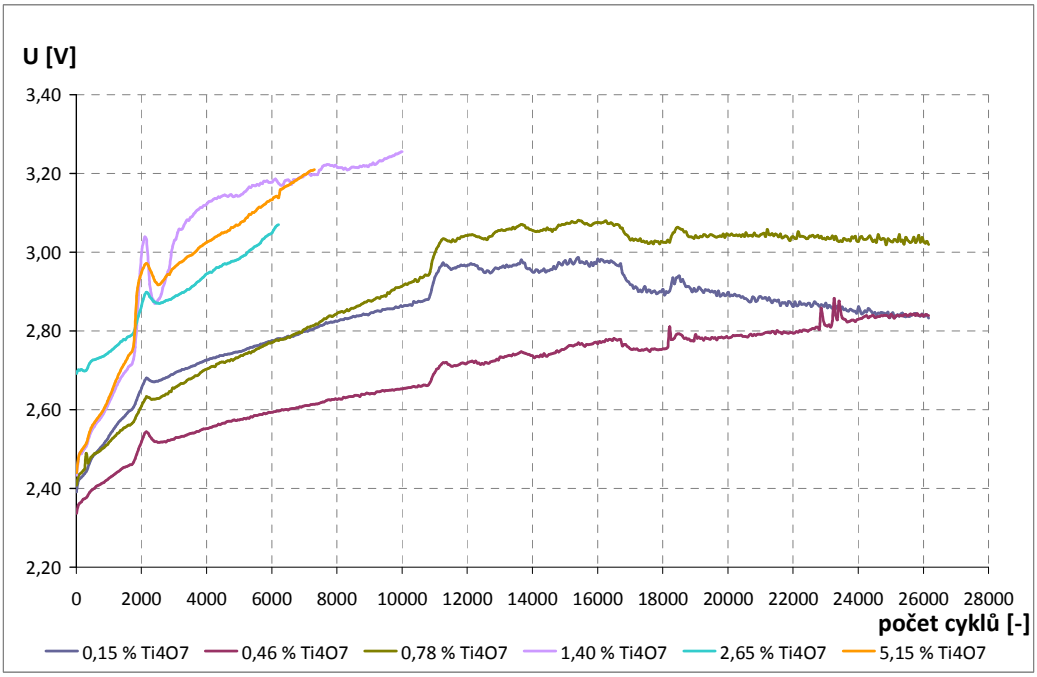
Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsi Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
Dosažený počet cyklů [-]	14958	21058	17558	5458	9358	4258

V prvním PSoC běhu si nejlépe vedla elektroda číslo 2. Dosáhla největšího počtu cyklů za všech. Tato elektroda také vykazovala nenižší napětí ze všech testovaných elektrod. To potvrzují i výsledky z druhého DoD běhu, kde byla právě elektroda číslo dvě nejvíce zasulfátovaná a vykazovala největší protékající proud, kterým se regenerovala. Dobrých výsledků dosáhly ještě elektrody číslo 1 a 3, které dosáhly konečného počtu 14 958 cyklů a 17 558 cyklů. Zbylé elektrody odpadly ještě před 10 000 cykly.

Naformátováno: zarovnání na střed

9.4.2 2. PSoC běh

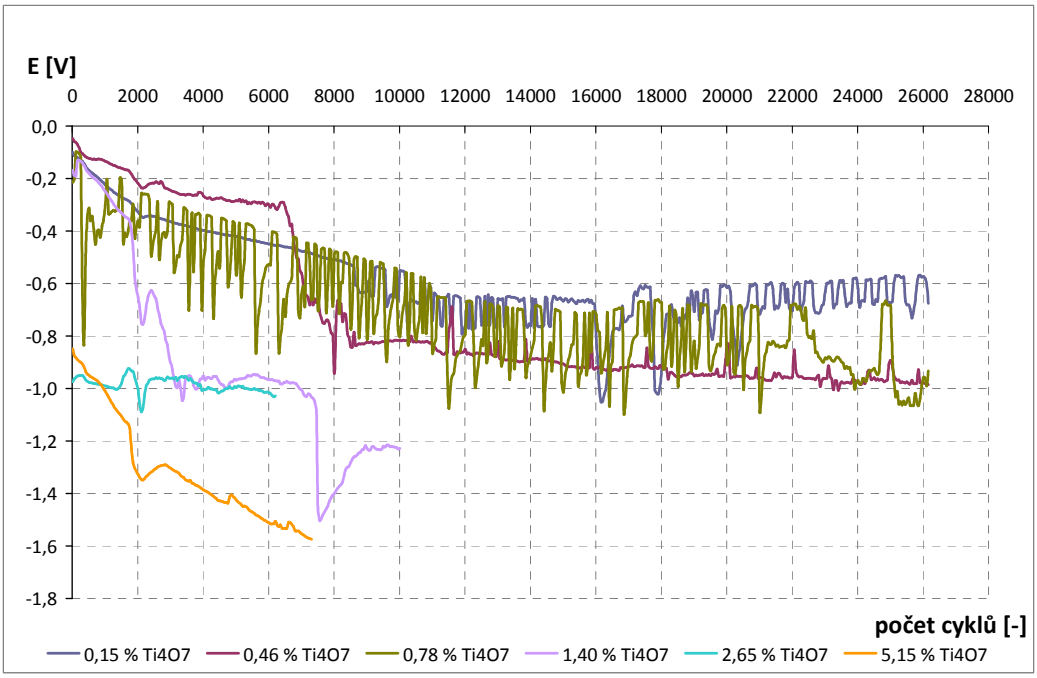
Druhý PSoC běh byl řazen po druhém DoD cyklování. Všechny elektrody byly před začátkem cyklování nabyty na 50% své kapacity.



Graf 20: Napětí na elektrodách při nabíjení během druhého PSoC běhu

Nabíjecí napětí v druhém PSoC běhu dosahuje stále vysokých hodnot, které převyšují hodnotu 2,45 V. Napětí u elektrod číslo 3, 4, 5 a 6 přesahuje hodnotu 3 V. Nejvyššího napětí dosáhly elektrody číslo 4 a 5. Jejich napětí převyšovalo hodnotu 3,2 V. Takto vysoké napětí vede k mohutnému plynování. Elektrody 4 a 5 vykazují nehorších výsledků i v druhém DoD běhu. Během druhého PSoC běhu se opakovala situace z prvního PSoC běhu . Nemenšího napětí dosáhla opět elektroda číslo 2 a podobného konečného napětí blízkého 2,8 V dosáhla i elektroda číslo 1.

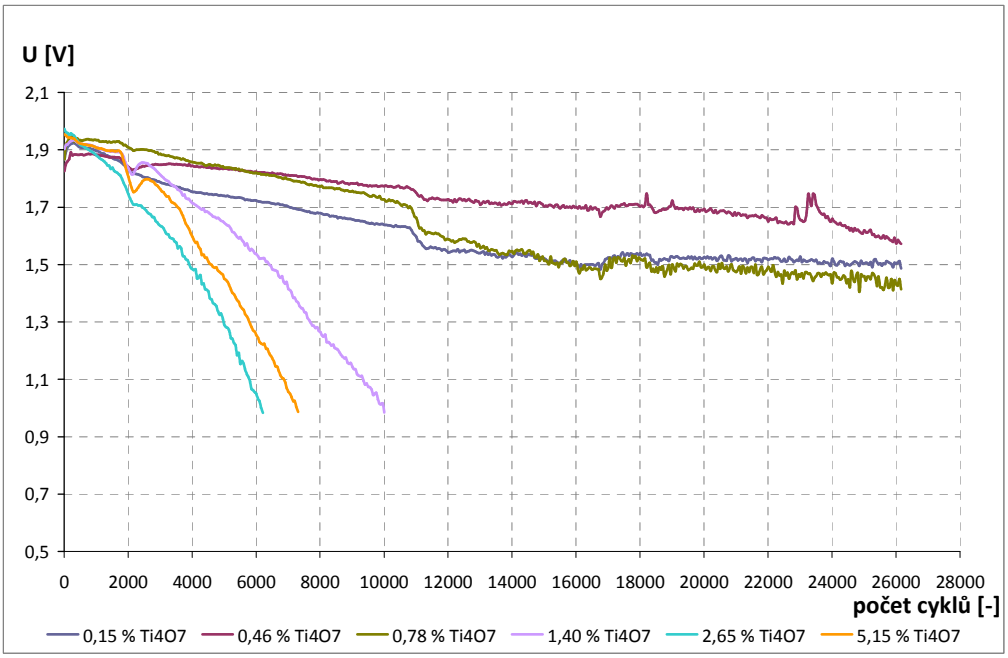
Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 21: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během druhého PSoC běhu - nabíjení

