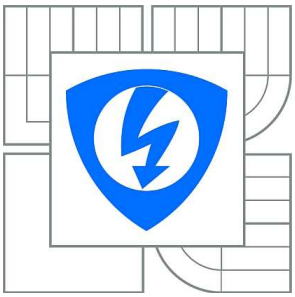
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

ZKOUMÁNÍ VLIVU OXIDU TITANIČITÉHO NA VLASTNOSTI OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

THE EXAMINATION OF THE EFFECT OF TITANIUM DIOXIDE ON THE PROPERTIES OF LEAD-ACID BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

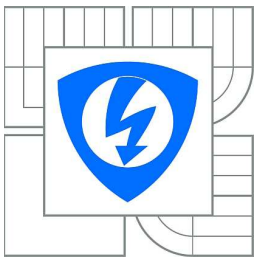
AUTOR PRÁCE — MARTIN MLÝNEK

AUTHOR

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

SUPERVISOR

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student:	Martin Mlýnek	***ID:***	106649
Ročník:	3	***Akademický rok:***	2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Zkoumání vlivu oxidu titaničitého na vlastnosti olověných akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů pracujících v různých režimech provozu. Seznamte se se složením záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru. Zaměřte se na vlastnosti oxidu titaničitého a jeho možné účinky v záporné aktivní hmotě. Sestavte experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žeber a podrobte je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání:	6.2.2012	***Termín odevzdání:***	31.5.2012

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

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

I přes značný pokrok v technologiích uchovávajících elektrickou energii je stále nejpoužívanější olověný akumulátor, který byl vynalezen více než před sto lety. Princip funkce je neustále stejný od svého počátku. V dnešní době je kladen důraz na zlepšení vlastností, jako je tepelný management, rychlost nabíjení a vybíjení, kapacita, životnost apod.… Právě na poslední zmíněnou vlastnost je zaměřena tato bakalářská práce. V práci je uvedena teorie olověných akumulátoru od historie přes chemické reakce, rozdělení podle technologií výroby a použití po konstrukce baterií. Následuje kapitola o titanu a oxidu titaničitém jako aditivum záporné aktivní hmoty, které je předmětem zkoumání.

KLÍČOVÁ SLOVA

Olověné akumulátory, olověný akumulátor řízený ventilem, životnost akumulátoru, VRLA, AGM, SLI, MF, konstrukce, formování, kapacita.

ABSTRACT

Despite, considerable advances in technologies for storing electrical energy, lead-acid batteries are still the most widely used these days even it was invented more than a century ago. The functionality remains the same since its invention. Today´s time puts certain pressure on improving some aspects of the functionality like, heat management, charging and discharging speed, capacity and durability etc..... This bachelor´s thesis is based on the last mentioned, Durability,. The work presents the theory of acid batteries with the history of chemical reaction, technological production processes and battery construction. It is followed by a chapter about titanium and titanium dioxide as an addition of negative active mass where all the aspects are being examined in this work.

KEYWORDS

Lead – acid batteries, valve – regulated lead – acid battery, battery life, VRLA, AGM, SLI, MF, construction, formation, capacity.

MLÝNEK, M. *Zkoumání vlivu oxidu titaničitého na životnost olověných akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 39 s. Vedoucí semestrální práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma *Zkoumání vlivu oxidu titaničitého na životnost olověných akumulátorů* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce 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 uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o 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.

V Brně dne ....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

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

V Brně dne ....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků vi

Seznam tabulek vii

Úvod 1

1 Olověné akumulátory 2

1.1 Princip funkce ... 3

1.1.1 Reakce v nenabitém stavu ... 3

1.1.2 Reakce při nabíjení akumulátoru ... 4

1.1.3 Reakce při vybíjení akumulátoru ... 4

1.2 Rozdělení podle použití ... 5

1.2.1 Akumulátory pro HEV ... 5

1.2.2 Trakční akumulátory ... 6

1.2.3 Startovací akumulátory (SLI) ... 7

1.2.4 Staniční akumulátory ... 7

1.2.5 Přístrojové akumulátory ... 7

1.3 Rozdělení podle technologie ... 7

1.3.1 VRLA ... 7

1.3.2 AGM akumulátory ... 8

1.3.3 Gelové akumulátory ... 8

2 Konstrukce Akumulátorů 9

2.1 Nádoby a víka ... 9

2.2 Elektrody ... 9

2.3 Separátory (oddělovače elektrod) ... 9

3 Titan 11

3.1 Výroba ... 12

3.2 Oxid titaničitý ... 12

3.2.1 Rutil ... 13

3.2.2 Anatas ... 13

3.2.3 Brookit ... 14

3.2.4 Výroba TiO_2 15

4 Experimentální část **16**

4.1 Výroba elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber 16

4.2 Příprava záporné aktivní hmoty a pastování 19

4.3 Měření vnitřních odporů 20

4.4 Měření napětí pro výpočet vnitřního odporu 22

4.5 Měřící pracoviště 23

5 Vyhodnocení vlastního měření **25**

5.1 Formování elektrod 25

5.2 Doformovávací cykly 27

5.3 ESEM snímky 32

6 Závěr **35**

Seznam zkratek, symbolů a veličin **36**

Zkratky a symboly 36

Veličiny 37

Použitá literatura **38**

Seznam příloh **39**

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1: Reakce olověných elektrod v elektrolytu 3
Obr. 1.2: Reakce v akumulátoru při nabíjení 4
Obr. 1.3: Reakce v akumulátoru při vybíjení 5
Obr. 1.4: Režim částečného nabití akumulátoru (převzato [4]) 6
Obr. 2.1: Složení olověného akumulátoru [7] 10
Obr. 3.1: Tetragonální struktura a rutil v hnědočerné barvě (převzato [10]) 13
Obr. 3.2: Krystal anatasu (převzato [11]) 14
Obr. 3.3: Plochý krystal Brookitu (převzato [12]) 14
Obr. 4.1: Forma pro výrobu elektrody 16
Obr. 4.2: a) Uložené olověné pásy ve formě, b) Olověné pásy zalité epoxidem 17
Obr. 4.3: Schéma pro napájení drátků na žebra 17
Obr. 4.4: a) Konečný tvar elektrody ve formě b) Konečný tvar elektrody po začištění 18
Obr. 4.5: Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru (převzato z [15]) 21
Obr. 4.6: Elektroda s pomocným označením k měření 22
Obr. 4.7: Uložení hermeticky uzavřených nádob 24
Obr. 4.8: Měřící ústředna 24
Obr. 5.1: Formace elektrod s různou koncentrací příměsí 25
Obr. 5.2: Závislost maximálního dosaženého napětí na koncentracích příměsí 26
Obr. 5.3: Závislost nabíjecího času na množství příměsi k dosažení napětí 2,6V 27
Obr. 5.4: Srovnání dodaného náboje u 2. a 16. doformovávacího cyklu 28
Obr. 5.5: Závislost napětí na dodaném náboji u 2. doformovávacího cyklu 29
Obr. 5.6: Závislost napětí na dodaném náboji u 16. doformovávacího cyklu 29
Obr. 5.7: Závislost proudu na dodaném náboji ve 2. doformovávacím cyklu 30
Obr. 5.8: Závislost proudu na dodaném náboji při 16. doformovávacím cyklu 30
Obr. 5.9: Průběhy kapacit elektrod 31
Obr. 5.10: ESEM snímek záporné aktivní hmoty s příměsí 0,15 % TiO_2 32
Obr. 5.11: ESEM snímek záporné aktivní hmoty s příměsí 0,78 % TiO_2 33
Obr. 5.12: ESEM snímek záporné aktivní hmoty s příměsí 5,15 % TiO_2 34
Obr. 5.13: Snímek oxidu titaničitého TiO_2 34

SEZNAM TABULEK

Tab. 3.1: Vybrané vlastnosti titanu 11
Tab. 4.1: Jednotlivé složky záporné aktivní hmoty 19
Tab. 4.2: Složení expandéru 19
Tab. 4.3: Složení induliny 20
Tab. 4.4: Rozdělení příměsi 20
Tab. 4.5: Měření odporů přívodního kabelu 23
Tab. 5.1: Dodaný náboj při 2 a 16 doformovávacím cyklu pro jednotlivé příměsi při dosažení 2,45 V 28

ÚVOD

Olověné akumulátory jsou nejstarší úložiště elektrické energie. Přesto, že byly vynalezeny před více, než 150 lety se těší stále velké oblibě a využití. Největší uplatnění nalezly v automobilech díky řadě výhod. Největší výhodou je velmi nízký vnitřní odpor, řádově asi 0,001 Ω. Díky takto nízkému odporu je akumulátor schopen dodávat okamžité vysoké proudy. V automobilech jsou tyto proudy potřebné pro startování. Mezi další výhody patří i příznivá cena, účinnost, spolehlivost, výkon. Zpravidla se používá jeden akumulátor v normálních vozidlech, více baterií se využívá v hybridních elektrických vozidlech.

Olověné akumulátory se využívají v elektrickém nebo hybridním pohonu, protože jejich provoz omezuje vypouštění výfukových plynu do ovzduší. Také jejich provoz je úspornější z hlediska pohonných hmot. Hybridní vozidla v sobě kombinuji spalovací motor s elektromotorem a generátor, který nabíjí akumulátor během různých režimů jízdy jako je například brzdění. Tuto nashromážděnou elektrickou energii potom využívá k akceleraci vozidla a jeho pojezdech na kratší vzdálenosti. Následně klesá spotřeba pohonných hmot. Nejen ochrana ovzduší je důvod proč se začali využívat hybridní pohony ale i úspora fosilních paliv jako je ropa. Je totiž zařazena mezi neobnovitelné přírodní zdroje energie.

Hlavní náplní bakalářské práce je zkoumaní životnosti záporných elektrod, respektive záporné aktivní hmoty, do které budeme přidávat procentuálně rozlišené příměsi oxidu titaničitého (TiO_2). Největším problémem vedoucí k ukončení životnosti olověných akumulátorů je nevratná sulfatace. Díky tomuto nežádoucímu jevu vznikají v aktivní struktuře záporné elektrody velké krystaly síranu olovnatého. Takto vzniklé krystaly zaplňují póry v aktivní hmotě a zabraňují chemickým reakcím a tím i opětovnému nabití akumulátoru.

Předchozí výzkumy potvrdily, že přidání aditiv do aktivní hmoty elektrod pozitivně ovlivnily vlastnosti akumulátorů. Přidaná aditiva zřejmě zabraňují ve zvětšování krystalů síranu olovnatého a tím i zaplňování pórů aktivní hmoty.

Cílem výzkumu je vyhodnocení množství přidávaného aditiva. Kolika procentní příměs je nejlepší pro zkoumané procesy, jako je formování a doformovávání elektrod a s nimi spojené průběhy kapacit.

1 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Akumulátory můžeme popsat jako zdroje k uchování elektrické energie, ve kterých probíhají elektrochemické reakce. Aby byl akumulátor schopen provozu, musí obsahovat alespoň jeden článek o jmenovitém napětí 2V, který se skládá ze tří částí. Za první část je považována záporná elektroda, za druhou kladná elektroda a jako poslední je prostředí, tedy elektrolyt.

Jako první objevitel na poli elektrochemie se zapsal do historie Alessandro Volta, který kolem roku 1800 sestavil první primární článek nazvaný Voltův sloup. Za primární článek je považován takový zdroj energie, který prodělá jen jedno vybití a následně už nejde nabít. V roce 1856 dosáhl francouzský vynálezce Gaston Planté prvního objevu sekundárního článku. Objev spočíval v soustavě dvou desek z olova, mezi které bylo vloženo plátno. Celá soustava byla ponořena v kyselině sírové. Sekundární článek oproti primárnímu lze opětovným nabitím obnovit, takže jeho využití je mnohem praktičtější. K dalšímu posunu vpřed v oblasti akumulátorů došlo v roce 1899 kdy švédský vynálezce Waldemar Jungner dostal patent na svůj alkalický Nikl – Kadmiový akumulátor (Ni – Cd) a v roce 1901 Thomas Alva Edison patentoval Nikl – Železný akumulátor (Ni – Fe). [1] [2]

Přesto že olověné akumulátory jsou objeveny přes 150 let, jsou stále nejpoužívanější, protože mají několik podstatných výhod, které jsou:

- Cena
- Okamžitá dodávka vysokých proudů
- Nízký vnitřní odpor
- Velká kapacita
- Velká energetická účinnost (až 85%)
- Recyklovatelnost
- Výkon
- Spolehlivost
- Snadná dosažitelnost olova

I přes značné výhody musíme vzít v potaz i některé nevýhody, i když je jich podstatně méně než výhod:

- Velká váha
- Omezená životnost

1.1 Princip funkce

Olověné akumulátory jsou zdroje elektrické energie, které se skládají z elektrod, elektrolytu a separátoru. Kladná elektroda je tvořena oxidem olovičitým a záporná elektroda je olověná. Elektrolyt, ve kterém jsou ponořeny elektrody, se skládá z kyseliny sírové (H_2SO_4) a destilované vody. Reakce probíhající na elektrodách jsou rozdílné. Záleží na tom, jestli probíhá nabíjení nebo vybíjení. Celý princip funkce akumulátoru je založen na elektrolytické disociaci (1. a 2. stupeň). Tento jev se dá popsat jako narušování vazeb atomů v molekulách kyseliny sírové, které působí na molekuly vody. [1] [2]

1.1.1 Reakce v nenabitém stavu

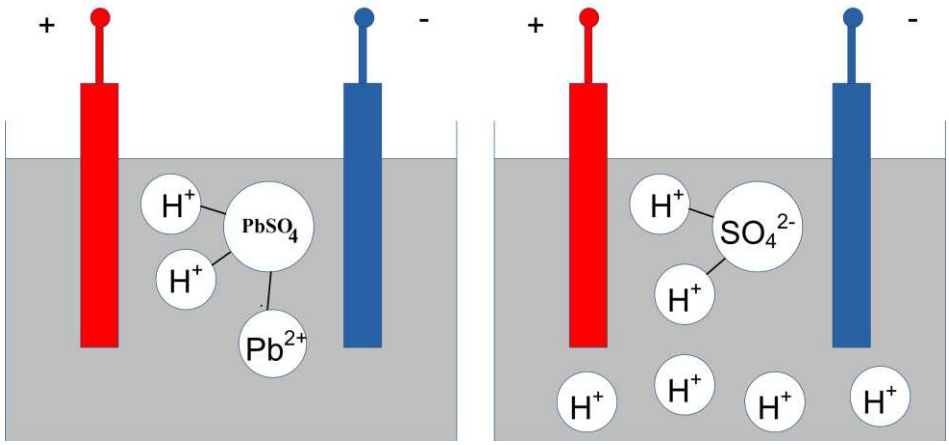
V nenabitém článku se odehrávají tyto reakce:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \tag{1}$$

$$H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{-2} \tag{2}$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \tag{3}$$

Z vodného roztoku se díky reakci při disociaci odděluje kationt vodíku H^+ a hydroxylový aniont OH^- (viz rovnice 1.). Následně se z kyseliny oddělují dva kationy vodíku $2H^+$ a síran SO_4^{-2} (viz rovnice 2.). Tyto kladné a záporné ionty se dále podílejí na vybíjecích a nabíjecích cyklech. Z elektrod uvolňují kationty olova Pb^{2+}, které se spojují se síranem SO_4^{-2} a vzniká síran olovnatý $PbSO_4$ (viz rovnice 3.)[1] [2]