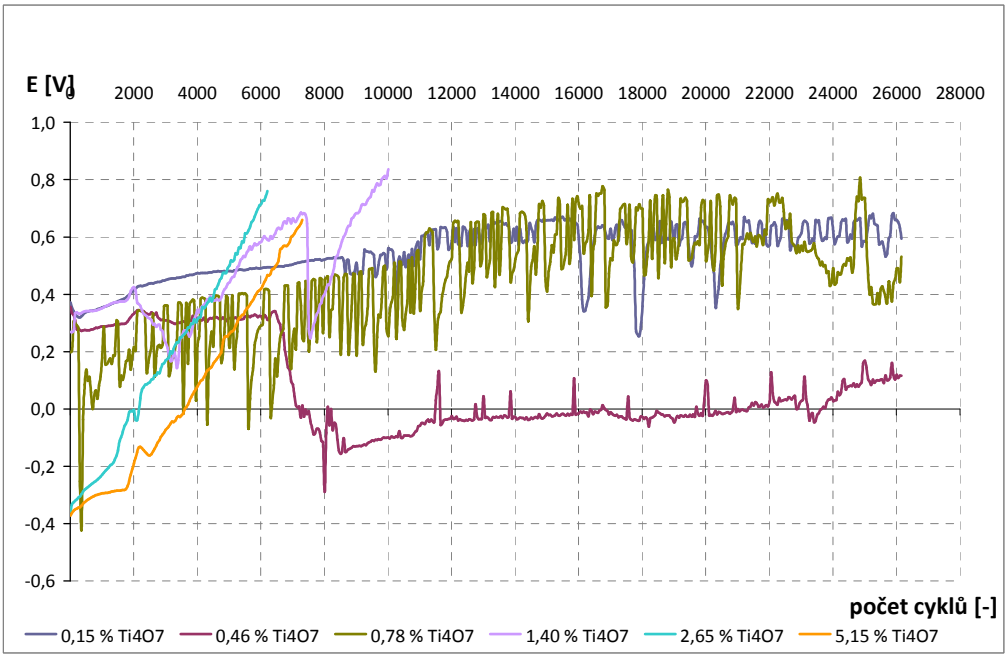
Zákmity u průběhů potenciálů u všech elektrod, ať již v při nabíjení (v grafu číslo 21), nebo při vybíjení (v grafu číslo 23), jsou nejpravděpodobněji způsobeny ztrátami kontaktu referenčních elektrod s elektrolytem. Elektrolyt je totiž vlivem plynování při vysokém napětí na článcích spotřebováván (článek vysychá). V napěťových průbězích se takto velké zákmity neobjevují, takže skutečný potenciály elektrod jsou odlišné od změřených průběhů. Zákmity vyskytující se u napěťových průběhů jsou s největší pravděpodobností způsobeny sulfatací aktivních hmot elektrod.

Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 22: Napětí na elektrodách při vybíjení během druhého PSoC běhu

Z grafu průběhu vybíjecího napětí je patrné, že jako nevyhovující vzhledem k počtu dosažených cyklů, jsou opět elektrody číslo 4, 5 a 6, u kterých bylo cyklování ukončeno před 10 000 cyklem. Zbylé tři elektrody pokračovaly do konce druhého PSoC běhu a absolvovaly tak každá 26 158 cyklů.



Graf 23: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během druhého PSoC běhu - vybíjení

Naformátováno: zarovnání na střed

V tabulce níže jsou uvedeny počty cyklů, které elektrody zvládly v druhém PSoC běhu. U elektrod číslo 4, 5 a 6 bylo cyklování ukončeno předčasně, zatímco elektrody číslo 1, 2 a 3 absolvovaly celý druhý PSoC běh s počtem cyklů 26 158.

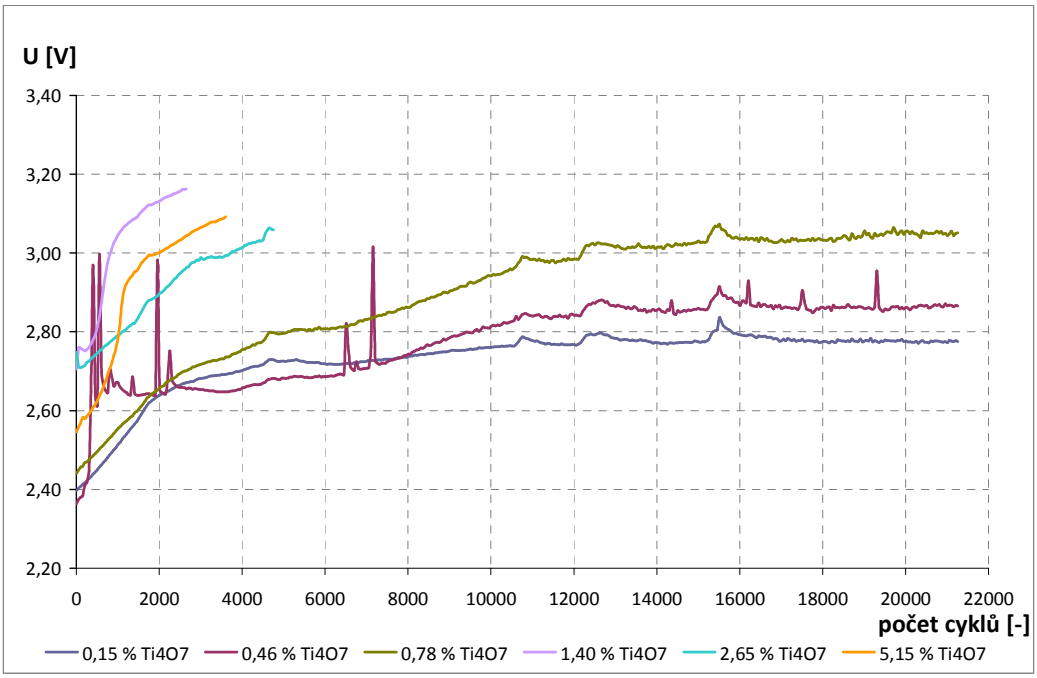
Tabulka 12: Srovnání počtu dosažených cyklů během druhého PSoC běhu

Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsi Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
Dosažený počet cyklů [-]	26158	26158	26158	10008	6208	7308

Všechny elektrody vyjma elektrody číslo 5 zvládly v druhém PSoC běhu více cyklů, než v běhu prvním. To může svědčit o ustalování parametrů jednotlivých elektrod během experimentu V druhém PSoC běhu vykazovala nejlepší vlastnosti (nejnižší napětí a největší počet cyklů) opět elektroda číslo 2 a nejhůře na tom byla elektroda číslo dvě. U všech elektrod se pořád vyskytuje vysoké napětí, které způsobuje plynování článků.

9.4.3 3. PSoC běh

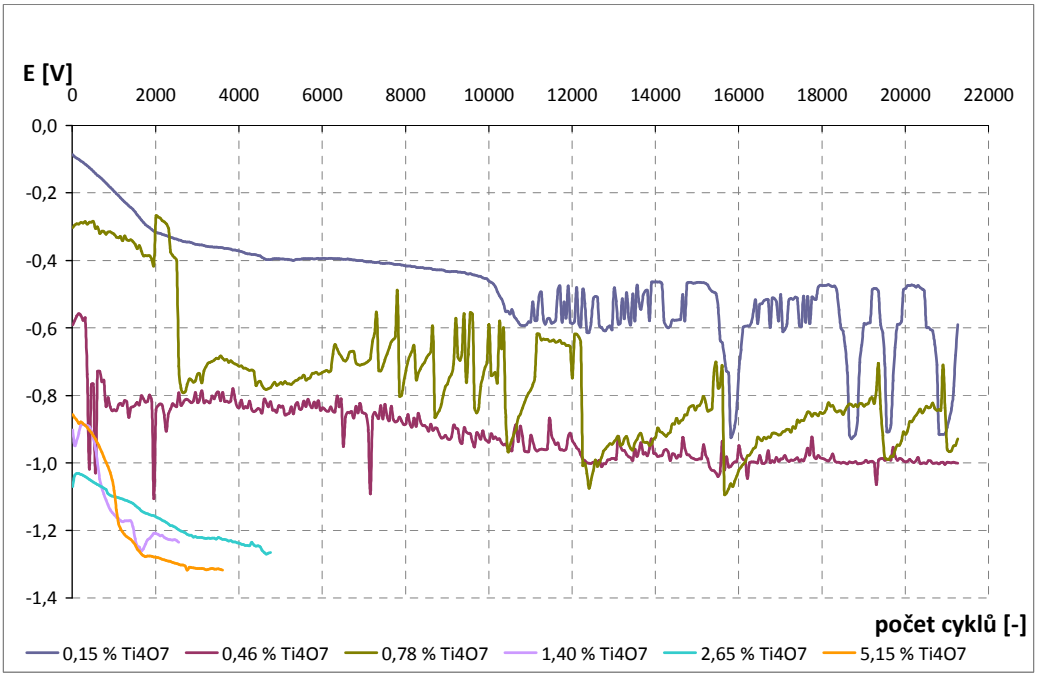
Do posledního třetího PSoC běhu vstupovaly články po třetím DoD běhu. Články byly před začátkem cyklování připraveny, byly nabyty na 50% své kapacity. Elektrody číslo 4, 5 a 6 opět PSoC běh nedokončily a byly odstaveny předčasně. Jejich reakce na nabíjecí proud vykazuje zhoršující tendenci. V třetím PSoC běhu dokončili méně cyklů než v bězích přechozích.



Graf 24: Napětí na elektrodách při nabíjení během třetího PSoC běhu

Naformátováno: zarovnání na střed

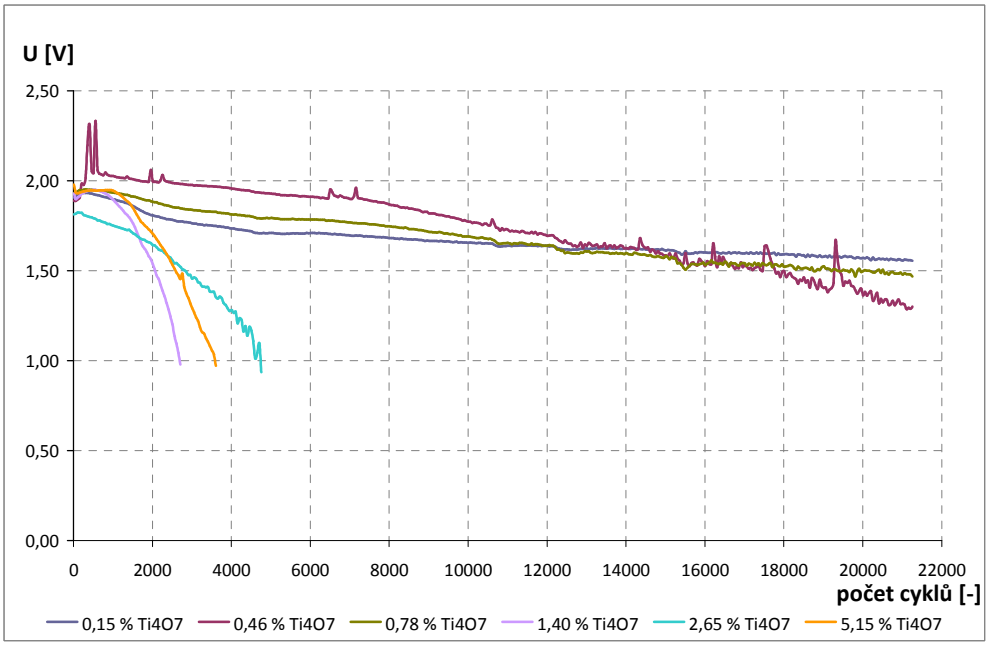
Při pohledu na průběhy napětí uvedených v grafu číslo 24 si povšimneme prudkých a krátkých nárůstů napětí u elektrody číslo 2. Tyto špičky jsou způsobeny pokročilou sulfatací aktivní hmoty elektrody, je narušován vodivý kontakt mezi kolektorem elektrody a aktivní hmotou.



Graf 25: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během třetího PSoC běhu - nabíjení

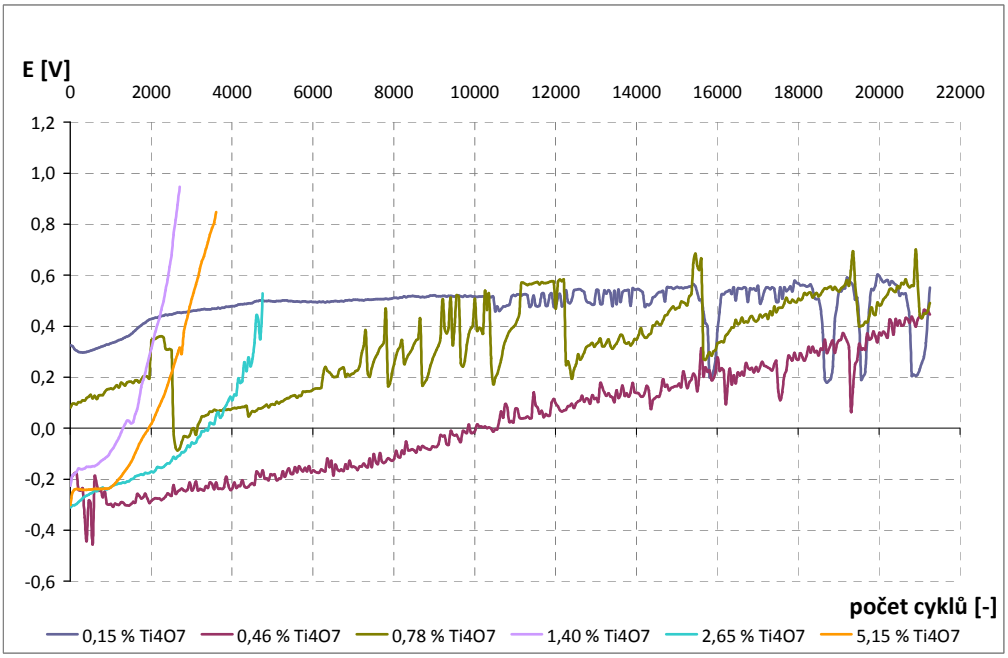
Silné kmitání průběhů potenciálů v grafech číslo 25 a 27 je způsobeno ztrátami kontaktu referenčních elektrod v článcích s elektrolytem. Skutečný potenciál má podle průběhů změřeného napětí mnohem hladší průběh.

Naformátováno: zarovnání na střed



Graf 26: Napětí na elektrodách při vybíjení během třetího PSoC běhu

Z průběhů vybíjecích napětí v grafu číslo 26 může usoudit skutečný průběhy potenciálů. Napětí na článku je totiž tvořenou pouze potenciálem záporné elektrody. Kladná elektroda nemá na výsledné napětí vliv. Průběh potenciálu je tedy stejný, jako je průběh napětí u článku olověného akumulátoru.



Graf 27: Potenciálu záporné elektrody vůči referenční elektrodě během třetího PSoC běhu - vybíjení

Naformátováno: zarovnání na střed

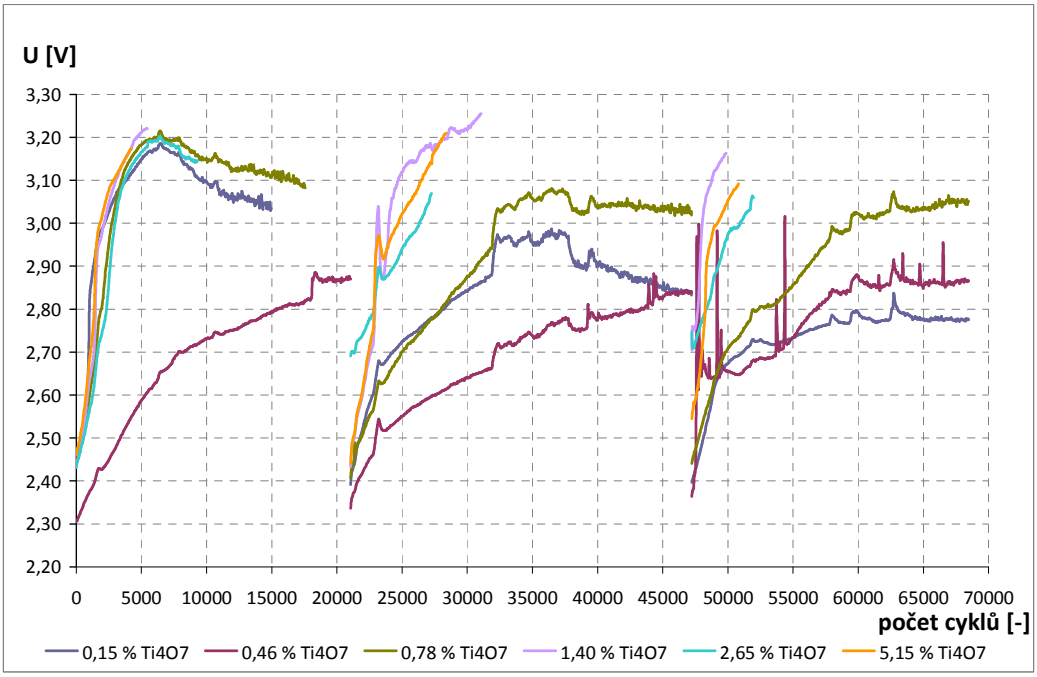
Nejhorších výsledků dosáhly opět elektrody číslo 4, 5 a 6, které ani třetí PSoC běh nedokončili a jejich cyklování bylo ukončeno předčasně. Ani jeden z těchto článku, jak uvedené v tabulce níže, nepřekročil hodnotu 5 000 cyklů. tyto tři články mají zdegradované záporné aktivní hmoty tak, že se je již nedaří regenerovat při kondiciování pomocí DoD běhů. Elektrody 1, 2 a 3 opět dokončily celý PSoC běh bez předčasného přerušení.