Obr. 1.1: Reakce olověných elektrod v elektrolytu

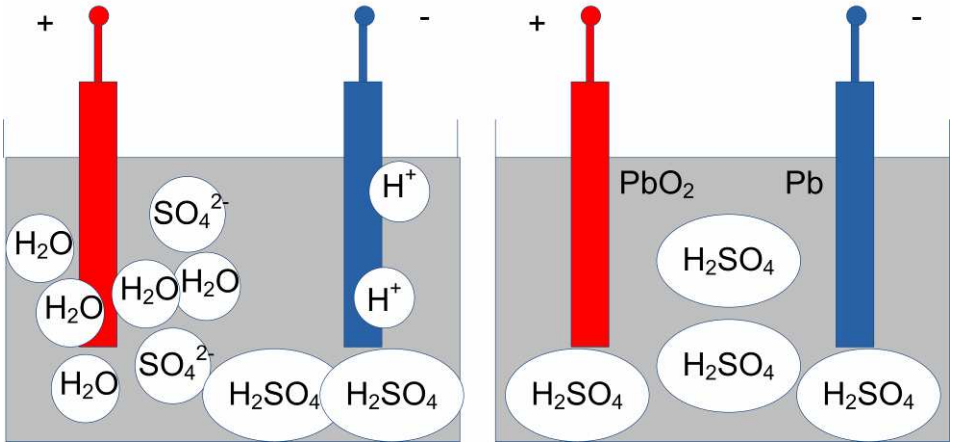
Na obrázku 1.1 vidíme reakce, které vznikají při ponoření elektrod do elektrolytu kyseliny sírové. Díky reakcím vznikne na elektrodách tenká vrstva síranu olovnatého $PbSO_4$. [1] [2]

1.1.2 Reakce při nabíjení akumulátoru

Pokud spojíme dvě rovnice reakcí na kladné a záporné elektrodě, získáme celkovou chemickou reakci při nabíjení:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \tag{4}$$

Po připojení elektrického zdroje začíná elektrolyt v akumulátoru houstnout, protože vznikají nové molekuly kyseliny sírové (viz rovnice 4.). Na kladné elektrodě díky oxidaci ztrácí síran olovnatý $PbSO_4$ elektrony a vzniká oxid olovičitý PbO_2, který se projevuje jako červenohnědá vrstva. Na záporné elektrodě přibírá síran olovnatý dva elektrony, což se projevuje houbovitou vrstvou olova tmavošedé barvy. Celý tento postup je znázorněn na obrázku (viz Obr. 1.2) [1] [2]



Obr. 1.2: Reakce v akumulátoru při nabíjení

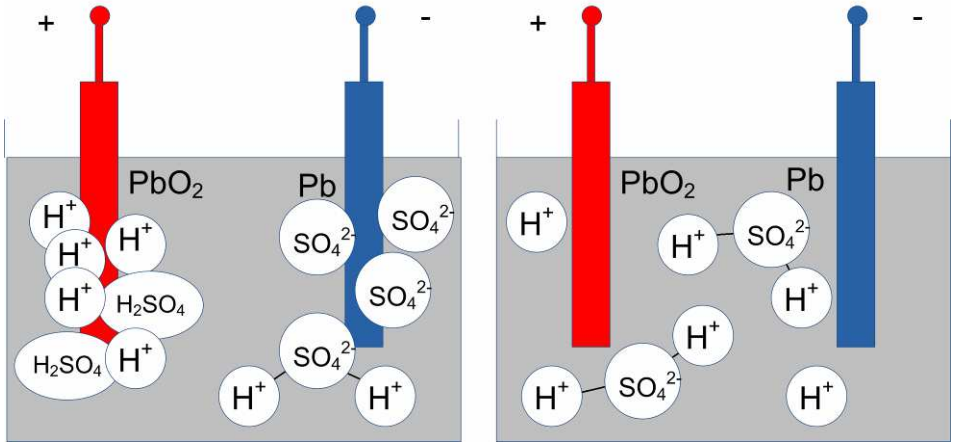
1.1.3 Reakce při vybíjení akumulátoru

Celkový zápis reakcí při vybíjení:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \tag{5}$$

Vybíjecí proces je naprosto opačný než nabíjecí. Na kladné elektrodě vzniká síran olovnatý$PbSO_4$. Oxid olovičitý se při reakci s molekulami vody a účinkem dvou dodaných elektronů redukuje na dvouvalentní iont olova. Takto vzniklý iont se díky

reakci se síranový anionem SO_4^{2-} přemění síran olovnatý $PbSO_4$. Na záporné elektrodě se z olova vzniklého při nabíjecím procesu uvolní dva elektrony a vznikne dvouvalentní olovo, které reaguje se síranovým anionem SO_4^{2-} a vzniká původní síran olovnatý $PbSO_4$.[1] [2]



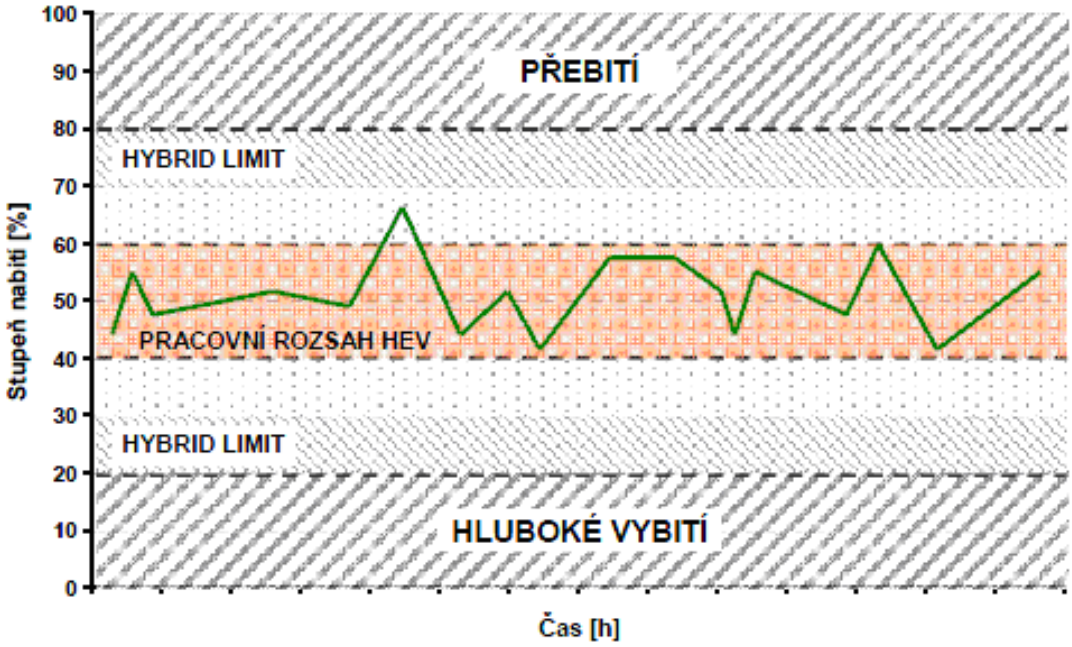
Obr. 1.3: Reakce v akumulátoru při vybíjení

1.2 Rozdělení podle použití

1.2.1 Akumulátory pro HEV

Pracují v režimu, který využívají baterie používané v HEV a můžeme se s ním setkat pod zkratkou PSoC (Partitial State of charge). Z názvu je již patrné, že akumulátor pracuje nejefektivněji, pouze pokud je nabit jenom z části (50%) a nikoli naplno (100%). Využívá tyto čtyři stavy: [3]

- Nabíjení
- Stání
- Vybíjení
- Stání



Obr. 1.4: Režim částečného nabití akumulátoru (převzato [4])

Je tedy patrné, že akumulátor pracuje ještě uspokojivě v pásmu od 30% do 70%. Hranice tohoto pásma jsou ovšem mezní. Největší efektivitu, tedy nejspolehlivější přísun energie, přináší baterie, pokud je nabita od 40% do 60% své maximální kapacity. Baterii je proto nutné udržovat v tomto pracovním rozsahu. Pokud nastane stav, že se baterie dostane pod 30% své kapacity, dostává se do hluboce vybitého stavu. Začíná se projevovat sulfatace, která nevratně poškozuje elektrody. Akumulátor již není schopen zásobovat vozidlo dostatečně velkou energií pro jeho optimální funkčnost. Naopak při stavu, který přesahuje 70% je baterie velmi nabita a nestíhá přijímat velké množství proudu, který ji nabíjí (viz Obr. 1.4). Při překročení tohoto hybridnímu limitu se opět projevují nevratné poškozující změny, tentokrát díky elektrolýze. Zcela vybitou baterii není možné nechávat dlouhodobě vybitou, protože hrozí její zničení (snížení kapacity), které je způsobeno jevem zvaným sulfatace. [3] [4]

1.2.2 Trakční akumulátory

Trakční baterie se využívá za jediným účelem. A to aby zajišťovala pohon dopravních prostředků, u kterých by spalovací motor neměl efektivní využití. Můžeme je tedy vidět například v invalidních, vysokozdvižných nebo golfových vozících. Jejich konstrukce zajišťuje dlouhou životnost. Podle velikosti je dělíme na akumulátory pro velkou trakci a malou trakci. Velké trakční akumulátory existují s kapacitami od 120 do 1500 Ah a jsou dodávány v plastových nebo kovových nádobách. Nejčastěji se při konstrukci používají trubkové elektrody. Malé trakční akumulátory s kapacitami od 12 Ah do 180 Ah. Jsou k dostání v bateriových nádobách s napětím 6 nebo 12 V. Při konstruování

se užívají zesílené mřížkové elektrody. U obou typů těchto akumulátorů se využívají různé pomůcky, jako například indikátor hladiny elektrolytu, zátky na aerosol, celkové doplňování vody.

1.2.3 Startovací akumulátory (SLI)

Z anglického Starting Lightning Ingnition. Princip startovacích akumulátorů spočívá v setrvávání ve stále nabitém stavu pro nastartování spalovacího motoru a pro dodávání energie všem elektrickým zařízením. Pro nastartování je potřeba krátkodobě vyvinout vysoký nabíjecí proud, což je zajištěno větším počtem olověných desek. Pokud se stane, že se baterie částečně vybije, je energie doplněna pomocí alternátoru.

1.2.4 Staniční akumulátory

Musí splňovat kritéria pro vysokou spolehlivost a dlouhou životnost, protože jsou využívány jako záložní zdroje energie. Jsou trvale dobíjeny ze sítě. Nacházejí uplatnění v mnoha oblastech, proto se vyrábějí se v různých velikostech. Můžeme se s nimi setkat v alarmech, protipožárních systémech, poplašných sirénách, nouzových osvětleních, solárních panelech, ale i v záložních zdrojích v tepelných a jaderných elektrárnách atd…

1.2.5 Přístrojové akumulátory

Mají nižší kapacitu, protože slouží k napájení především menších přenosných přístrojů, jako jsou přenosná radia, kalkulačky, hodinky apod…[3] [4][5]

1.3 Rozdělení podle technologie

1.3.1 VRLA

VRLA z anglického Valve Regulated Lead Acid znamená, že se jedná o olověné akumulátory s regulačním ventilem. Ventil zde představuje gumovou čepičku, která při nahromadění většího množství plynu v baterii uvolňuje plyn do ovzduší. Baterie nepotřebuje žádnou údržbu, a proto patří do kategorie bezúdržbové, můžeme se také setkat se anglickým označením Maintenance Free, nebo zkratkou MF.

Olověné akumulátory prodělaly několik významných změn, díky kterým je možné pracovat s baterií v jakékoli poloze. Toto je možné díky tomu, že elektrody již nejsou ponořeny v elektrolytu. Elektrolyt je zde zastoupen ve formě gelu, anebo je nasáknutý ve skelných mikrovláknech separátoru (AGM). Další změna je konstrukce elektrod. Nejsou pouze olověné, ale k olovu je přidán vápník a cín, které zajišťují větší pevnost a lépe zamezují vzniku koroze elektrod. Baterie je schopná pracovat díky tzv. vnitřnímu kyslíkovému cyklu. Můžeme se setkat také s pojmem kyslíkově rekombinační cyklus. Kyslík se vytváří během reakcí na kladné elektrodě při jejím nabíjení a následném přebíjení (viz rovnice 6.). Voda se při této reakci štěpí na vodíkové ionty a plynný kyslík. [6]

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2e^- \quad (6)$$

Kyslík se dostává přes separátor na zápornou elektrodu, kde se díky rekombinaci mění na vodu a přebytečné teplo (viz rovnice 7.). Reakcí olova s kyselinou sírovou vzniká síran olovnatý.[4]

$$Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + teplo \quad (7)$$

Vznik vodíku na záporné elektrodě (viz rovnice 8).

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (8)$$

Vznik koroze na mřížce (viz rovnice 9.). Olovo se oxiduje na oxid olovičitý.

$$Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (9)$$

1.3.2 AGM akumulátory

Z anglického Absorbed Glass Mat je patrné, že se jedná o akumulátory, které využívají separátorů ze skelných vláken obohacených o Bór pro nasáknutí elektrolytu. Separátor je umístěn mezi elektrodami tak, že se neustále dotýkají elektrody se separátorem. Elektrolyt je napuštěn v separátoru v takovém poměru, aby byl zajištěn průchod kyslíku k záporné elektrodě. AGM akumulátory patři mezi jedny z nejbezpečnějších, protože nemůže dojít k vylití elektrolytu a mohou spolehlivě pracovat, i když jsou poškozeny. Další výhody, které mají AGM akumulátory: [3][4][5]

- Snadná výroba
- Dodávka vysokých proudů
- Snadné nabíjení
- Výborná iontová vodivost
- Malé mezielektrodové zkraty
- Snížené drolení aktivní hmoty

Mezi nevýhody mohou být zařazeny tyto vlastnosti:

- Malý počet vybíjecích cyklů
- Nelze je skladovat vybité

1.3.3 Gelové akumulátory

Elektrolyt je ve formě gelu nebo rosolu, díky oxidu křemičitému SiO_2, který je zde jako gelatizační činidlo. Oproti jiným akumulátorům mají značné výhody jako je schopnost hlubokého vybití a návrat do úplného nabití a snížená schopnost korodovat.[3] [4][5]

2 KONSTRUKCE AKUMULÁTORŮ

Olověné akumulátory se skládají z nádoby, víka, elektrod, separátoru, různých ventilů, připojovacích svorek a indikátorů. Nejsou mezi nimi velké rozdíly, pokud srovnáváme například automobilové s motocyklovými. [5]

2.1 Nádoby a víka

Protože je akumulátor zaplněn kyselinou sýrovou, musí být nádoby i víka vyrobeny s odolných materiálů. Podle velikosti kapacit jsou nádoby vyráběny v různém provedení. Pro baterie s nižší kapacitou jsou vyráběny se třemi nebo šesti články. Akumulátory s větší kapacitou mají pouze jednočlánkovou konstrukci nádoby. Každá nádoba je rozdělena na několik funkčních částí. Dříve bývala u dna kalová část, pro uložení odpadu z reakcí během činnosti baterie. Následuje část pro elektrody a separátory. Nad nimi je plnící prostor pro elektrolyt. V nejvyšší části je prostor pro vzniklé plyny. K výrobě se využívají především plasty, jako je PP (polypropylen).