Tabulka 13: Srovnání počtu dosažených cyklů během třetího PSoC běhu

Číslo elektrody	1	2	3	4	5	6
Koncentrace příměsi Ti4O7 [%]	0,15	0,46	0,78	1,4	2,65	5,15
Dosažený počet cyklů [-]	21258	21258	21258	2658	4758	3608

9.4.4 Srovnání všech tří PSoC běhů

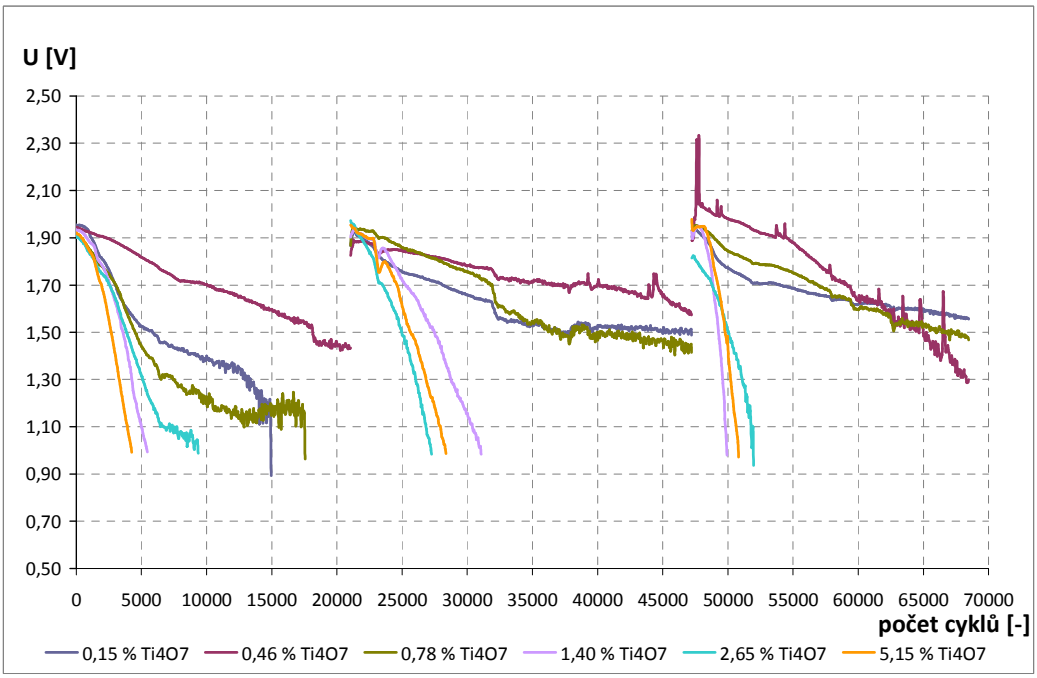
Během tří PSoC běhů bylo uskutečněno celkem 68 474 cyklů nabití - stání - vybití - stání. Jediná elektroda číslo 2 absolvovala celý počet cyklu a všechny PSoC běhy ukončila bez předčasného ukončení cyklování. Dobrých výsledků dosáhly také elektrody číslo 1 a 3. Zbylé tři elektrody s vyšším obsahem příměs jak 0,78% vykazovaly nejhorší výsledky.



Graf 28: Srovnání všech PSoC běhů - nabíjecí napětí

Naformátováno: zarovnání na střed

U porovnání průběhů nabíjecích napětí v grafu číslo 28 vidíme, že u elektrod číslo 1 a 2 dochází k postupnému zlepšování parametrů s postupem ukončených PSoC cyklů, ať již co se týče velikosti maximálního napětí, tak i s ohledem na počet dokončených cyklů. Naopak u elektrod s vysokým obsahem příměsi Ti_4O_7 vidíme, že s postupem ukončených PSoC cyklů se jejich schopnost akumulovat náboj snižuje. Dochází u nich k malé akumulaci náboje, rychlému vybytí a k předčasným odstavením z cyklování. Na průběhu napětí v prvním cyklu u elektrod číslo 1, 3 a 5 a v druhém cyklu u elektrod 1 a 3 vidíme pokles napětí v průběhu těchto PSoC běhů. Tento pokles napětí je způsoben kyslíkovým cyklem, kdy vlivem vysokého napětí na článku dochází k plynování. Na kladné elektrodě se elektrolýzou rozkládá voda obsažená v elektrolytu a vylučuje se kyslík. Na záporné elektrodě se obdobným způsobem vylučuje vodík. Úbytkem elektrolytu v separátoru je umožněno kyslíku přejít k záporné elektrodě a zpětně se sloučit s vodíkem. Při slučování kyslíku s vodíkem dochází ke snižování potenciálu záporné elektrody. U všech elektrod pozorujeme vysoké napětí na článcích, které převyšuje hodnotu 2,45 V. Kvůli tomuto vysokému napětí dochází plynování a k degradaci aktivních hmot u všech elektrod.

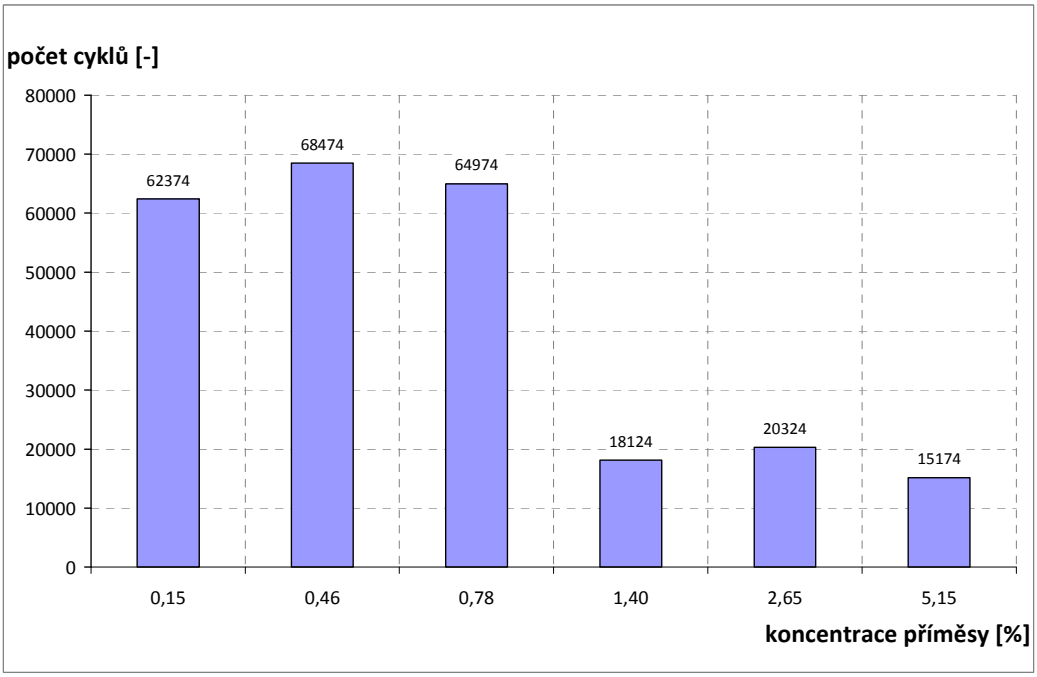


Graf 29: Srovnání všech PSoC běhů - vybíjecí napětí

Z grafu číslo 30 je patrné, že nejvíce cyklů zvládly dokončit první tři elektrody s příměsí 0,15%, 0,46% a 0,78% příměsi Ti_4O_7. Elektrody s větší koncentrací příměsi Ti_4O_7 dosáhly o poznání mnohem menšího poštu cyklů. To nasvědčuje závěru, že příměs Ebonexu (Ti_4O_7) do aktivní hmoty, nemá významný pozitivní vliv na životnost záporných elektrod. Jelikož u

Naformátováno: zarovnání na střed

elektrod s vysokým podílem Ebonexu dochází k rapidnější sulfataci, než ej tomu u elektrod s nižším obsahem Ebonexu.