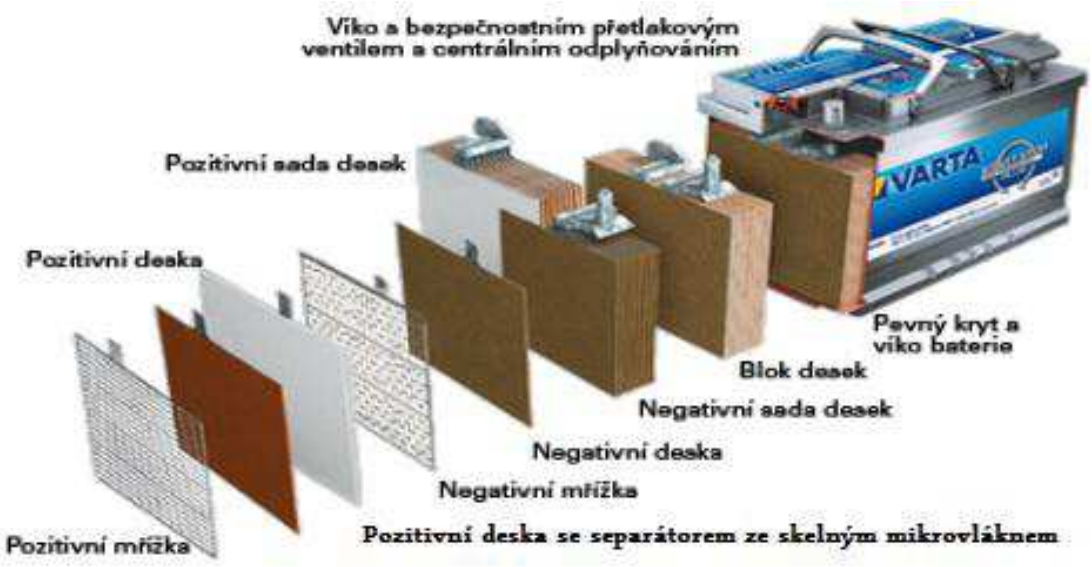
Víka slouží k zabránění úniku plynů z baterie do ovzduší. Jsou připevňovány k nádobám tavením nebo lepením. Ve víku jsou otvory pro připojovací svorky a prostor pro přetlakový ventil. [5]

2.2 Elektrody

Uvnitř baterie se nachází kladné a záporné elektrody zapojené do sériově spojených článků. Elektrody jsou tvořeny zpevněnou olověnou mřížkou. Mřížka je legována vápníkem a cínem právě kvůli zvýšené odolnosti. Na mřížky elektrod se napastovává aktivní hmota. Kladná elektroda se vkládá mezi dvě záporné elektrody a separátory. Kromě mřížkové formy elektrod se vyskytují i jiné, ovšem méně časté: spirálové, trubkové, tyčové a diskové. [5]

2.3 Separátory (oddělovače elektrod)

Z názvu je patrné, že separátory se používají k oddělování kladné a záporné elektrody v článcích. Separátor musí klást průchodu elektrolytu minimální odpor. Plošné separátory se vyrábí o větší ploše než elektrody pro případ, že by došlo k posunutí a následnému dotyku elektrod, tedy zkratu. Existují také separátory ve formě obálek, do kterých se vkládá kladná elektroda. K výrobě se využívá několik materiálů. Dlouhá celulózová vlákna, která jsou napuštěna fenolformaldehydovou pryskyřicí s póry o velikostech 20 – 30 μm. Z PVC nebo PE se vyrábí mikroporézní separátory s velikostí pórů 5 – 0,3 μm. Dalším materiálem pro výrobu jsou skelná vlákna, která se kombinují s mikroporézními separátory. [5]



Obr. 2.1: Složení olověného akumulátoru [7]

3 TITAN

Je chemický prvek, který byl objeven v roce 1791 britským chemikem a mineralogem Wiliamem Gregorem. V roce 1796 Martin Klaproth lékárník z Berlína izoloval oxid titanu. Jako pomůcka pro pojmenování tohoto prvku mu posloužila řecká mytologie. Titáni nenáviděli svého otce, který je držel v zajetí v zemské kůře, stejně jako ruda, ze které se získává titan je obsažen v zemské kůře.

V periodické tabulce se nachází na osmdesátém prvním místě. Podle teplot se může vyskytovat ve dvou strukturách. Jedná se o hexagonální nebo kubickou. Teplota přechodu z hexagonální na kubickou strukturu je přibližně 882,5 °C. Obě struktury jsou plošně centrované. Titan v hexagonální struktuře je lépe svařitelný a v kubické má vyšší hustotu, lepší tepelné zpracování a lepší krátkodobou pevnost. Titan je lesklý kov, který je lehký a tvrdý. Velmi dobře vede teplo a elektřinu. Je chemicky stálý, takže je použitelný v mnoha odvětvích chemického a petrochemického průmyslu. Je odolný proti korozi, a proto ho můžeme najít ve slitinách využívaných v agresivních prostředích. Díky své nízké hustotě, vysoké pevnosti a houževnatosti zajišťují slitiny s titanem úsporu hmotnosti v kosmických konstrukcích a ostatních vysoko výkonových aplikacích. Podle koncentrace titanu ve slitinách mohou být užívány v nádržích, tepelných výměnících, reaktorech, odsolovacích strojích, plynových turbínách, leteckých konstrukcích, vrtácích, ponorkách, medicínských náhradách. Nepodléhá vlivům plynů, kyselin a hydroxidů, díky schopnosti pasivace. Lehce reaguje s koncentrovanými kyselinami (kyselina chlorovodíková HCL a kyselina fluorovodíková HF). Čistý titan je jedovatý.[8] [9]

Tab. 3.1: Vybrané vlastnosti titanu

Popis	Hodnota
Atomové číslo [-]	22
Atomová hmotnost [-]	47,9
Barva [-]	šedá
Hustota [g/cm^3]	4,51
Bod tání [°C]	1668
Specifická hmotnost [-]	4,5
Tvrdost [HRB]	70 - 74
Pevnost v tahu [MPa]	240
Elektronegativita [Pauling]	1,5
Teplota varu [°C]	3260

Obvykle se získává z ilmenitu $FeTiO_3$(oxid železnato - titaničitý), což je minerál černé barvy, který je lehce magnetický, nerozpustitelný v kyselinách. V jeho chemickém složení se podíly železa, titanu a kyslíku pohybují kolem 30%.

Dalším způsobem jej můžeme získat z jeho minerálu nazvaného leukoxen, který vzniká rozkladem ilmenitu na oxid titaničitý TiO_2. Ilmenit nese pojmenování podle místa, kde se nachází. Jsou to hory Ilmeň v Rusku. Mezi další produkující ilmenit a titanovou strusku z ilmenitu patří Austrálie, Kanada, Norsko, Jihoafrická republika a Spojené státy americké. [8] [9]

3.1 Výroba

Krollovou metodou za pomoci chloridu titaničitého $TiCl_4$. Tento postup není ovšem zcela jednoduchý. Chlorid, jako bezbarvá plynná látka se v přírodě již moc nevyskytuje. Proto ji k získání titanu musíme nejprve vyrobit. Získává se kombinováním uhlíku s rutilem v proudu chloru v elektrické peci. Tímto procesem vzniklý chlorid se jako plyn odvádí z pece. Následně je potřeba ho zbavit nečistot, k čemuž nám poslouží proces rafinace. V tomto procesu dochází k oxidaci uhlíku na oxid uhelnatý a ke vzniku chloridu titaničitého (viz rovnice 10.).

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow TiCl_4 + 2CO \tag{10}$$

V další rovnici můžeme vidět Krollův proces se získaným chloridem, který je obohacený o hořčík. Díky separaci dostaneme čistý titan a vznikne chlorid hořečnatý $MgCl_2$. Chlorid titaničitý se redukuje čistým hořčíkem na kovový titan.

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2 \tag{11}$$

Dalším způsobem, jak lze získat titan, je použít oxid titaničitý TiO_2 a nechat ho reagovat s hydridem vápenatým CaH_2. Oxid titaničitý se působením hydridu vápenatého redukuje na kovový titan (viz rovnice 12.).[8] [9]

$$TiO_2 + CaH_2 \rightarrow Ti + CaO + H_2 \tag{12}$$

3.2 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý TiO_2 je hlavní surovinou k získání samotného titanu. Je obsažen téměř ve všech nerostech, avšak k jeho výrobě se nejvíce používá výše zmíněný ilmenit nebo minerály rutil, anatas a brookit. Je velmi snadno rozpustný v kyselinách. Pomalu se rozpouští i v kyselině sírové, která musí být koncentrovaná a zahřátá. Reakcí oxidu titaničitého s kyselinou vzniká titaničitan a voda (viz rovnice 13.). V zásadách oxid titaničitý reaguje s oxidem vápenatým za vzniku titaničitanu vápenatého (viz rovnice 14.). Ve vodě však nelze rozpustit.

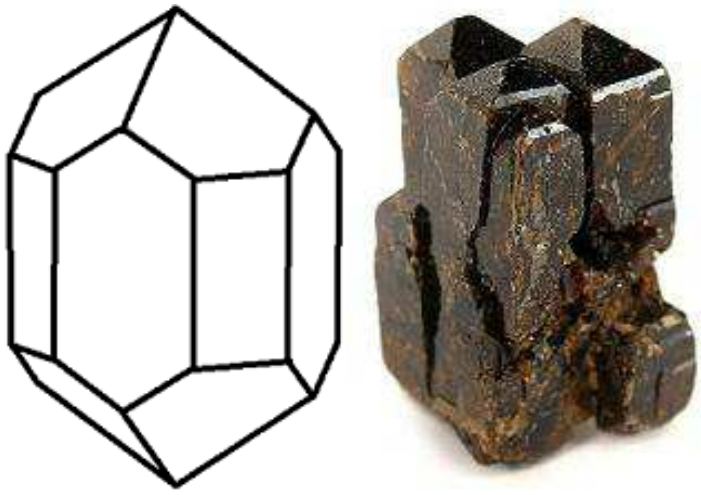
$$TiO_2 + 2H^+ \rightarrow TiO^{2+} + H_2O \tag{13}$$

$$TiO_2 + CaO \rightarrow CaTiO_3 \tag{14}$$

Může být také nazýván jako titanová běloba, potravinářské barvivo E171 nebo bílý pigment 6. Díky své bílé barvě a vlastnostem je používán v široké škále různých odvětví. Je používán jako bílý pigment v tabletách, mléce, zubních pastách, v potravinách, papíru, kosmetice, lécích. Vzhledem k vysokému indexu lomu dokáže odrážet UV paprsky, má velký jas a barevnou stálost a proto se používá v optice, v opalovacích krémech, v autosklech a ve slunečních brýlích.

3.2.1 Rutil

Z pohledu oxidu titaničitého je to minerál s největším jeho procentuálním obsahem. Jedná se vlastně o samotný oxid s příměsí nečistot. Rutil vzniká za vysokých teplo a tlaků v magmatických nebo metamorfovaných horninách ale může se nacházet v usazeninách řek. Jeho struktura je tetragonální (viz Obr. 3.1.). Vyskytuje se v několika barvách, jako jsou žlutá, hnědá, červená až do černa. Je dokonale štěpný a jeho lesk na štěpných ploškách má šedou až diamantovou barvu. Vytváří krystaly, které jsou srostlé z několika části. Jeho naleziště jsou téměř po celém světě od Kanady přes Floridu, Českou republiku, Kamerun, Ázerbájdžán až po Rusko.



Obr. 3.1: Tetragonální struktura a rutil v hnědočerné barvě (převzato [10])

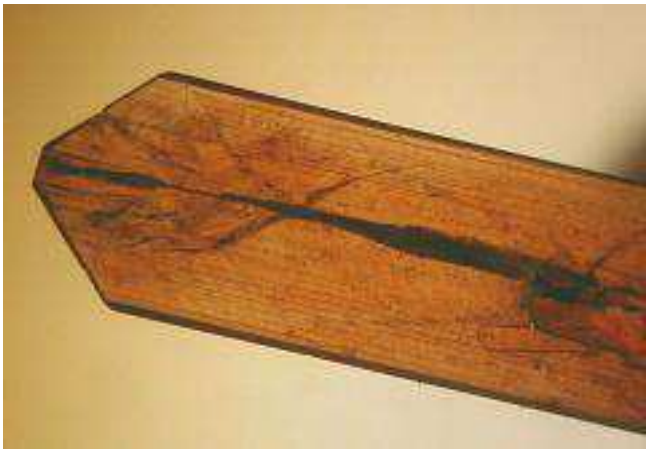
3.2.2 Anatas

Další čtverečný nerost, který se vyznačuje více protaženými krystaly než ostatní minerály. Je křehký s dokonalou štěpností. Nelze jej rozpustit v kyselinách. Podobně jako rutil můžeme i anatas najít v magmatických a metamorfovaných horninách. Je odolný proti zvětrávání. Jeho barvy jsou žlutá, hnědá, modrá v ojedinělých případech může být i bez barvy (viz Obr. 3.2). Ve složení převažuje titan s kyslíkem a jsou zde malé příměsi železa a cínu. Z textu je patrné že anatas a rutil mají velmi podobné vlastnosti a proto při zvýšené teplotě asi 915°C se anatas změní na rutil. Jeho výskyt je opět po celém světě, ovšem je velmi vzácný.

Obr. 3.2: Krystal anatasu (převzato [11])

3.2.3 Brookit

Brookit je kosočtverečný minerál pojmenovaný mineralogem Henry Jamesem Brookem. Má křehkou a plochou kosočtverečnou strukturu s nedokonalou štěpností (viz Obr. 3.3.). Nelze jej rozpustit ani roztavit. Barevně se vyskytuje jako žlutohnědý, hnědočerný až červený krystal. V jeho chemickém složení opět převládá titan s kyslíkem s příměsi železa, niobu a tantalu. Největší výskyt má brookit v žilách alpského typu. Vzácně potom v metamorfovaných a magnetických horninách.



Obr. 3.3: Plochý krystal Brookitu (převzato [12])

3.2.4 Výroba TiO_2

Pro výrobu oxidu titaničitého se využívá značné množství ilmenitu. Při reakci oxidu železnato – titaničitého s kyselinou sírovou vzniká oxid titaničitý, síran železnatý (zelená skalice) a voda (viz rovnice 15.).

$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + TiO_2 + H_2O \tag{15}$$

Získat jej lze také dvěma způsoby, sulfátovým nebo chloridovým.