Graf 30: Srovnání všech PSoC běhů - celkový počet dosažených cyklů

Naformátováno: zarovnání na střed

10 Vyhodnocení

V experimentu bylo testováno celkem šest elektrod. Každá měla k základní záporné hmotě typu B 15 přimíchán i různý podíl příměsi Ebonexu (chemická značka Ti_4O_7). Všechny elektrody prošly nejprve formací. Při formaci se ze směsi síranů v aktivních hmotách vytváří pomalím nabíjením houbovité olovo. U formace se hodnotí čas, za který dosáhnou elektrody proformování. Proformování je indikováno neměřením napětí 2,6 V na elektrodách článku. Déle se u formace hodnotí dosažené napětí na elektrodách v určitém čase na koci formovacího cyklu. Čím déle formace probíhala a čím menší je konečné napětí na elektrodách. Tím dokonalejšího zformování elektroda dosáhla. Dle naměřených výsledků došlo k nejlepšímu proformování u elektrody číslo 2 a 6. Po formaci následoval doformovací DoD běh. Během tohoto cyklování se potvrdili kladné výsledky u článku číslo 2. Následně byl na články aplikován první PSoC běh simulující provoz článků v hybridních elektrických vozidlech. Již při prvním běhu PSoC cyklování indikujeme u všech elektrod vysoké napětí převyšující ideální hodnotu 2,45 V. Při takto vysokém napětí okolo hodnot 3V na elektrodách, dochází uvnitř článku k silnému plynování. Plynování s sebou přináší problémy s nástupem degradačních mechanizmů jako jsou rozpraskávání a odlamování aktivní hmoty, vysoušení elektrolytu, ztrátě náboje kyslíkovým cyklem. V neposlední řadě dochází k sulfataci, při které se v aktivní hmotě vytváří velké krystaly síranu olovnatého. Tan se stává nerozložitelný zpětným nabíjením a způsobuje ztrátu kapacity elektrod. Při nasazování druhého DoD a druhého PSoC cyklu se projevily ustalovací procesy. Elektrody číslo 1, 2 a 3 se začaly svými parametry postupně zlepšovat a naopak u elektrod 4, 5 a 6 jsme indikovali zhoršování jejich parametrů. Tento trend se potvrdil i při nasazení třetího DoD běhu a třetího PSoC běhu. Nejlepších výsledků z celého experimentu dosáhla elektroda číslo 2. Dobrých výsledků dosáhly i elektrody číslo 1 a 3. tyto elektrody mají nejmenší obsah příměsi Ti_4O_7 v aktivních hmotách. Zbylé tři elektrody dosáhly v experimentu velmi špatných výsledků. Z celkových dat vyhodnocených v grafech u příslušných kapitol se dá usoudit, že vliv Ti_4O_7 na parametry elektrod olověných akumulátorů není přínosný. Z předchozích experimentů, kdy byl použit nenamletý Ebonex, můžeme usoudit že pomletí na drobnější částečky nemá na parametry elektrod pozitivní vliv. Napětí na článcích již od začátku cyklování dosahuje hodnot nad 2,8 V, což není pro články příznivé. Zjištěné schopnosti přijímat elektrický náboj jsou nízké. Pouze u prvního DoD běhu u elektrody číslo 2 dosahuje schopnost přijmout elektrický náboj na hranici prvního nabíjecího stupně 75% celkové kapacity. A tyto hodnoty se během experimentu rychle a rapidně zhoršovali. Při Druhém DoD běhu již žádná elektroda nedosahovala ani na hodnotu 45% přijatého náboje na prvním nabíjecím stupni. V přílohách jsou uvedeny snímky vzorků z aktivních hmot pořízených elektronovým mikroskopem. Vzorky byly odebrány z článků po formaci elektrod. U všech vzorků můžeme pozorovat s různou intenzitou růst krystalů síranů.

Naformátováno: zarovnání na střed

Závěr

Tato práce se zabývá problematikou olovených akumulátorů pracujících v režimu částečného nabití, který je typický pro aplikace v hybridních elektrických vozidlech. Experiment má za úkol prozkoumat vliv vodivé keramiky na bázi Ti_4O_7 označované pod názvem Ebonex na životnost záporných elektrod olověných akumulátorů.

Praktickou částí bylo sestavení 6 testovacích článků s různým množstvím přidaného Ti_4O_7 do aktivní hmoty záporných elektrod a podrobení sestavených článku testování na automatické měřící stanici. Elektrody byly podrobeny 68 474 cyklů v režimu částečného vybití a dalším 17 cyklům kondiciování, což odpovídá 408 hodinám dalšího cyklování.

Podle vyhodnocených dat nejlepších výsledků dosáhla elektroda s 0,46% příměsí Ti_4O_7 v záporné aktivní hmotě. Naopak nejhorších výsledků dosáhly elektrody s 1,40% a více procentní příměsí Ti_4O_7 v záporné aktivní hmotě. Během celého experimentu ovšem všechny elektrody vykazovaly podprůměrné hodnoty pod očekávání. Elektrody vykazovaly vysokou úroveň napětí nad hranicí 2,45 V, rychle ztrácely kapacitu a při nevydrželi očekávaný počet cyklů během PSoC cyklování. Pozitivní vliv Ti_4O_7 na životnost elektrod olovených akumulátorů se nepodařilo potvrdit.

Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,3 ř.

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Naformátováno: Písmo: 11

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Naformátováno: zarovnání na střed

Seznam použitých zdrojů

[1] TONAR, K.; TOŠER, P.; BAČA, P. *Vliv Ti4O7na chování NAM olověného akumulátoru*. Brno, 2012, 3 s.

[2] TOBOLÁK, J. *Vliv skelných vláken na životnost olověných akumulátorů pracujících v režimu hybridních elektrických vozidel: Bakalářská práce*. Brno, 2012, 29 s.

[3] BAČA, P. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorůVARLA: Zkrácená verze habilitační práce*. Brno, 2007. 33s.

[4] TONAR, K. *Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru pro hybridní vozidla: diplomová práce*. Brno, 2010. 65s.

[5] *Vodík pro auta i elektroniku* [online]. 2008 [cit. 2010-12-4]. Dostupný z WWW: < http://www.prelouc.com/cz/modules.php?name=News&file=article&sid=2028>

[6] h2bus.cz [online]. 2009 [cit. 2010-12-4]. Dostupný z WWW: < http://www.h2bus.cz/palivove-clanky>

[7] *Wikipedie* [online]. 2010 [cit. 2010-12-5]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8Dl%C3%A1nek>

[8] BAČA, P. *Hybridní pohon v automobilovém průmyslu: Prezentace*. Brno,, 2008. 32s.

[9] Maxwell [online]. 2010 [cit. 2010-12-5]. Dostupný z WWW: http://www.maxwell.com/docs/DATASHEET_48V_SERIES_1009365.PDF

[10] *Wikipedie* [online]. 2010 [cit. 2010-11-7]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Oloveny_akumulator>

[11] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno, 2006, 158 s.

[12] BAČA, P. *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů: Zkrácená verze Ph.D. Thesis*. Brno, 2003, 28 s.

[13] KŘIVÁK, P.;BAČA, P. Současné *možnosti akumulace elektrické energie ve fotovoltaických aplikacích*. Brno, 2008, 5 s.

Naformátováno: Nadpis 1, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Odsazení: Vlevo: 0 cm, Předsazení: 1,25 cm, Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Angličtina (USA)

Naformátováno: Písmo: (výchozí) Times New Roman, 12 b., Kurzíva, Angličtina (USA)

Naformátováno: Písmo: (výchozí) Times New Roman, 12 b., není Tučné, Angličtina (USA)

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Standardní písmo odstavce

Naformátováno: Standardní písmo odstavce

Naformátováno: Čeština

Naformátováno: Písmo: (výchozí) Times New Roman, 12 b., není Tučné, Kurzíva, Barva písma: Automatická

Naformátováno: Písmo: (výchozí) Times New Roman, 12 b., není Tučné, Kurzíva, Barva písma: Automatická

Naformátováno: Písmo: (výchozí) Times New Roman, 12 b., není Tučné, Kurzíva, Barva písma: Automatická

Naformátováno ... [1]

Naformátováno ... [2]

Naformátováno: Standardní písmo odstavce

Naformátováno ... [3]

Naformátováno ... [4]

Naformátováno: zarovnání na střed

[14] ČAPEK, I. *Automatized measuring apparatus for lead acid battery cells in PSoC mode*. Brno, 2008, 3 s.

[15] *Palba* [online]. 2009 [cit. 2010-11-6]. Dostupný z WWW: < http://palba.cz/printview.php?t=3737&start=0 >

[16] ŠTENGL, Václav. Kouzelný oxid titaničitý : Jak se zbavit toxických látek. *Vesmír: Anorganická chemie*. 2008, Vesmír 87, s. 402-403.

[17] BAČA, P.; MICKA, K.; KŘIVÍK, P.; TONAR, K.; TOŠER, P., *Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes.* Journal of Power Sources 196 3988, 2011. 5s.

[18] Skoro vše o akumulátorech. [online]. 2008 [cit. 2014-03-16]. Dostupné z <http://www.k1400.cz/clanky/radime/konkretne/aku/obecne/akumulatory.pdf>.

[19] TONAR, K. *Vliv vodivých příměsí v záporné aktivní hmotě na životnost olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu* Brno: VUT FEKT, 2011. 18s.

Naformátováno: Písmo: Kurzíva

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř., Svázat řádky

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Naformátováno: zarovnání na střed

Naformátováno: zarovnání na střed

Seznam zkratek symbolů a veličin

HEV	Hybrid Electric Vehicle	Hybridní elektrické vozidlo
VRLA	Valve Regulated Lead Acid	Baterie řízené ventilem
PCL	Premature Capacity Loss	Předčasná ztráta kapacity
PSoC	Partial State of Charge	Režim částečného nabití
AGM	Absorbed Glass Mat	Baterie s elektrolytem nasáklým ve skelné tkanině

Naformátováno: Nadpis 1, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Naformátováno: Písmo: 11

Naformátováno: Normální, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Naformátováno: Písmo: 11

Naformátováno: Písmo: 11

Naformátováno: Písmo: 11

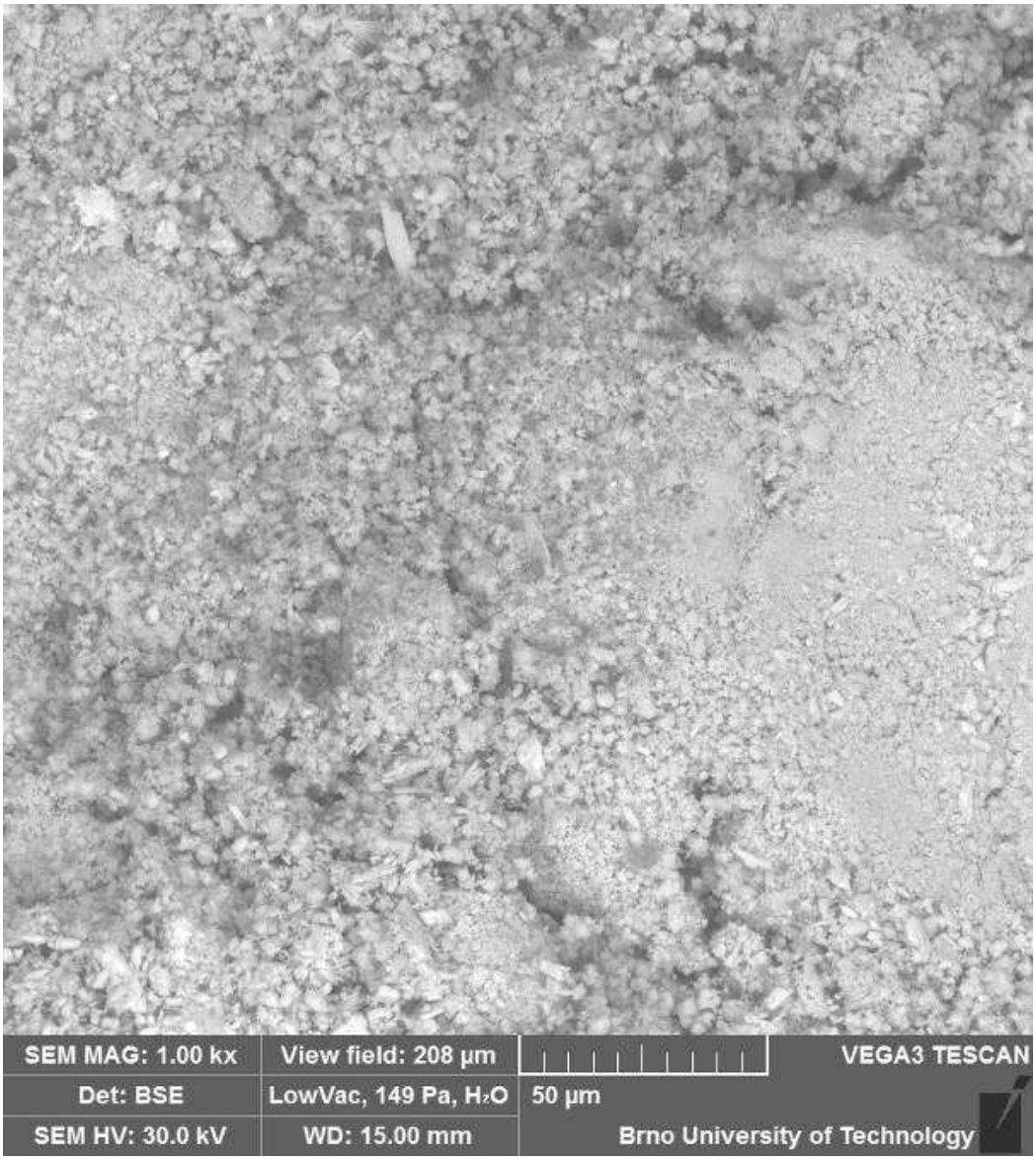
Naformátováno: zarovnání na střed

Naformátováno: zarovnání na střed

Přílohy

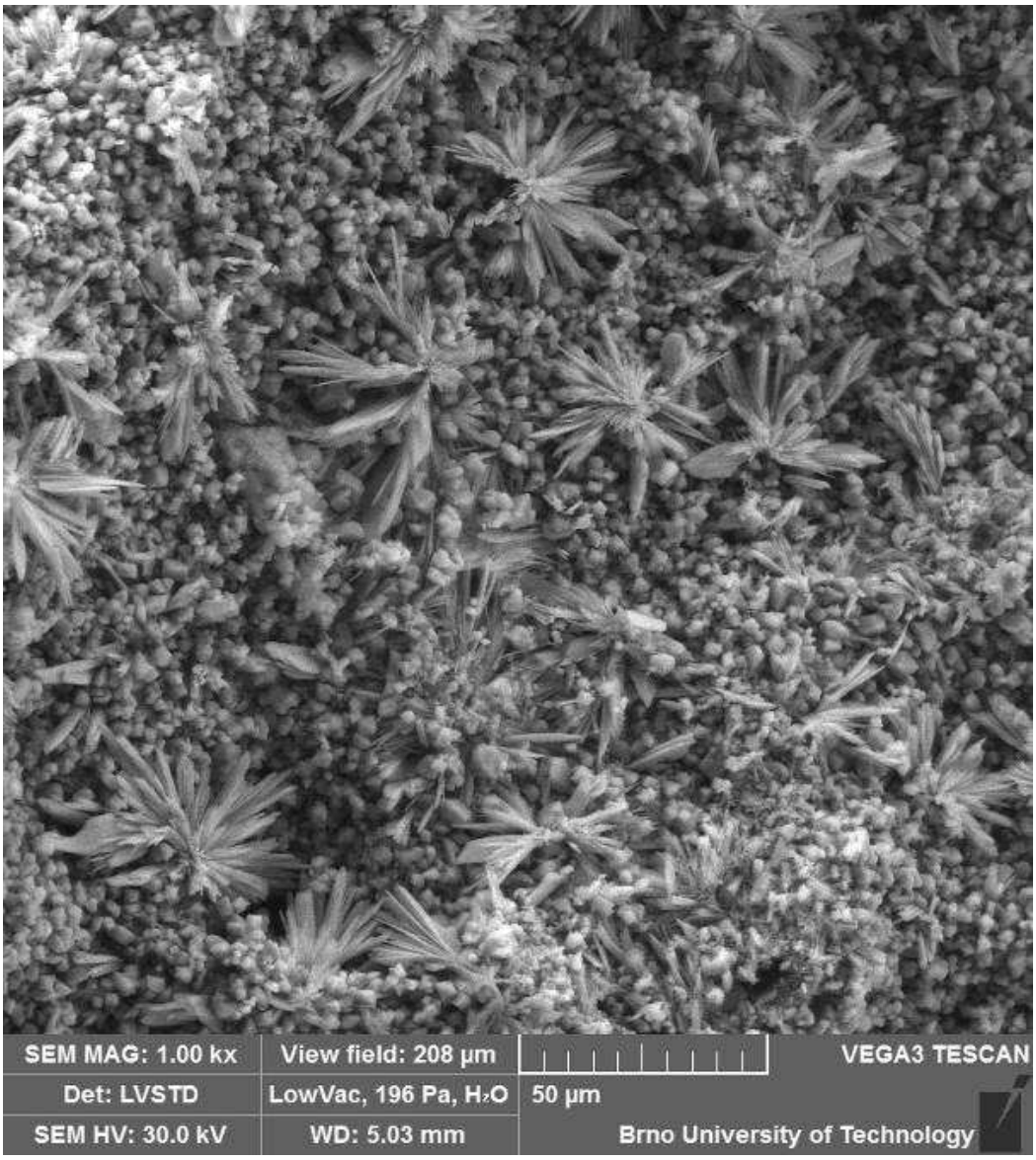
I. Snímky vzorků aktivní hmoty elektronovým mikroskopem