V rovnici 16 je znázorněn sulfátový postup, kdy reaguje oxid síranu titaničitého s vodou a vzniká oxid titaničitý s kyselinou sírovou.

$$TiOSO_4 + H_2O \rightarrow TiO_2 + H_2SO_4 \tag{16}$$

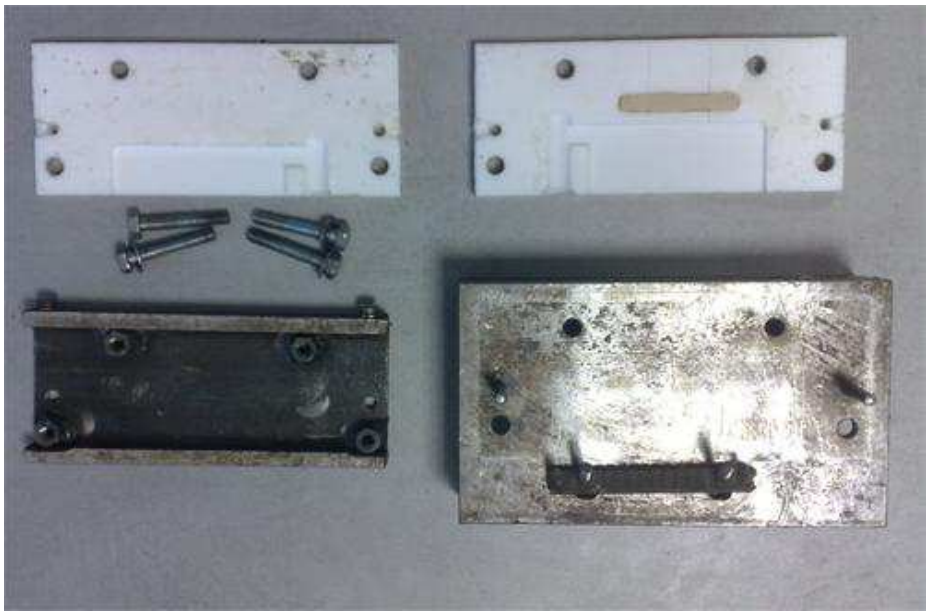
V následující rovnici 17. je popsán chloridový postup, kde reaguje chlorid titaničitý s vodou a vzniká oxid titaničitý a kyselina chlorovodíková. [13]

$$TiCl_4 + H_2O \rightarrow TiO_2.nH_2O + 4HCl \tag{17}$$

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Výroba elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber

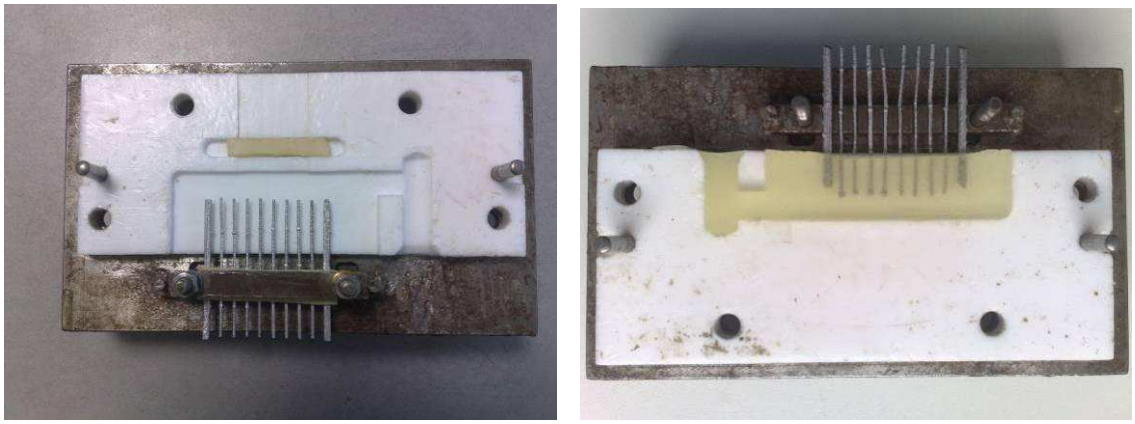
Elektroda se skládá z olověných pásů, které jsou zalité v epoxidové pryskyřici EPOXY 1200 obohacené tvrdidlem P11, a je na ně napájen přívodní kabel. Celá elektroda se vytváří ve formě (viz Obr. 4.1).



Obr. 4.1: Forma pro výrobu elektrody

Výroba elektrody, na které se bude následně testovat vliv oxidu titaničitého, se skládá z několika etap. Celý proces trvá přibližně 2 dny. Na začátku je potřeba odstranit z obou stran přívodního kabelu asi 10 cm ochranné izolace. Přívodní kabel obsahuje 24 barevně odlišených měděných drátů, které je nutné rozdělit do čtyř skupin, také barevně rozlišených po čtyřech drátcích. První a osmnáctý drátek je samostatný a tři drátky ze svazku se nepoužívají.

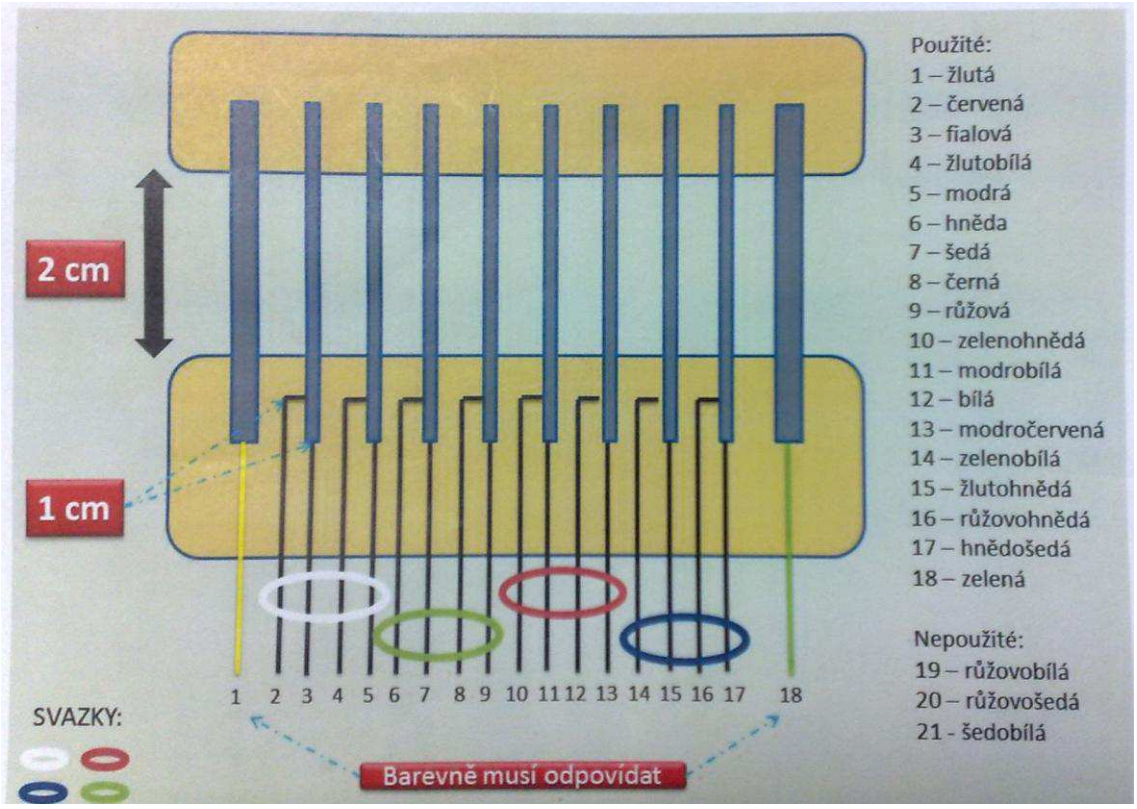
Dále je potřeba nastříhat z olověné mřížky deset pásů, které budou zastupovat žebra akumulátoru. Z deseti pásů jsou dva širší a budou na krajích soustavy žeber jako nosný prvek a také jako proudový kontakt. Všechny pásy jsou dlouhé asi pět cm. Nastříhané pásy jsou následně rozloženy rovnoběžně vedle sebe do formy tak, aby byly v polovině překrývány držákem formy (viz Obr. 4.2 a.). Takto připravené pásy jsou připraveny k zalití epoxidovou pryskyřicí s tvrdidlem smíchané v poměru 6,5 g epoxidu k 4,1 g tvrdidla. Takto připravená první polovina elektrody se musí nechat zatvrdnout na 24 hodin, po té je možné formu otevřít a polotovar vyjmout (viz Obr. 4.2 b).



Obr. 4.2: a) Uložené olověné pásy ve formě, b) Olověné pásy zalité epoxidem

Vyjmutou první část elektrody je potřeba začistit pilkou tak, aby měla jednotný tvar a bylo s ní možno dále pracovat.

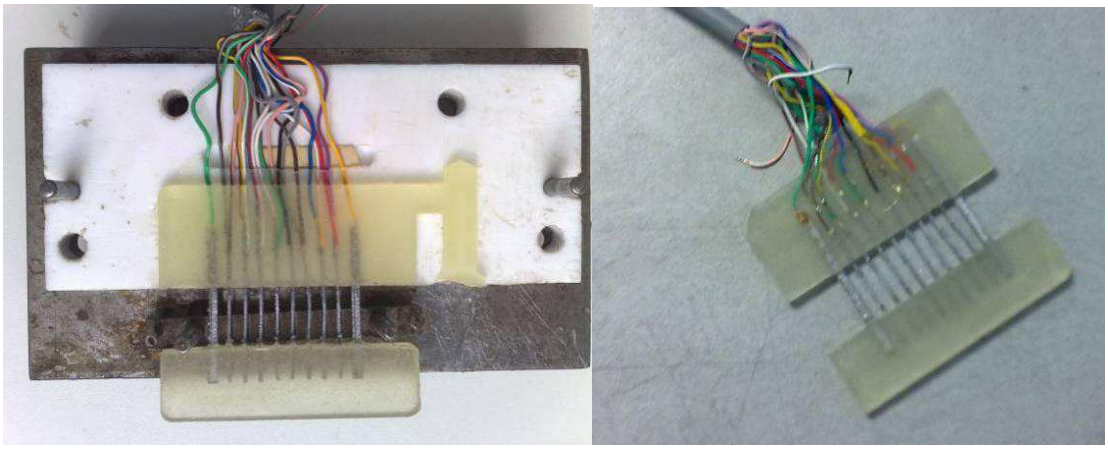
Další postup tvorby elektrody je napájení přívodního kabelu na olověné pásy, které jsou zalité z jedné strany. Odizolované barevné drátky se zbaví poslední izolace, tak aby byly vidět měděné drátky asi z jednoho centimetru. Obnažené drátky je lépe pocínovat aby bylo snazší je napájet na olověné pásy. Následně se drátky napájí na pásy podle schématu (Obr. 4.3).



Obr. 4.3: Schéma pro napájení drátků na žebra

Musíme dbát velké opatrnosti, aby se nepřetavily olověné pásy dotykem pájecího hrotu pájedla. Dále je nutné dávat pozor na to, aby bylo dodrženo barevné pořadí drátků a mezera mezi dvěma drátky na jednom pásu, která by měla mít velikost přibližně 1 cm.

Takto připravený polotovar je vložen zpět do formy, kde dojde k zalití strany, na které jsou napájeny drátky přívodního kabelu. Před zalitím je potřeba ověřit několik důležitých aspektů. Proměřit vzdálenost mezi epoxidovými pouzdry. Délka nezalitých žeber by měla činit 2 cm. Do této mezery bude nanášena aktivní hmota ve formě pasty. Dále zajistit aby váha pryskyřice, která se dostane do formy, nevytlačila olověné pásy ven z pryskyřice. Tomu lze předejít lehkých ohnutím pásů směrem nahoru. Další podmínkou správné funkčnosti je dodržení dostatečných mezer mezi olověnými pásy. Pokud by se dotýkaly, pájené spoje jednotlivých pásů nastane zkrat a elektroda je nepoužitelná. Takto připravený polotovar ve formě je uzavřen a zalit epoxidem (viz Obr. 4.4 a). Po vytvrzení a vyjmutí z formy se potřeba elektrodu začistit do souměrného tvaru (viz obrázek 4.4 b).



Obr. 4.4: a) Konečný tvar elektrody ve formě b) Konečný tvar elektrody po začištění

4.2 Příprava záporné aktivní hmoty a pastování

Složky k tvorbě záporné aktivní hmoty je možné odvodit ze základních rovnic reakcí olověného akumulátoru. Můžeme rozlišovat příměsi tzv. „suché“ a „mokré“. Hlavní složkou záporné aktivní hmoty je olověný prach zastupující 83% z celkového složení. Zbytek přísad zastupují destilovaná voda a kyselina sírová, jako „mokré“ příměsi, borosilikát ve formě skelných nitek, vanisperze pro zlepšení životnosti baterií a směs expandéru. Přesněji rozdělené složky procentuálně i hmotnostně jsou rozepsány v tabulce (viz Tab. 4.1)

Tab. 4.1: Jednotlivé složky záporné aktivní hmoty

Celkové složení	g	%
olověný prach	41,915	83,828
destilovaná voda	4,569	9,138
H2SO4	2,515	5,030
borosilikát	0,105	0,210
vanisperze	0,042	0,084
expandér směs	0,855	1,710
Celkem	**50,001**	**100**

Přidáním expandéru do záporné aktivní hmoty je zabráněno zmenšení aktivního povrchu záporné elektrody a tím i jejímu zhroucení. Olovo na povrchu elektrody zůstává pórovité a nebrání v průchodu iontů a tak nesnižuje životnost akumulátoru. Na druhou stranu je velmi nevhodné používat expandér s vysokou koncentrací, protože se jeho částice usazují na povrchu aktivní hmoty a vytváří neprůchodnou barieru pro přenos iontů. Složky expandéru jsou uvedeny v tabulce (viz Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Složení expandéru

Expandér	g	%
kapalná indulina AT	0,05	5,855
síran barnatý	0,629	73,653
příměs	0,075	8,782
dřevěná moučka	0,05	5,855
akrylová střiž	0,05	5,855
Celkem	**0,854**	**100**

Roztok induliny byl namíchán z destilované vody, hydroxidu sodného a induliny AT. Poměry jednotlivých příměsí jsou uvedeny v tabulce (viz Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Složení induliny

Kapalná indulina AT	g	%
indulina AT	0,012	5,797
NaOH [50%]	0,001	0,483
destilovaná voda	0,194	93,720
Celkem	**0,207**	**100**