A. Snímek vzorku z aktivní hmoty elektrody číslo 1



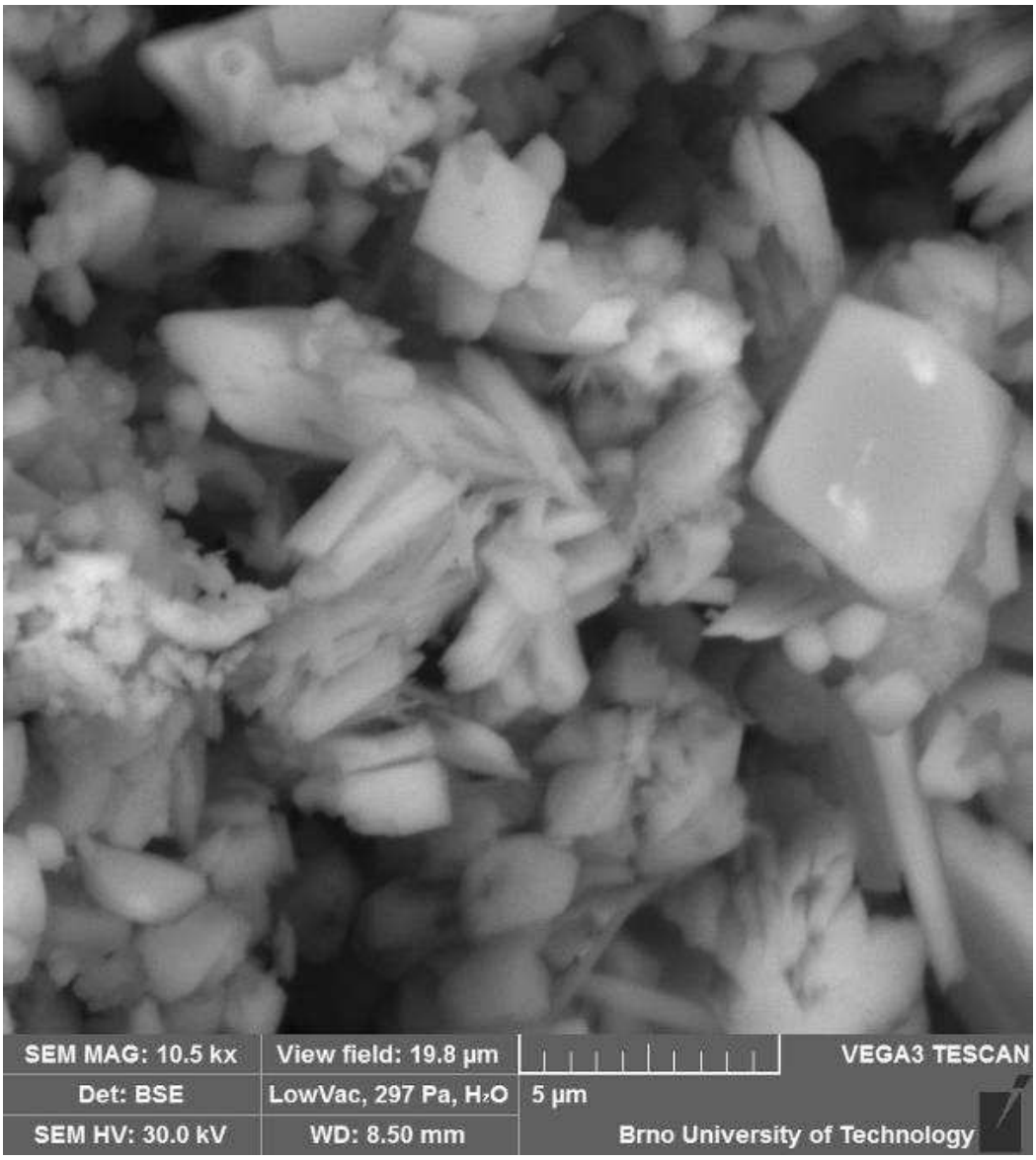
Naformátováno: zarovnání na střed

B. Snímek vzorku z aktivní hmoty elektrody číslo 2



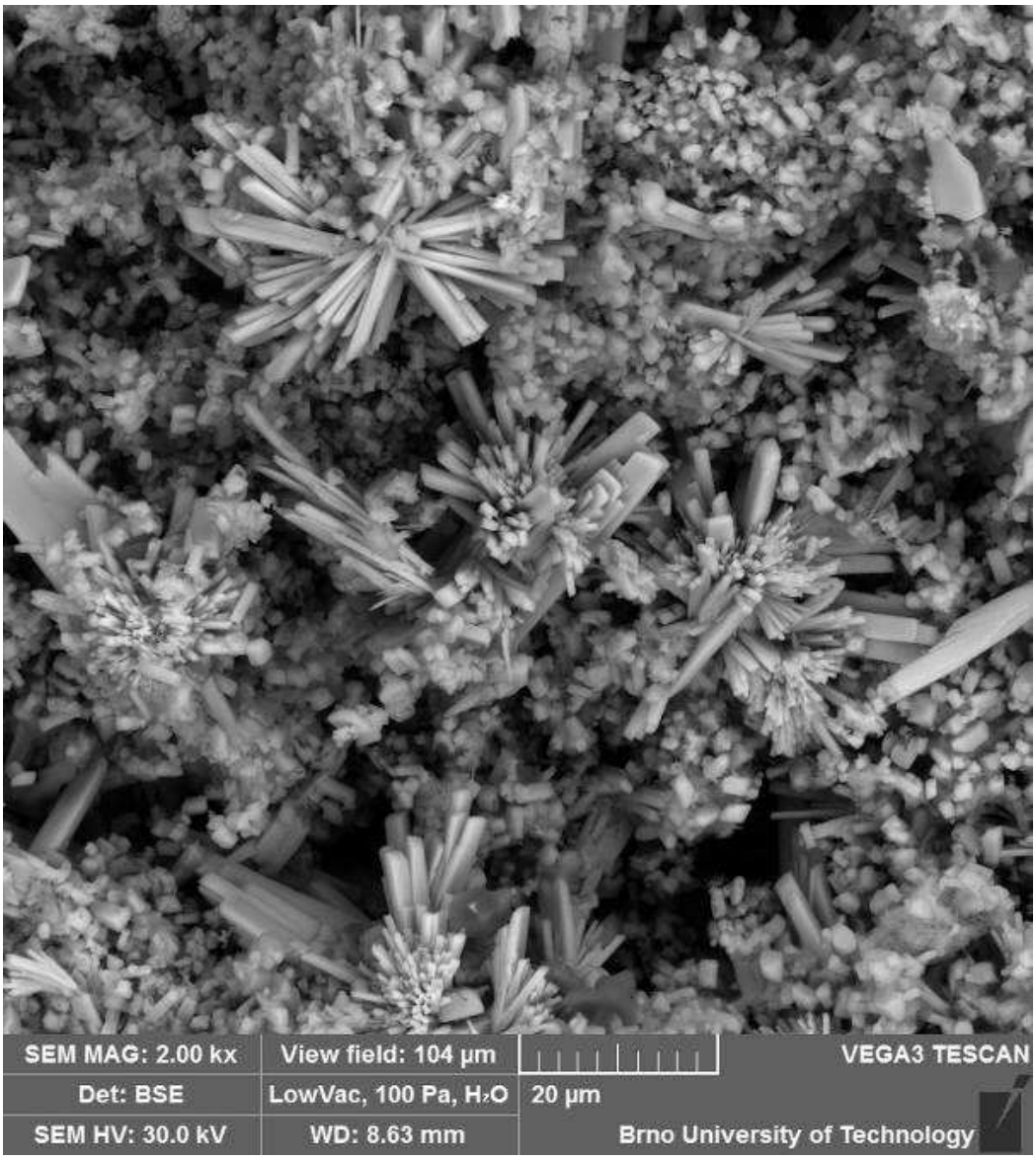
Naformátováno: zarovnání na střed

C. Snímek vzorku z aktivní hmoty elektrody číslo 3



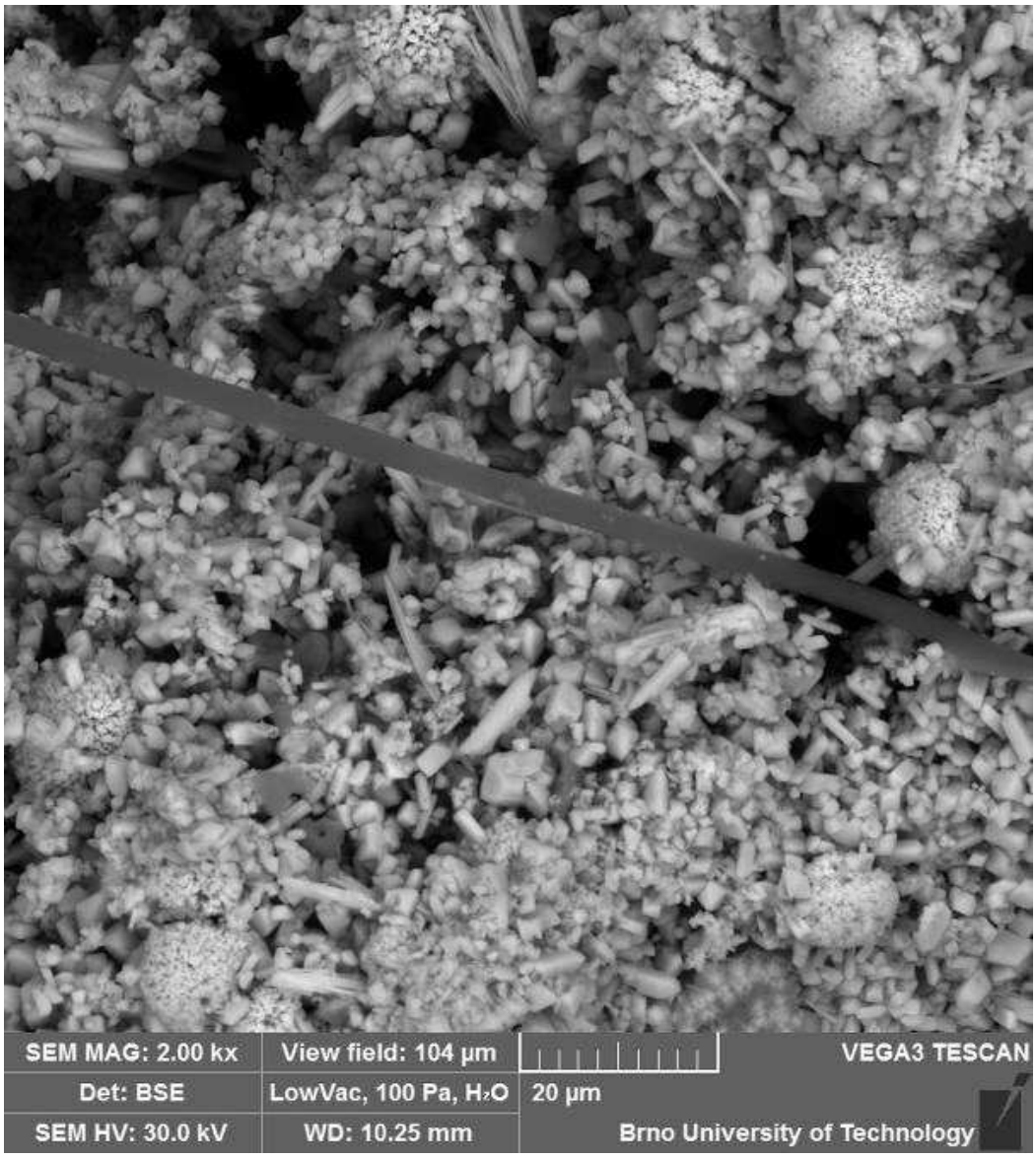
Naformátováno: zarovnání na střed

D. Snímek vzorku z aktivní hmoty elektrody číslo 4



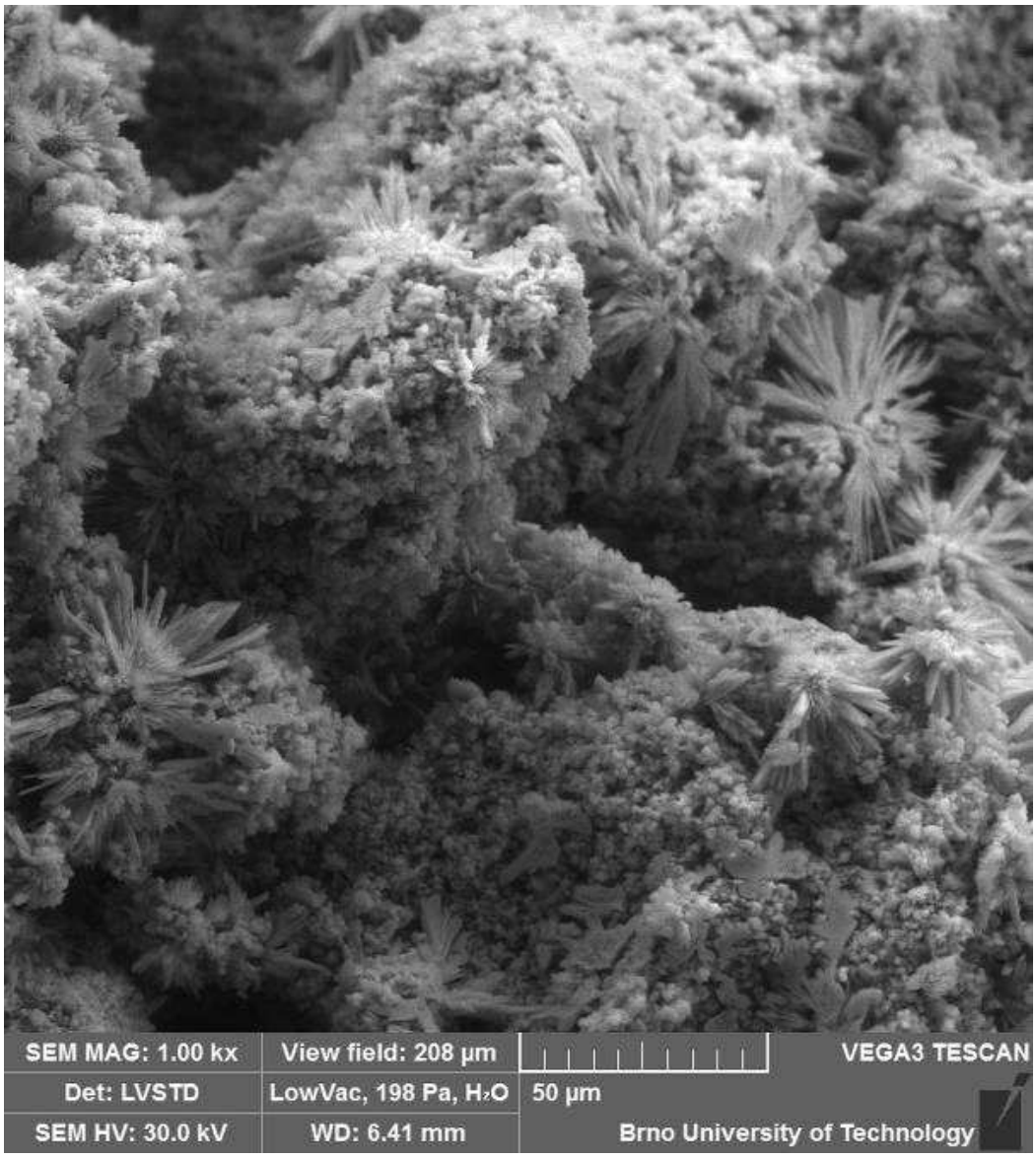
Naformátováno: zarovnání na střed

E. Snímek vzorku z aktivní hmoty elektrody číslo 5



Naformátováno: zarovnání na střed

F. Snímek vzorku z aktivní hmoty elektrody číslo 6



Naformátováno: zarovnání na střed

II. Obsah přiloženého CD

A. Kompletní naměřená data

B. Kompletní snímky pořízené elektronovým mikroskopem

C. Kompletní text práce ve formátu PDF

Odstraněno: ÚVOD¶

Naformátováno: Písmo: 12

Naformátováno: Normální, zarovnání na střed, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Naformátováno: zarovnání na střed

Stránka - 64 -: [1] Naformátováno **Kuba** **16. 12. 2010 10:21:00**

Odsazení: Vlevo: 0 cm, Předsazení: 1,24 cm, Řádkování: Násobky 1,2 ř., Nesvazovat řádky, Neupravovat mezery mezi textem v latince a asijským textem, Neupravovat mezery mezi asijským textem a čísly

Stránka - 64 -: [2] Naformátováno **Kuba** **16. 12. 2010 10:21:00**

Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, Předsazení: 1,24 cm, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Stránka - 64 -: [3] Naformátováno **Kuba** **16. 12. 2010 10:21:00**

Normální, Odsazení: Vlevo: 0 cm, Předsazení: 1,24 cm, Řádkování: Násobky 1,2 ř.

Stránka - 64 -: [4] Naformátováno **Kuba** **14. 12. 2010 1:37:00**

Písmo: (výchozí) Times New Roman, 12 b., Kurzíva