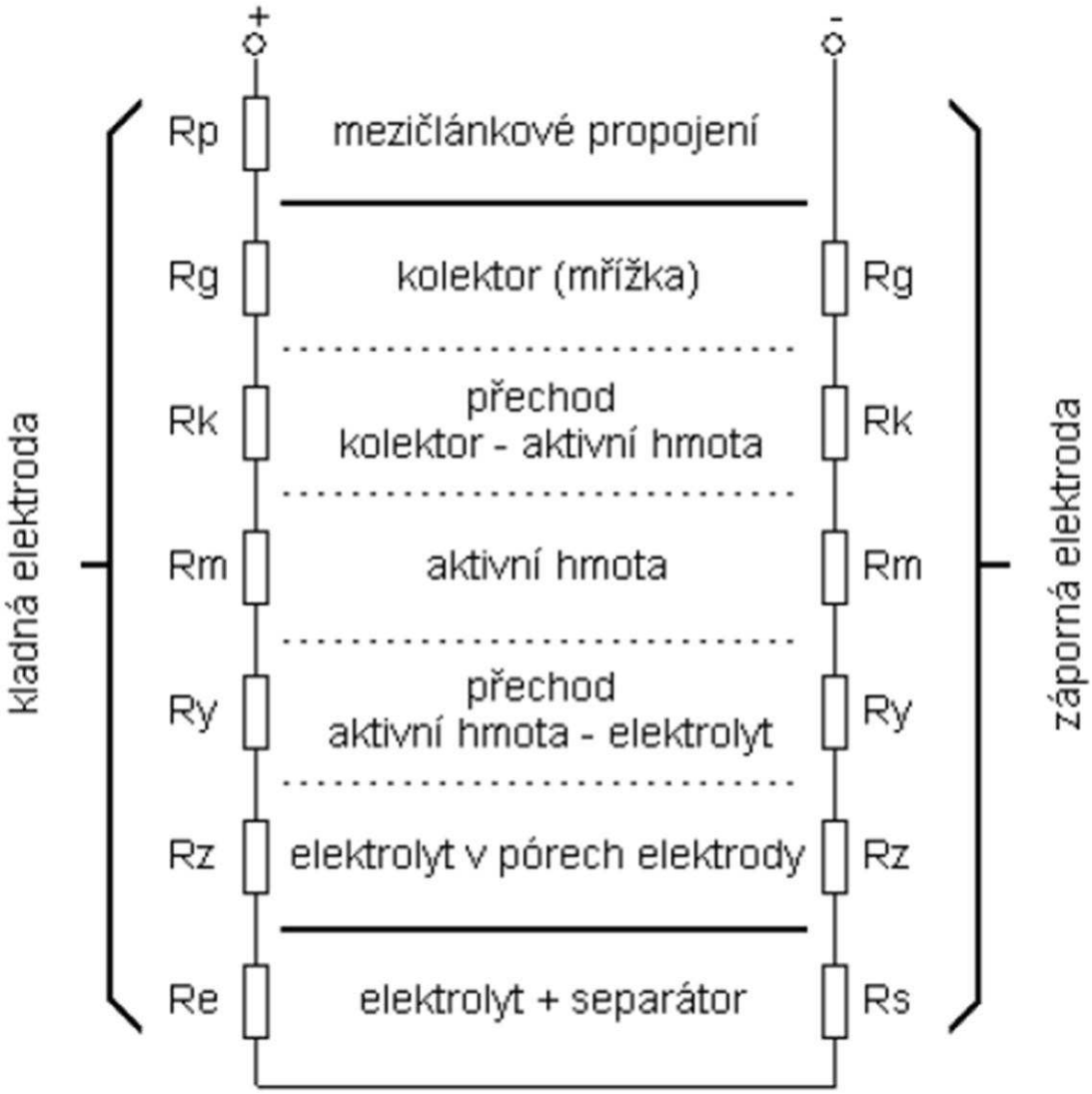
Jako aditivum byl zvolen oxid titaničitý TiO_2 od výrobce LACH – NER s.r.o., Czech republic s velikostí zrna 3 – 5 μm a s čistotou 99,99%. Poměry příměsí jsou uvedeny v tabulce (viz Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Rozdělení příměsi

TiO_2	
g	**%**
0,075	0,15
0,23	0,46
0,39	0,78
0,7	1,4
1,33	2,65
2,58	5,15

4.3 Měření vnitřních odporů

Konečná hodnota vnitřního odporu akumulátoru je určena součtem dílčích odporů na různých místech v akumulátoru. Tyto dílčí odpory můžeme měřit na vývodech, spojích, můstcích, elektrodách, separátorech, elektrolytu, mřížce, aktivní hmotě a na přechodech mezi kolektorem a aktivní hmotou a mezi elektrolytem a aktivní hmotou. Vnitřní odpor se mění v závislosti na stavu akumulátoru. Tedy odpor nabitého akumulátoru je menší než odpor vybitého akumulátoru. Pro lepší přehlednost všech měřitelných odporů slouží ilustrační schéma (viz Obr.: 4.5).



Obr. 4.5: Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru (převzato z [15])

4.4 Měření napětí pro výpočet vnitřního odporu

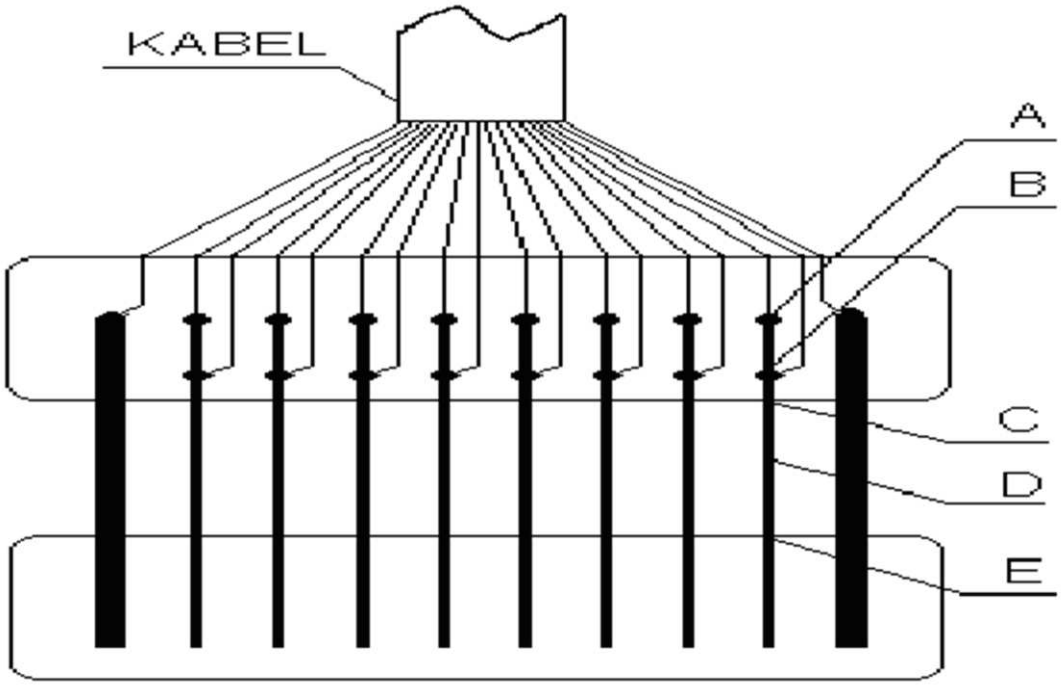
Podle hodnot napětí můžeme určit kvalitu měřené elektrody, tedy čím jsou hodnoty menší, tím je elektroda kvalitněji vyrobena.

Drátky přívodního kabelu, které jsou připájeny na konce olověných prutů, zastupují proudové kontakty – bod A. Druhá část přívodního kabelu je přivedena na olověné pruty asi o 1 cm pod proudové kontakty – bod B. Před začátkem měření napětí je nutné svorkami uzavřít proudový okruh – body A a E. K získání hodnot pro výpočty odporů je nutné proměřit úbytky napětí mezi body B – C a B – E. Následně je možné vypočítat odpor přívodu R_p.

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \tag{18}$$

$$R_3 = R_2 - R_1 \tag{19}$$

Odpory R_1 je počítán z úbytku napětí mezi body B – C a R_2 z úbytku B – E. [14][15]



Obr. 4.6: Elektroda s pomocným označením k měření

Tab. 4.5: Měření odporů přívodního kabelu

Množství TiO2	Číslo žebra	1	2	3	4	5	6	7	8
0,15 %	**U_1 [mV]**	2,27	2,19	2,06	2,37	3,13	2,6	2,49	2,27
	$U_1 + U_2$ [mV]	4,93	4,76	4,42	4,92	5,93	5,30	4,93	4,81
	R_p (mΩ)	3,78	3,65	3,43	3,95	5,22	4,33	4,15	3,78
0,46 %	**U_1 [mV]**	1,44	1,22	1,42	1,29	1,32	1,36	1,45	1,42
	$U_1 + U_2$ [mV]	2,40	2,03	2,37	2,15	2,20	2,27	2,42	2,37
	R_p (mΩ)	3,79	3,36	3,82	3,65	3,61	3,67	3,85	3,82
0,78 %	**U_1 [mV]**	2,59	3,70	2,93	2,46	3,33	3,04	3,34	3,35
	$U_1 + U_2$ [mV]	4,61	6,14	5,48	4,32	6,05	5,63	5,93	5,98
	R_p (mΩ)	4,32	6,17	4,88	4,10	5,55	5,07	5,57	5,83
1,4 %	**U_1 [mV]**	1,52	1,22	0,94	0,96	1,23	1,05	1,26	1,16
	$U_1 + U_2$ [mV]	4,33	3,77	3,91	3,58	4,00	3,80	3,91	4,11
	R_p (mΩ)	2,53	2,03	1,57	1,60	2,05	1,75	2,10	1,93
2,65 %	**U_1 [mV]**	2,86	2,50	2,96	2,84	2,11	2,37	2,82	2,79
	$U_1 + U_2$ [mV]	5,62	5,10	5,66	5,73	4,39	5,88	5,69	5,64
	R_p (mΩ)	4,77	4,17	4,93	4,73	3,52	3,95	4,70	4,65
5,15 %	**U_1 [mV]**	1,79	1,98	1,64	1,24	1,38	0,98	1,22	1,31
	$U_1 + U_2$ [mV]	4,36	4,57	4,40	3,87	4,09	3,15	3,89	3,43
	R_p (mΩ)	2,98	3.30	2,73	2,07	2,30	1,63	2,03	2,18

4.5 Měřící pracoviště

Měřící pracoviště (viz Obr 4.7 a 4.8) sloužící ke sledování dlouhodobých experimentů s elektrodami olověných akumulátorů. Takto sestavené pracoviště (4x Agilent N6700B, 2x Agilent 34980A, PC sestava, Switch Edimax) je schopno zaznamenávat výsledné hodnoty experimentů s přesností na několik desetinných míst. Ovládací program pracoviště automaticky měří a ukládá množství veličin jako je napětí, proud, náboj, čas atd.…Vzhledem k časové náročnosti experimentu je celé pracoviště vybaveno záložním systémem UPS, pokud by během měření došlo k výpadku energie.

Obr. 4.7: Uložení hermeticky uzavřených nádob

Obr. 4.8: Měřící ústředna

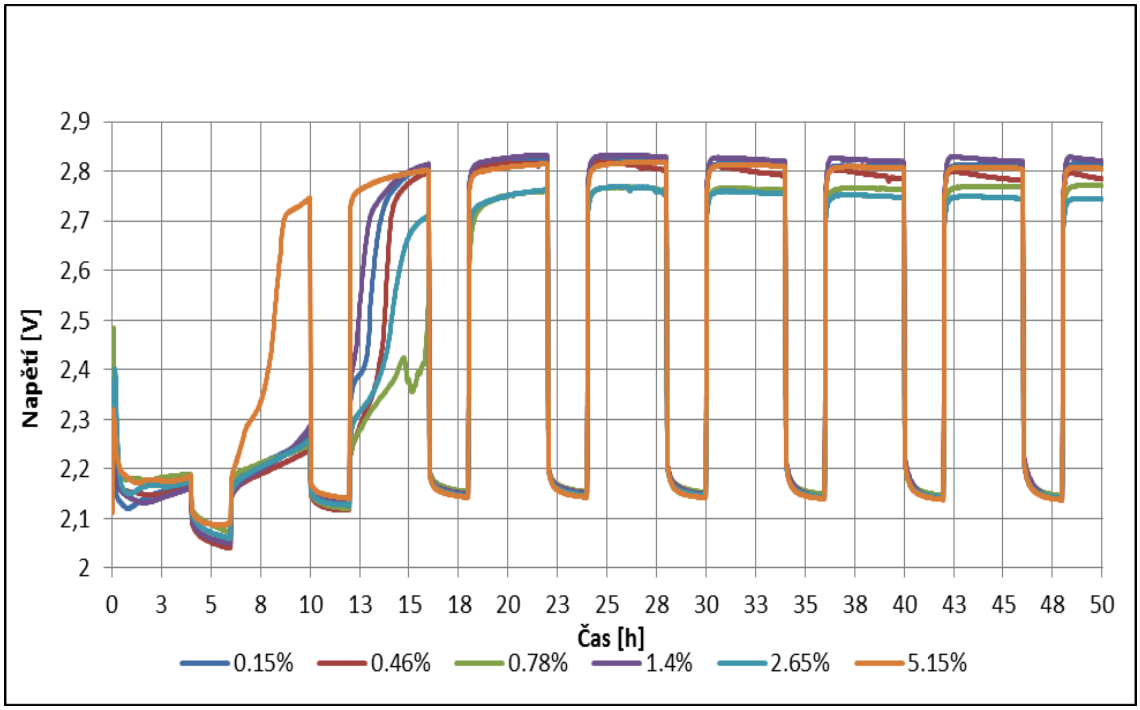
5 VYHODNOCENÍ VLASTNÍHO MĚŘENÍ

K vlastnímu měření bylo vyrobeno šest experimentálních elektrod o rozměrech 55 x 20 x 7 mm, na které se nanesla záporná aktivní hmota s příměsí oxidu titaničitého o různých koncentracích. Tyto koncentrace byly nastaveny na 0,15%, 0,46%, 0,78%, 1,4%, 2,65% a 5,15%. K získání výsledků byla záporná elektroda složena mezi dvě kladné elektrody spolu s AGM separátory typu BG260 EB170 od firmy H & V do článku a umístěny do testovací nádoby. Celý systém byl zaplaven kyselinou sírovou o hustotě 1,28 g.cm^{-3} a připojen k měřící ústředně (viz Obr. 4.7).

5.1 Formování elektrod

První z vyhodnocovaných dat je formování elektrod v zaplaveném stavu. Formování je proces, při kterém se dostává akumulátor do provozních podmínek. Jedná se vlastně o první pomalé nabití. Během formování se poprvé vytváří na kladné elektrodě oxid olovičitý a na záporné elektrodě olovo ve formě vysokoporézní struktury. Po ukončení tohoto prvního cyklu je baterie připravena na okamžité použití. Jelikož pro formaci byly použity naformované kladné elektrody, všechny následně použité grafy vypovídají o změnách na záporných elektrodách.

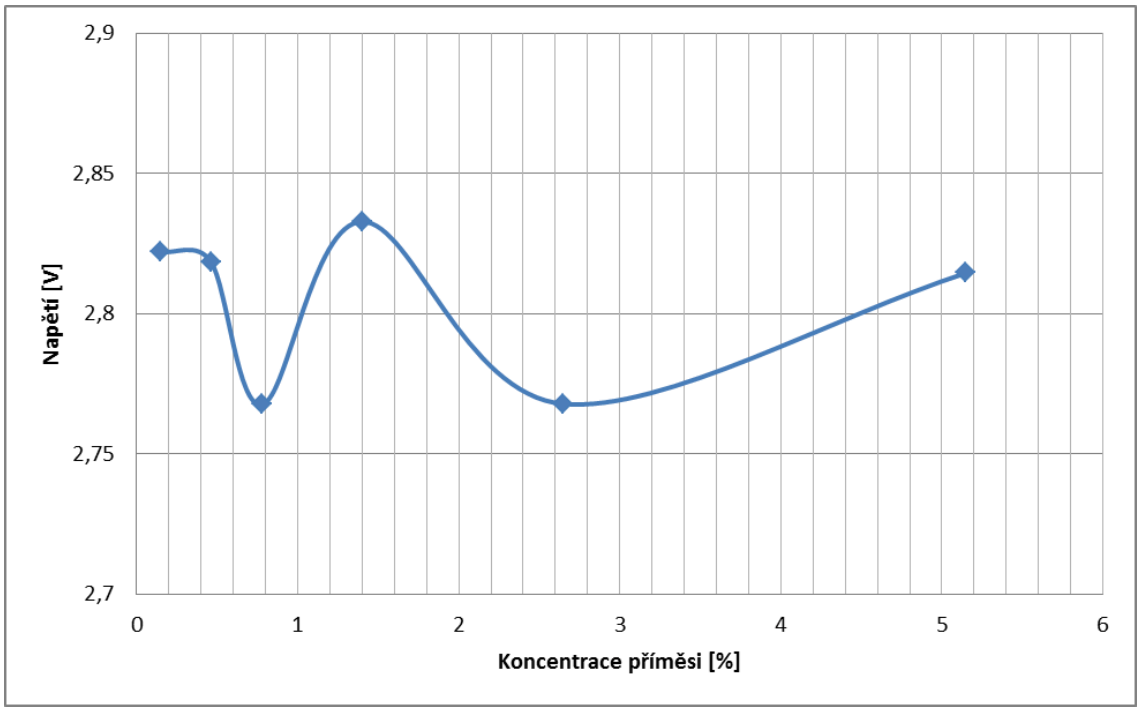
Z důvodu značného množství dat je uveden graf formování elektrod v omezeném úseku. Celkový experiment probíhal po dobu 142 hodin a proběhlo v něm 24 cyklů. V jednom cyklu bylo provedeno nabíjení po dobu 4 hodin proudem 0,2 A a stání po dobu 2 hodin.



Obr. 5.1: Formace elektrod s různou koncentrací příměsí

Obr. 5.1 ukazuje grafické vyhodnocení formování elektrod. Je patrné, že velikost příměsi ovlivnila vlastnosti jednotlivých elektrod. Z grafu formace elektrod (viz Obr. 5.1) je možné usoudit, že větší část průběhu formace byla využita na plynování, což svědčí o nízké kvalitě proformování elektrod. Články dosahovali různého napětí a přecházely na druhý nabíjecí stupeň v různém okamžiku.

Nejvyššího napětí dosáhla elektroda s příměsí 1,4% oxidu titaničitého konkrétně U = 2,83V a nejnižšího elektroda s 2,65% oxidu titaničitého. Maximální dosažená napětí se pohybovala v rozmezí od 2,76V do 2,84V, viz obrázek 5.2.



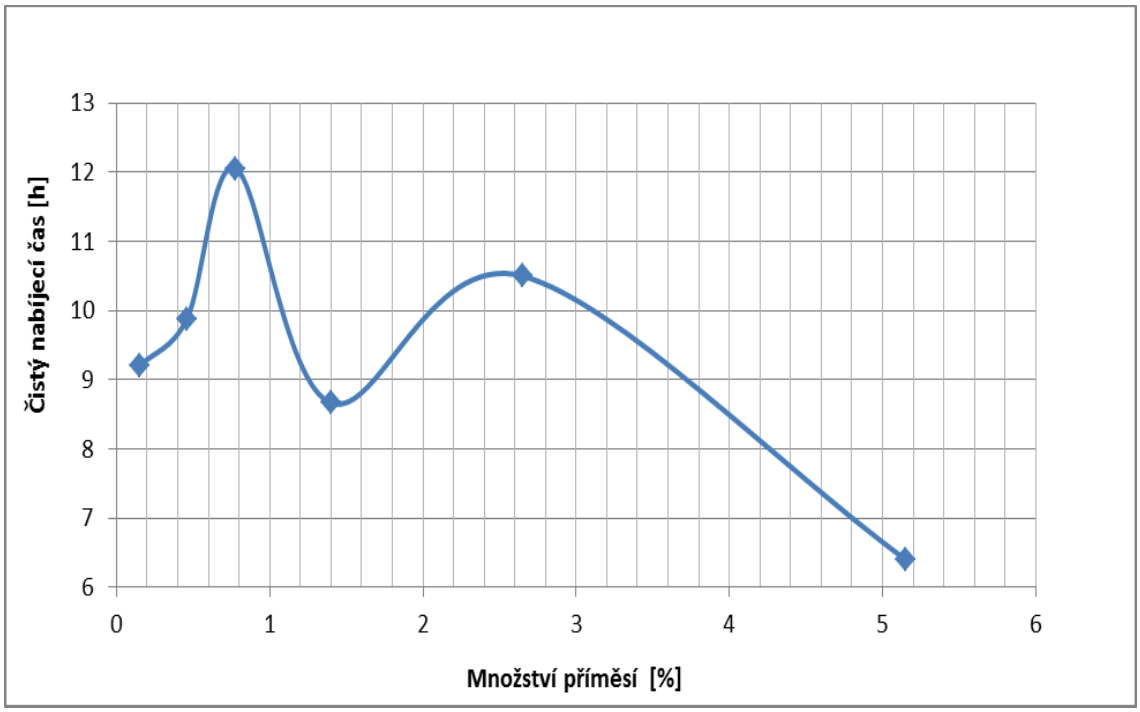
Obr. 5.2: Závislost maximálního dosaženého napětí na koncentracích příměsí

Další zjištěná informace z grafu je různá proformovací doba u aktivních hmot elektrod. U proformování jde v podstatě o přeměnu oxidů a síranů olova na kovové olovo s velkým aktivním povrchem, přičemž se vytváří vnitřní struktura elektrody. Tyto změny jsou charakterizovány přechodem z prvního nabíjecího stupně do druhého. Nárůstem napětí na druhý nabíjecí stupeň dochází k elektrolýze vody, která je obsažená v elektrolytu a začíná tvorba kyslíku na kladné elektrodě a vodíku na záporné.

Námi zvolená hodnota napětí pro vyhodnocení je 2,6V. Všechny elektrody se zápornou aktivní hmotou obohacenou o oxid titaničitý potřebovali k získání aktivní struktury poměrně stejnou dobu. Výjimku tvořily dvě elektrody. Nejkratší dobu k proformování potřebovala elektroda s příměsí 5,15% TiO_2 asi 6 hod 40 min a nejdelší dobu vyžadovala elektroda s příměsí 0,78% asi 12 hod. 5 min., Ostatní elektrody s příměsmi 0,15%, 0,46%, 1,4%, a 2,65% dosáhli hranice v časech: 9 hod. 20 min., 9 hod. 50 min., 8 hod. 40 min., 10 hod. 30min. Pro lepší představu jsou doby dosažení hodnoty 2,6V vyneseny do grafu na obrázku 5.3.

Je patrná jistá korelace mezi dosaženým maximálním napětím a proformovací dobou, kdy elektroda s nejnižším maximálním napětím (0,78 % TiO_2) má nejdelší proformovávací čas a naopak článek s nejvyšším napětím (1,4 % TiO_2) má druhý

nejrychlejší čas proformování. Elektroda s příměsí 5,15 % TiO_2 má ze všech elektrod nejkratší proformovávací dobu 6,5 hodin. Tato doba nemůže stačit na proformování aktivní hmoty, protože množství příměsi je příliš velké. S velkou pravděpodobností způsobuje obsazení nadkrytického množství volných pórů aktivní hmoty a zhoršuje transport kyseliny do vnitřních struktur elektrody.



Obr. 5.3: Závislost nabíjecího času na množství příměsi k dosažení napětí 2,6V

5.2 Doformovávací cykly

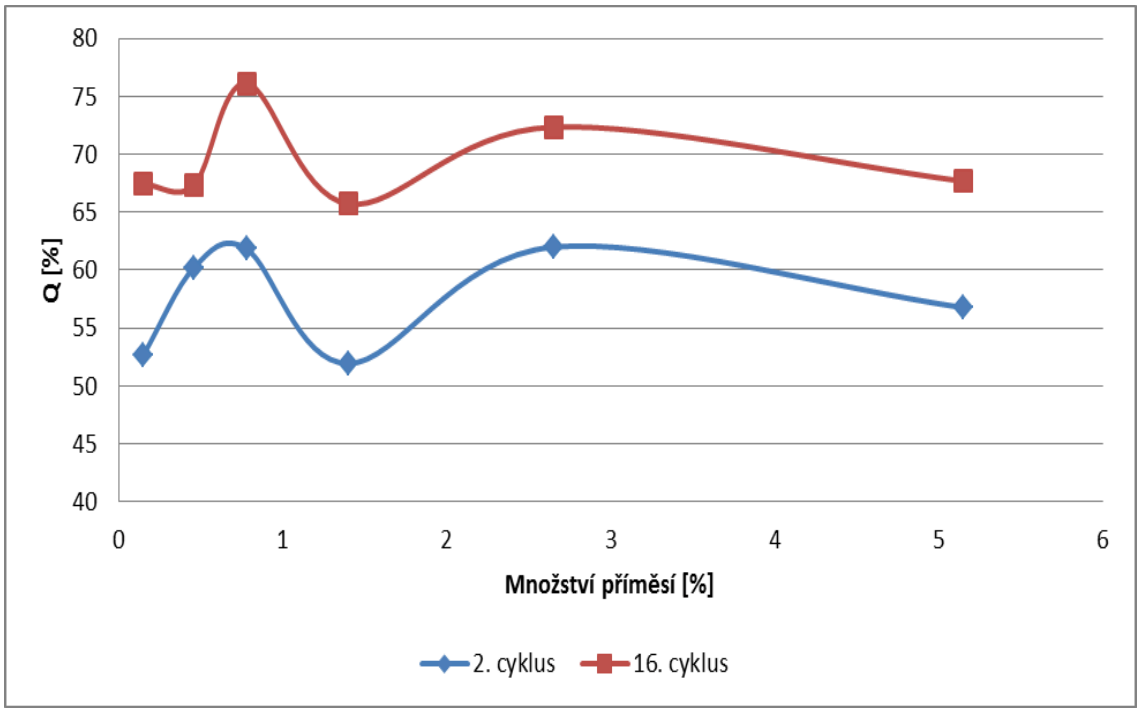
Slouží k dokončení formování elektrod. Tedy k vytvoření aktivní struktury u záporné elektrody. Celý proces probíhal po dobu 17 dnů s denním záznamem dosažených kapacit. Doformovávací cykly spočívají ve vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,7 A. Jeden doformovávací cyklus trvá 24 hodin. Vybíjení se provádí po hodnotu napětí 1,6 V, nabíjení je omezeno napětím 2,45 V. Napětí, při kterém se začne omezovat nabíjecí proud je 2,45V, které je nazývána jako „plynovací napětí“. Po překročení tohoto napětí se začíná vytvářet plyn, který je výsledkem elektrolýzy vody.

Výsledné průběhy napětí a proudu při nabíjení (viz Obr. 5.5 až 5.8) znázorňují schopnost jednotlivých elektrod s různou příměsí absorbovat dodaný elektrický náboj ve vybraném 2. a 16. doformovávacím cyklu. K lepšímu srovnání byly odečtené hodnoty dodaného náboje jednotlivých článků zaneseny do tabulky (viz Tab. 5.1). Je zde uveden obdržený náboj v okamžiku, kdy každý článek dosahoval napěťové hranice 2,45 V. Z grafů (viz Obr. 5.5 a 5.8) je patrné, že články obdržely různou velikost náboje. Po druhém doformovávacím cyklu se hodnoty náboje pohybovaly v rozmezí od 52 % do 62 %. Nejnižší hodnota byla naměřena na článku obsahující zápornou elektrodu s příměsí 1,4% TiO_2 a to 51,9 %. Naopak největší procentuální podíl náboje byl naměřen u dvou článků. Pro příměs 0,78 % TiO_2 byla odečtena

hodnota 61,8 % a pro 2,65 % TiO_2 se jednalo o 62% dodaného náboje. Při 16. doformovávacím cyklu (viz Obr. 5.6 a 5.7) se všechny články dostaly přes 65% dodaného náboje. Článek s příměsí 1,4% TiO_2 obdržel 65,7% náboje, což je nejméně ze všech měřených článků. Nejlepším článkem z hlediska příjmu náboje se jeví článek s příměsí 0,78% TiO_2, který obdržel 76,1 %. Zjištěné hodnoty ukazují na zlepšení příjmu náboje díky doformovávacím cyklům. U elektrod proběhlo zvětšení aktivního povrchu díky zlepšené vnitřní struktuře záporné aktivní hmoty. Elektroda je ovšem považována za kvalitní v případě, že dokáže pojmout více jak 80 % dodaného náboje, což se v našem případě nestalo.

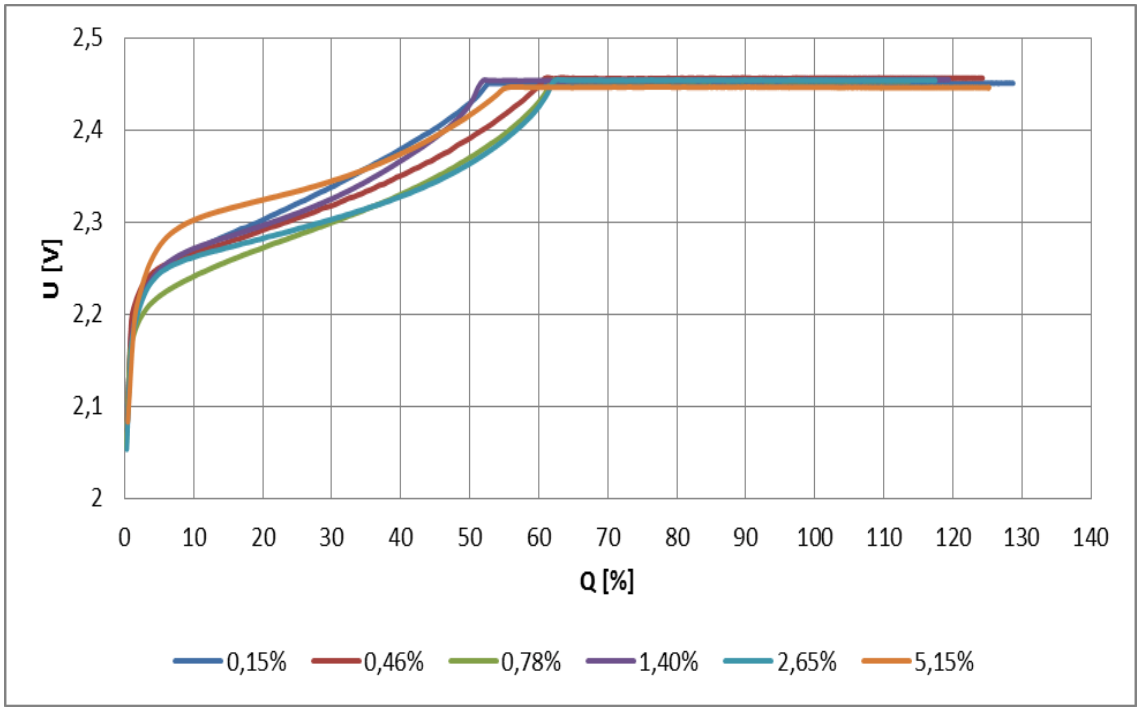
Tab. 5.1: Dodaný náboj při 2 a 16 doformovávacím cyklu pro jednotlivé příměsi při dosažení 2,45 V

Množství příměsí	Náboj Q [%] pro U = 2,45V	
TiO_2 [%]	2. cyklus	16. cyklus
0,15	52,7	67,4
0,46	60,2	67,4
0,78	61,8	76,1
1,4	52,0	65,7
2,65	62,0	72,4
5,15	56,8	67,7

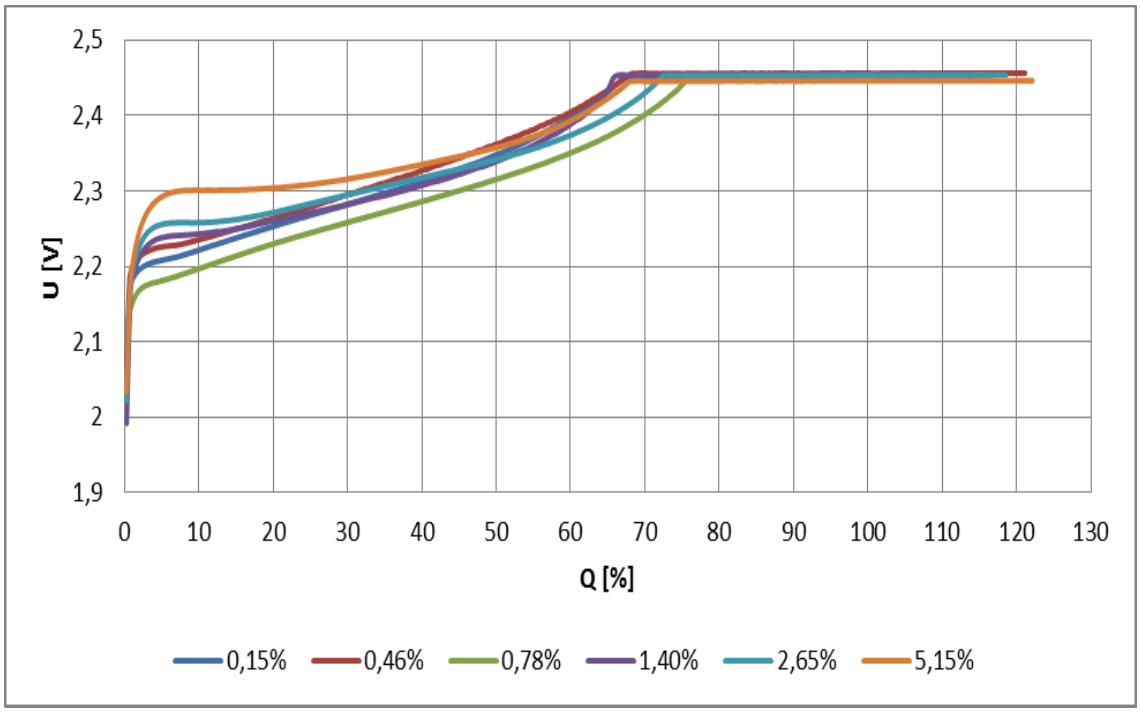


Obr. 5.4: Srovnání dodaného náboje u 2. a 16. doformovávacího cyklu

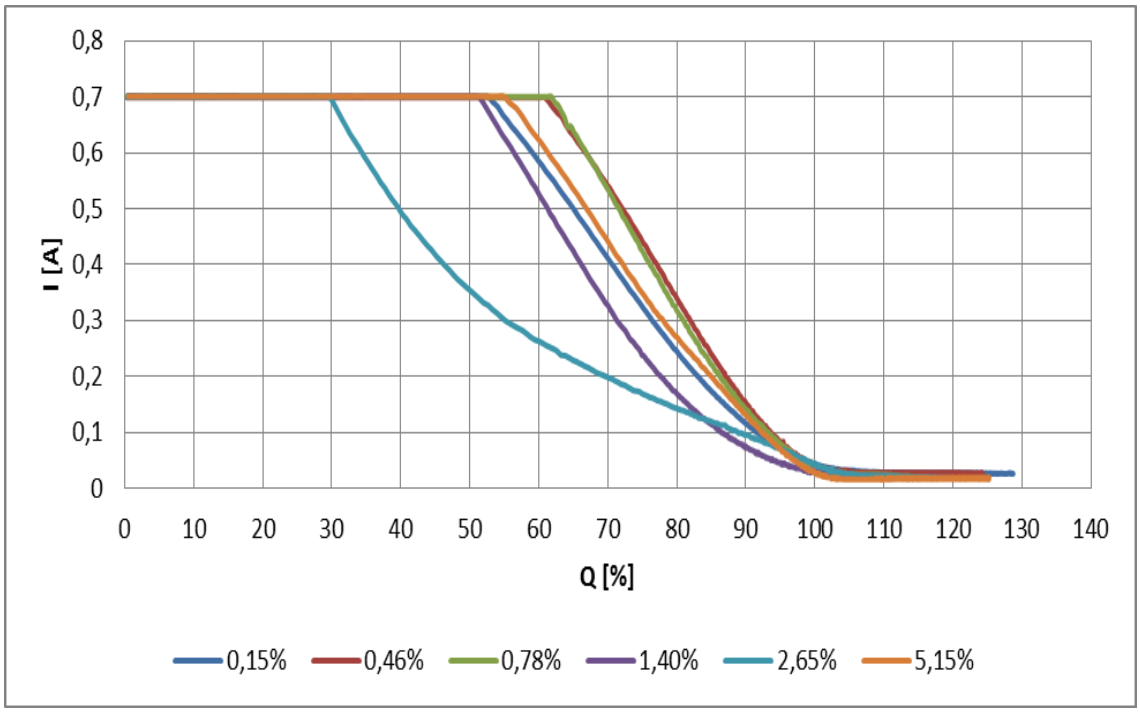
Pro přehlednost účinků doformovávacích cyklů je uveden graf srovnání dodaných náboju u vybraných cyklů (viz Obr. 5.4). Zlepšený příjem náboje se pohyboval v rozmezí od cca 7 – 15%.



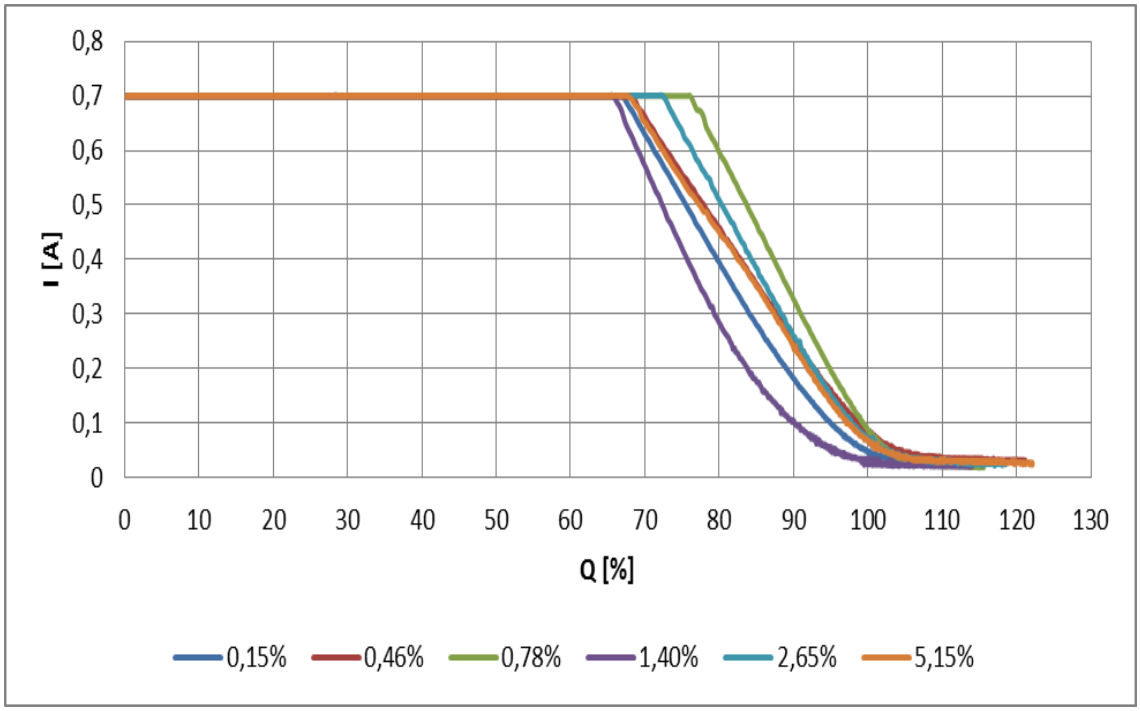
Obr. 5.5: Závislost napětí na dodaném náboji u 2. doformovávacího cyklu



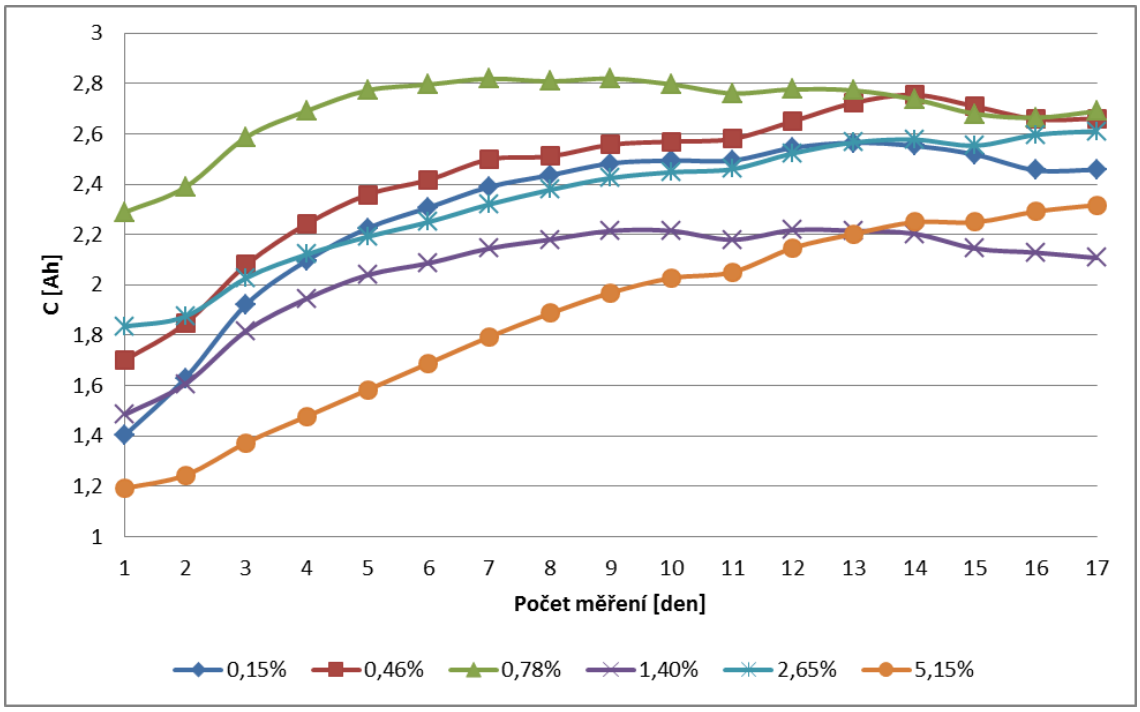
Obr. 5.6: Závislost napětí na dodaném náboji u 16. doformovávacího cyklu



Obr. 5.7: Závislost proudu na dodaném náboji ve 2. doformovávacím cyklu



Obr. 5.8: Závislost proudu na dodaném náboji při 16. doformovávacím cyklu



Obr. 5.9: Průběhy kapacit elektrod

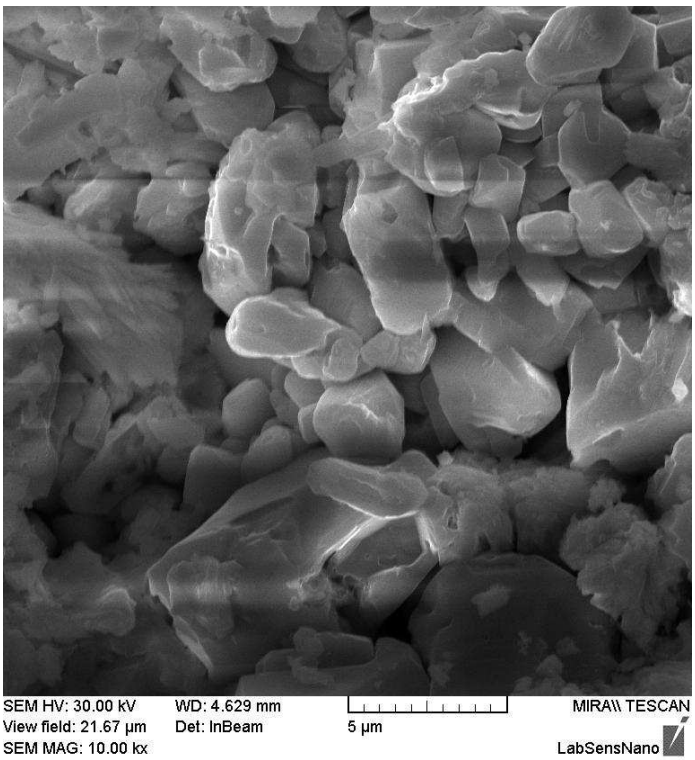
Při porovnání druhého sloupce Tab 5.1 (náboj Q v 2. cyklu) a Obr 5.3 (závislost nabíjecího času) je patrná jasná shoda, kdy články, které jsou schopny lépe přijímat dodaný náboje, mají delší proformovávací čas a nižší maximální napětí. Tyto tři parametry určují kvalitu formačního procesu, který je dán počáteční kapacitou po formaci (viz Obr. 5.9).

Z předchozího popisu lze tvrdit, že nejkvalitnějšími elektrodami po formaci se staly elektrody s příměsí 0, 78 % a 2,65 % TiO_2. Obě elektrody měly nejvyšší počáteční i konečnou kapacitu. Elektroda s 0,78 % začínala na 2,28 Ah a dosáhla 2,82 Ah. Druhá elektroda s 2,65 % měla podstatně nižší počáteční kapacitu, nicméně na konci měření se kapacita zvýšila na 2,61 Ah. Podle konečné kapacity bychom mohli považovat i elektrodu s 0,46 % za zdařilou. Její hodnota dosáhla 2,75 Ah, ovšem její ostatní parametry už nejsou tolik příznivé.

5.3 ESEM snímky

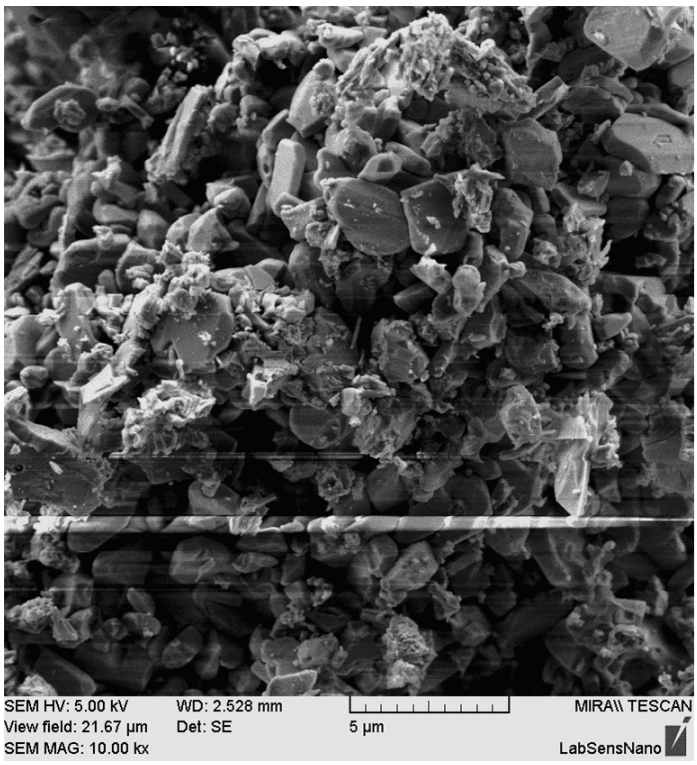
Díky environmentálnímu rastrovacímu elektronovému mikroskopu (Environmental Scanning Electron Microscope) mohli být pořízeny snímky záporných aktivních hmot elektrod po skončení života. Můžeme tedy získat představu o změnách jejich struktury během cyklů, které prodělaly články. V podstatě snímky slouží k určení, v jakém stavu se nachází zasulfátování elektrod. Přesněji řečeno jestli se jedná o vratnou nebo nevratnou sulfataci. Při vratné sulfataci se přemění vzniklé malé krystalky síranu olovnatého $PbSO_4$ na houbovité olovo zpětným nabíjením. Naopak při nevratné sulfataci se opětovným nabitím nestane žádná změna. Malé krystalky se rekrystalizací stávají většími krystaly, které se pasivují, a zpětná přeměna je velmi problematická. Zaplňují póry aktivní hmoty a tím vzniká tlak na hmotu, která se následně rozpadá.

Na Obr. 5.10 jsou vidět krystaly síranu olovnatého $PbSO_4$ o průměru větší než 5 μm, což je možné považovat za velký krystal. Můžeme předpokládat, že takto velké krystaly jsou pasivované a tím pádem se opětovným nabitím nevrátí do NAM. Na snímku jsou patrny částečky houbovitého olova v podobě nepravidelných útvarů v okrajích obrázku. Na snímku ovšem převládají velké krystaly síranu olovnatého a tak je velká pravděpodobnost, že elektroda je nevratně poškozena sulfatací.



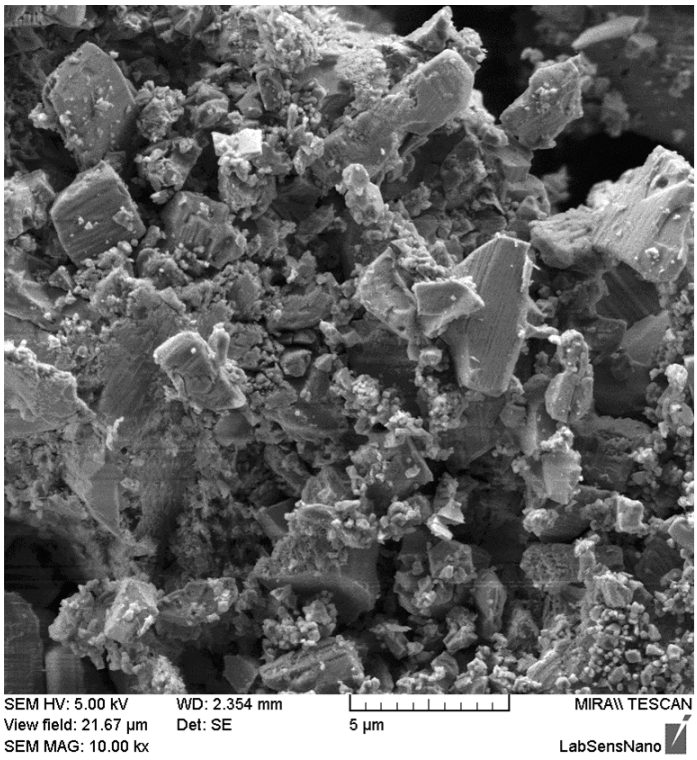
Obr. 5.10: ESEM snímek záporné aktivní hmoty s příměsí 0,15 % TiO_2

Na dalším ESEM snímku (viz Obr. 5.11) je zobrazena elektroda s příměsí 0,78 % TiO_2. Ve struktuře aktivní hmoty jsou vidět menší pravidelné krystalky síranu olovnatého $PbSO_4$. Dále je možné vidět nepravidelné útvary vyplňující strukturu NAM v okolí krystalků síranů. Tyto útvary jsou tvořeny houbovitým olovem.

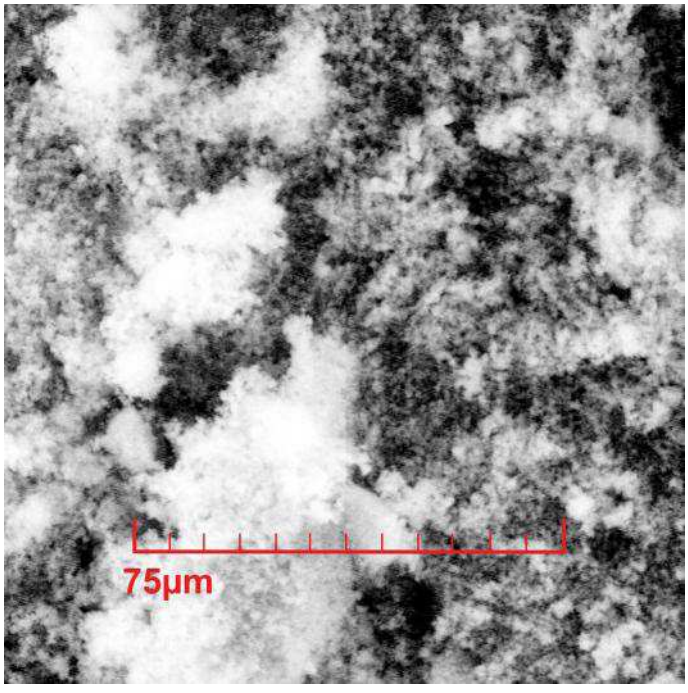


Obr. 5.11: ESEM snímek záporné aktivní hmoty s příměsí 0,78 % TiO_2

Poslední ESEM snímek je věnován elektrodě s příměsí 5,15 % TiO_2. Oproti předcházejícímu snímku je vidět rozdíl v množství krystalů a v jednotnosti struktury. U elektrody s větším množstvím příměsi jsou krystalky větší a struktura je více nepravidelná se znatelnějšími poruchami. Je tedy velká pravděpodobnost, že se struktura NAM přetvoří zpět na houbovité olovo. Tento stav je možné vysvětlit největší použitou koncentrací oxidu titaničitého. Na snímku jsou patrny drobné tečky vyskytující se u krystalů síranu olovnatého $PbSO_4$. S velkou pravděpodobností bychom je mohli považovat za částečky oxidu titaničitého, protože se stoupajícím množstvím aditiva se jejich výskyt zvyšuje (viz Obr. 5.12).



Obr. 5.12: ESEM snímek záporné aktivní hmoty s příměsí 5,15 % TiO_2



Obr. 5.13: Snímek oxidu titaničitého TiO_2

Pro lepší představu a orientaci v ESEM snímcích byly pořízeny za pomoci mikroskopu snímky oxidu titaničitého, jehož strukturu tvoří drobné krystalky.

6 ZÁVĚR

Základním principem této bakalářské práce bylo vyhodnocení vlivu příměsí oxidu titaničitého na životnost olověného akumulátoru. Jelikož byly použity předem naformované kladné elektrody, tak pro měření byly vyrobeny pouze záporné experimentální elektrody se systémem nespojitých planparalelních žeber. Pro napastování elektrod byla použita záporná aktivní hmota obohacena o příměs. Velikosti příměsí oxidu titaničitého byly nastaveny následovně: 0,15 %, 0,46 %, 0,78%, 1,40 %, 2,65%, 5,15 % TiO_2. Následně byly obě elektrody spolu se separátorem ze skelných vláken složeny do článku. Celý článek byl vložen do experimentální nádoby a zaplaven elektrolytem v podobě vodou zředěné kyseliny sírové.

Závěrečnému vyhodnocení předcházelo měření odporu přívodního kabelu. Konečné vyhodnocení práce se pak zabývá formačními cykly, doformovávacími cykly, průběhy kapacit u jednotlivých článků a ESEM snímky vybraných elektrod po skončení života.

Formačním procesem bylo zjištěno, že jednotlivé množství příměsi ovlivňuje čas potřebný k dostatečnému proformování. Elektroda s 0,78 % příměsi TiO_2 potřebovala nejdelší časový úsek u formace a můžeme u ní předpokládat nejlépe přetvořenou aktivní strukturu. Ovšem se zvyšujícím se množstvím příměsi formační čas rapidně klesá, což se negativně odrazilo na výsledku formace. Kvalita aktivní struktury není příliš dobrá. Vzhledem k velikosti maximálního napětí je pravděpodobné, že značná část formace byla využita k plynování a nikoli ke kvalitnímu formovaní. Další důležitá informace je maximální dosažené napětí jednotlivých článků. Nejnižšího maximálního napětí bylo dosaženo u elektrod s příměsí 0,78 % a 2,65 % TiO_2. Obě hodnoty se pohybovali přibližně okolo 2,76 V a články tedy plynovaly nejméně.

K vyhodnocení doformovávacích byl vybrán 2. a 16. cyklus. Směrodatná informace u těchto cyklů je velikost náboje, kterou je schopen článek pojmout. U obou cyklů byla největší hodnota zjištěna u článku s elektrodou s příměsí 0,78 % TiO_2. Při druhém cyklu se dodaný náboj pohyboval okolo 62 % a u šestnáctého cyklu se zvýšil na 76,1 %. Abychom mohli elektrodu považovat za kvalitní, je potřeba aby přesáhla hodnotu 80 %.

Z hlediska průběhů kapacit byla dosažena největší počáteční a zároveň i konečná kapacita v článku s elektrodou s příměsí 0,78 % TiO_2. Nejhoršího výsledku bylo dosaženo u článku s největší použitou koncentrací TiO_2. Rozdíl při počátečních kapacitách činil cca 1,1 Ah. Na konci měření se rozdíl znatelně snížil a to na hodnotu 0,4 Ah.

Z uvedených měření vyplývá, že nejoptimálnější koncentrace příměsí oxidu titaničitého TiO_2 je 0,8 %. Podle dosaženého času formování, maximálního napětí a kapacity má tato koncentrace pozitivní vliv. Zvyšováním koncentrace se začínají projevovat negativní vlastnosti, které mají dopad na životnost článků.

SEZNAM ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN

Zkratky a symboly

AGM	*Absorbed Glass Mat – Baterie se separátorem ze skelných vláken*
C	*Uhlík*
CaH_2	*Hydrid vápenatý*
CaO	*Oxid vápenatý*
$CaTiO_3$	*Oxid vápenato – titaničitý*
Cl_2	*Molekula chlóru*
CO	*Oxid uhelnatý*
e	*Elektron*
ESEM	*Environmental Scanning Electron Microscope – Environmentální rastrovací elektronový mikroskop*
E171	*Titanová běloba, bílý pigment*
$FeSO_4$	*Síran železnatý*
$FeTiO_3$	*Oxid železnato – titaničitý*
H	*Vodík*
H^+	*Kationt vodíku*
H_2O	*Voda*
H_2SO_4	*Kyselina sírová*
HCL	*Kyselina chlorovodíková*
HF	*Kyselina fluorovodíková*
MF	*Bezúdržbový stav*
Mg	*Hořčík*
$MgCl_2$	*Chlorid hořečnatý*
NAM	*Negative Active Materiál – Záporná aktivní hmota*
O_2	*Molekula kyslíku*
OH^-	*Hydroxylový aniont*
Pb	*Olovo*
Pb^{2+}	*Olověný kation*
PbO_2	*Oxid olovičitý*
$PbSO_4$	*Síran olovnatý*
PE	*Polyethylen*
PP	*Polypropylen*
PPE	*Polypropylethylen*
PVC	*Polyvinylchlorid*
PSoC	*Režim částečného nabití*
SLI	*Startovací baterie*

SO_4^{2-}	*Síran*
Ti	*Titan*
$TiCl_4$	*Chlorid titaničitý*
TiO_2	*Oxid titaničitý*
$TiOSO_4$	*Oxid síranu titaničitého*
VRLA	*Baterie řízené regulačním ventilem*

Veličiny

C	*Kapacita*	*Ah*
I	*Proud*	*A*
m	*Hmotnost*	*g*
P	*Tlak*	*Pa*
Q	*Elektrický náboj*	*C (%)*
R_p	*Odpor přívodního kabelu*	*Ω*
T	*Teplota*	*°C*
U	*Napětí*	*V*
V	*Objem*	m^3

POUŽITÁ LITERATURA

[1] HAMMERBAUER, Jiří. *Elektronické napájecí zdroje a akumulátory*. Vyd. 2. Plzeň: Západočeská univerzita, Elektrotechnická fakulta, 1998. 181 s. ISBN 80-708-2411-5.

[2] PAVLOV, Detchko. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology* [online]. Velká Británie: Elsevier, 2011 [cit. 2011-12-07].

[3] TOŠER, Pavel. *Zkoumání teplotních změn vlastností olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. Brno, 2010. 56, 7 s. příloh s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.

[4] TONAR, K. *Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2010. 53 s., 0 s. příloh. Diplomová práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

[5] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003, 248 s. ISBN 80-865-3403-0.

[6] MOSELEY, Partick T. *Valve - Redulated Lead - Acid Batteries* [online]. [s.l.] : Elsevier, FEB - 2004 [cit. 2011-12-07].

[7] VARTA. *AGM - VARTA Automotive* [online]. [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: http://www.varta-automotive.com/index.php?id=381&L=3

[8] DONARCHIE, JR., Mathew. *Titanium: A Technical Guide*, 2nd Edition [online]. 2000 [cit. 2011-12-04].

[9] SEONG, Somi; YOUNOSSI, Obaid; GOLDSMITH, Benjamin W. *Titanium : Industrial Base, Price Trends, and Technology Initiatives* [online]. 2009 [cit. 2011-12-04].

[10] Http://de.wikipedia.org [online]. 2011 [cit. 2011-12-04]. *Rutil v hnědočerné barvě*. Dostupné z WWW: <http://de.wikipedia.org/wiki/Rutil>.

[11] Http://www.krystaly-mineraly.estranky.cz [online]. c2011 [cit. 2011-12-04]. *Krystal anatasu*. Dostupné z WWW: <http://www.krystaly-mineraly.estranky.cz/fotoalbum/anatas-rauris-81.html>.

[12] Http://tw.strahlen.org [online]. c2011 [cit. 2011-12-04]. *Plochý krystal Brookitu*. Dostupné z WWW: <http://tw.strahlen.org/fotoatlas1/brookite_foto.html>.

[13] SEDMIDUBSKÝ, David. *Přednášky k předmětu Obecná a anorganická chemie I.* VŠCHT v Praze.

[14] BAČA, Petr. *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů.* 1. vyd. Brno: VUT, 2003. 28 s. ISBN 80-214-2363-3.

[15] BAČA, Petr. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*: *Study of particular forms of the premature capacity loss in the VRLA accumulators : zkrácená verze habilitační práce*. Brno: VUTIUM, 2007. 32 s. ISBN 978-80-214-3519-3.

SEZNAM PŘÍLOH

A **OBSAH PŘILOŽENÉHO CD**

Elektronická verze závěrečné práce ve formátu PDF

Grafy a hodnoty změřených průběhů v MS EXCEL

Snímky z environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu