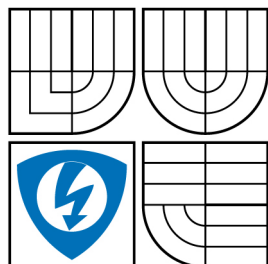


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

MĚŘENÍ ODPORU KOROZNÍCH VRSTEV KONDUKTOMETRICKOU METODOU

RESISTANCE MEASUREMENT OF CORROSION LAYERS WITH HELPS OF CONDUCTOMETRIC
METHOD

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ JURAS

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2009

Sem vložte zadání

ABSTRAKT

Práce se zabývá studii principu bipolární elektrody v olověném akumulátoru, teorií provozu těchto elektrod. Byl vypracován rozbor současného stavu problematiky použití bipolárních elektrod v průmyslové praxi. Dále je v práci zpracován a vyhodnocen vliv složení kolektorových slitin na rychlost koroze středového substrátu bipolárních elektrod pomocí konduktometrické měřicí metody. Tato měření byla provedena na experimentálních elektrodách s nespojitým systémem rovnoběžných žebírek, která byla navržena a zhotovena na ústavu elektrotechnologie FEKT, VUT v Brně.

KLÍČOVÁ SLOVA

Olovo, bipolární elektroda, akumulátor

ABSTRACT

The work deals with topic of bipolar electrodes of lead-acid accumulator. Theoretical part of the thesis presents of contemporary knowledge of the topic as it is described in scientific literature. Experimental part deals with conductometric method that is used in corrosion rate measurement of experimental electrodes.

KEYWORDS

Lead-Acid accumulator, bipolar electrode, battery.

Bibliografická citace díla:

JURAS, J. *Měření odporu korozních vrstev konduktometrickou metodou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 29. 5. 2009

.....

Poděkování

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

V Brně dne 29.5.2009

.....

Obsah

1	ÚVOD	6
2	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	7
3	PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU	8
4	PRINCIP ELEKTROD OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU	9
4.1	MONOPOLÁRNÍ KONSTRUKCE ELEKTRODY	9
4.2	BIPOLÁRNÍ KONSTRUKCE ELEKTRODY	10
5	MATERIÁLY PRO SUBSTRÁT BIPOLÁRNÍCH ELEKTROD	13
6	KONDUKTOMETRICKÁ METODA	16
7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
7.1	FREKVENČNÍ ZÁVISLOST REÁLNÉ A IMAGINÁRNÍ SLOŽKY IMPEDANCE U MODELU ELEKTRODY	22
7.2	ZÁVISLOST MĚŘENÉ IMPEDANCE NA PŘILOŽENÉM NAPĚTÍ	27
7.3	POROVNÁNÍ KONDUKTOMETRICKÉ METODY S MĚŘENÍM ČTYŘBODOVOU STEJNOSMĚRNOU METODOU	31
7.4	VÝSLEDKY ZÍSKANÉ PŘI VYBÍJENÍ EXPERIMENTÁLNÍHO ČLÁNKU POMOCÍ KONDUKTOMETRICKÉ METODY	33
7.5	VLIV SLOŽENÍ KOLEKTOROVÉ SLITINY NA RYCHLOST KOROZE	39
8	ZÁVĚR	45
9	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
10	PŘÍLOHY NA CD	52
10.1	TABULKY A GRAFY NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ	52

1 ÚVOD

Následující text se zabývá problematikou bipolárních elektrod pro olověné akumulátory. Než přejdeme k samotné problematice bipolárních elektrod uveďme něco z historie Olověných akumulátorů. Byly vynalezeny roku 1859 francouzským fyzikem Gastonem Planté a jsou nejstarším typem nabíjecích baterií. Přes to, že mají druhý nejnižší poměr energie-hmotnost a stejně tak nízký poměr energie na objem, jejich vysoké jmenovité napětí a schopnost produkovat vysoké proudy znamená, že články zůstávají relativně dobrým zdrojem co se týče poměru výkon - hmotnost. Tato schopnost v kombinaci s nízkou cenou z nich dělá ideální řešení pro použití v automobilech jako napájení startéru. Také se používají ve vysokozdvihných vozících, kde se jejich velká hmotnost projevuje jako výhoda, protože může být použita jako protiváha zvedaného nákladu. Olověné akumulátory se používají v zálohovacích systémech, telekomunikačních zařízeních, generátorech a počítačových datových centrech. Další možností využití se v současné době stává stále více aktuální možnost napájení elektromobilů a hybridních vozidel [8].

Dále práce pojednává o konduktometrické měřicí metodě, jejíž primárním účelem použití je měření vodivosti daného roztoku. Touto konduktometrickou metodu lze použít i jako srovnávací metodu pro určení rychlosti koroze daného elektrodového systému. Uplatnění může být např. při hledání optimálního složení olověné slitiny pro mřížku kladné elektrody olověného akumulátoru, která v průběhu exploatace podléhá korozi v prostředí kyseliny sírové. Tyto výsledky mohou být velmi důležité pro vývoj bipolárního olověného akumulátoru, kdy právě koroze bipolárního substrátu je jednou z hlavních příčin předčasného ukončení života experimentálních bipolárních olověných akumulátorů, což brání průmyslové výrobě těchto bipolárních akumulátorů.

2 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cíle diplomové práce lze rozdělit do několika etap:

- Seznámení s konduktometrickou metodou
- Ověření vhodnosti použití konduktometrické metody pro měření impedance korozní vrstvy
- Zkoumání vhodných materiálů s využitím konduktometrické metody pro jejich případné využití jako substrát bipolární elektrody

3 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU

Olovené akumulátory jsou jedním z nejúspěšnějších elektro-chemických systémů. První byl demonstrován Plantém v roce 1859 a přestože od té doby bylo vyvinuto mnoho dalších bateriových systémů. Ovšem olovené akumulátory jsou stále nejčastěji užívaným typem baterií.

Olovené akumulátory jsou vyráběny na každém kontinentu a v téměř každém státě. Více než tři čtvrtiny těchto produktů jsou používány v automobilových aplikacích. Olovené akumulátory tvoří 60% objemu všech prodaných baterií celosvětově [8].

Bipolární design je vhodný pro hybridní automobily z následujících důvodů:

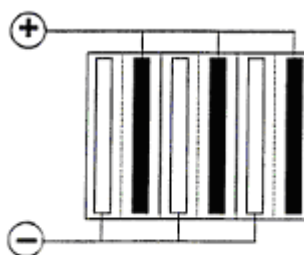
- V principu není nutná kovová mřížka, pokud proud teče z jedné strany bipolárního systému na druhou.
- Proudová hustota je homogenní na rozdíl od monopolárního typu. Monopolární konfigurace má omezenou životnost. Při nabíjení a vybíjení dochází k sulfataci nižších částí pastovaných mřížek.
- Zvládnutá a nenákladná technologie výroby i zpracování olovených akumulátorů po skončení životnosti, nevýhodou je toxicita olova.
- Vnitřní odpor je mnohem menší než u monopolárních designů.
- Olovo je velmi levný materiál. Mnoho dalších typů baterií používají materiály, které jsou méně dostupné (např. Ni, Co) a drahé (nebo by byly, když by došlo na sériovou výrobu).

U bipolárního designu je možnost použití mnohem vyššího vnitřního tlaku, než u monopolárního designu. Což ovšem vyžaduje použití separátoru, který vydrží poměrně vysoký tlak [1].

4 PRINCIP ELEKTROD OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

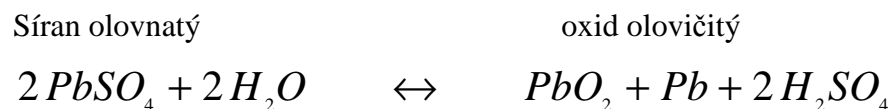
4.1 Monopolární konstrukce elektrody

Velmi zjednodušeně lze říci, že olověný akumulátor tvoří napastované olověné mřížky (elektrody), ponořené do zředěné kyseliny sírové. Jeden článek akumulátoru je tvořen dvěma či více paralelně spojenými elektrodami. Články se řadí do série a vytváří akumulátorovou baterii.



Obr. 1: Konstrukce monopolárního článku

Chemický proces při nabíjení a vybíjení je vratný a lze ho vyjádřit chemickou rovnicí:



(směr šipky vpravo značí pochod při nabíjení a vlevo při vybíjení)

Při nabíjení se tvoří kyselina sírová (H_2SO_4) a elektrolyt houstne. Po skončení nabíjení je na kladné elektrodě tmavohnědý oxid olovičitý (PbO_2) a na záporné elektrodě je tmavošedé olovo.

Při vybíjení je pochod opačný : elektrolyt řídne (H_2SO_4 se spotřebovává) a ve vybitém stavu je na kladné elektrodě i na záporné elektrodě tmavošedý síran olovnatý (PbSO_4). Hustota elektrolytu se zvětšujícím se nábojem zvětšuje a je tedy spolehlivou známkou stavu akumulátoru. Druhým ukazatelem stavu akumulátoru je zvětšující se napětí při nabíjení. Pomocným ukazatelem je tzv. plynování elektrod. Z akumulátoru totiž při nabíjení unikají bubliny, jako by se elektrolyt „vařil“. Tento jev však ukazuje na to, že je ukončen rozklad síranu olova a že začíná elektrolyza vody. Voda se při nabíjení rozkládá na vodík a kyslík. Proto je třeba akumulátory ve větším množství nabíjet ve větraných místnostech, nebo na volném prostranství. Směs vodíku a kyslíku tvoří třaskavý plyn, který může při nahromadění explodovat [9].

Jeden z problémů s články u olověných akumulátorů je, že články mění objem jak se baterie nabíjí a vybíjí. Konečný produkt při vybíjení PbSO_4 má jiný objem, než produkty v nabitěm stavu Pb (-) a PbO_2 (+). Z článků postupně odpadává aktivní hmota během

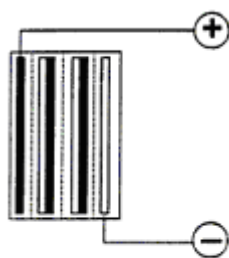
exploatace akumulátoru. Na tyto odpadlé částičky, je vyhrazen prostor, aby se vodivé částičky nezachytávaly mezi žebry a nedocházelo ke zkratům [9].

Během vybíjení se tvoří na obou elektrodách špatně rozpustný síran olovnatý. Jeho měrná vodivost je vzhledem k vodivosti olova a oxidu olovičitého velmi malá, menší než 10^{-8} Scm^{-1} . Velký význam pro funkci elektrod má jejich pórovitá struktura umožňující průnik H_2SO_4 do objemu elektrod. Porozita nabitých elektrod může být až 50 % a střední průměr pórů je u kladných elektrod 1 až 2 μm a u záporných elektrod 10 μm . Během vybíjení porozita značně klesá, protože měrný objem síranu olovnatého je větší než měrný objem olova a oxidu olovičitého.

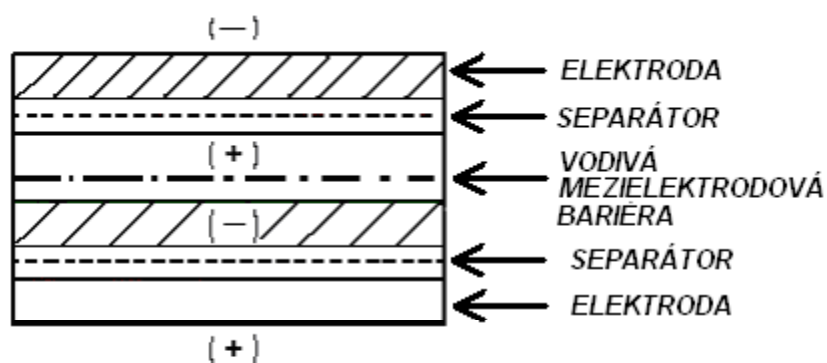
Typickým efektem je silné zředování elektrolytu během vybíjení, protože kyselina sírová se spotřebovává a tvoří se voda. V nabitých akumulátorových článcích je koncentrace H_2SO_4 28 až 40 % (podle typu akumulátoru). Čím menší je objem elektrolytu v porovnání s množstvím aktivních elektrodových materiálů, tím větší je pokles koncentrace při vybíjení; ke konci vybíjení se koncentrace pohybuje mezi 12 až 24 %. Podle toho je bezproudové napětí nabitého akumulátoru 2.06 až 2.15 V a napětí téměř vybitého akumulátoru je 1.95 až 2.03 V v bezproudem stavu. Pro daný akumulátor je pokles koncentrace kyseliny přímo úměrný prošlému náboji. Proto je měření koncentrace nebo hustoty elektrolytu vhodnou a přesnou metodou stanovení stupně nabití akumulátoru, což je výhodou oloveného akumulátoru ve srovnání s jinými. Během vybíjení se objem elektrolytu zmenšuje zhruba o 1 ml na každou ampérhodinu [9].

4.2 Bipolární konstrukce elektrody

Bipolární elektrody obsahují z jedné strany kladnou aktivní hmotu, z druhé strany aktivní hmotu zápornou. Elektrody se sestavují do série tak, že vždy kladná aktivní hmota jedné elektrody se zápornou hmotou sousední elektrody tvoří spolu s elektrolytem samostatný článek. Elektrolyt každého článku musí být proto od sousedního dokonale oddělen, aby nedocházelo k elektrickému zkratu mezi jednotlivými články. Na rozdíl od klasických konstrukcí akumulátorů se kapacita takové baterie se změnou počtu bipolárních elektrod nemění. Napětí baterie odpovídá počtu článků, sestavených z bipolárních elektrod.



Obr. 2: Bipolární konstrukce článku



Obr. 3: Struktura bipolárního článku

Na Obr.3. je nakreslena struktura bipolárního akumulátoru. Jednotlivé elektrody a separátor jsou umístěny v nádobě a proud protéká skrz baterii až ke koncovým deskám neboli monopólům. Proud teče kolmo přes každý dvojpól. Rozložení tohoto proudu elektrodou je mnohem stejnoměrnější, než v monopolárním provedení. Každý bipolární systém se chová jako bariéra článku a má pozitivní aktivní hmotu na jedné straně a negativní aktivní hmotu na straně druhé. Mikropóry separátoru ze skelných vláken definují mezi-elektrodovou mezeru a zadržují elektrolyt kyselinu sírovou [6].

Pro olověné akumulátory a také ani pro jiné typy baterií neexistují omezení pro vysokovýkonové aplikace. Zajiště požadavkem je, aby během všech provozních stavů byl vnitřní odpor článku co nejnižší. Dalším požadavkem je, aby materiál elektrod i aktivní hmoty vydržel po dlouhou dobu životnosti beze změn v parametrech. I přes všechny tyto požadavky se olověné akumulátory vyrábějí ve velkém měřítku po celém světě, což je způsobeno i tím, že olovo je levný materiál. Navíc díky rozvinutým technologiím jsou z olověných akumulátorů jedny z nejlevnějších variant zdrojů elektrochemické energie. Mají pouze jednu podstatnou nevýhodu a to v tom, že olovo je toxické [6].

Nevýhoda bipolárních akumulátorů je to, že kapacita (Ah) je nízká, protože každý článek má jen jednu sadu relativně tenkých pozitivních a negativních elektrod. Několik elektrod může být zapojeno paralelně v monopolární buňce, tyto designy mají výhodu v malovýkonových aplikacích s vysokou kapacitou. Naopak monopolární akumulátor poskytuje vysoké kapacity ale malý výkon. Monopolární struktura potřebuje propojovací vodiče. U bipolárních akumulátorů propojky nejsou potřeba, což redukuje hmotnost i vnitřní odpor. Díky tomu že přírady v bipolárním designu jsou na každém konci akumulátoru a tok elektronů je kolmý k ploše elektrody, je zajištěna rovnoměrná distribuce proudu elektrodou. Odporové ztráty které se vyskytují v elektrodě v monopolárním designu jsou tak prakticky eliminovány. Následkem toho, bipolární design může mít významně nižší vnitřní odpor a vyšší hodnoty výkonu ve srovnání s tradičním monopolárním designem [6].

Bipolární olověné baterie mohou poskytovat vysoké proudové hustoty v různých aplikacích, včetně vybíjení a nabíjení kondenzátorů velmi vysokým pulsním proudem a startování automobilů a letadel. Zvyšování elektrického vybavení v automobilech si žádá více a více energie od automobilových baterií. Např. elektricky vyhřívané katalyzátory mohou snižovat emisní zplodiny automobilu až o 90%, ale vyžadují vysokou energii a až 40krát více energie k nastartování motoru. Z tohoto důvodu se již běžně mluví o 36V palubní napájecí síti a bipolární řešení se stávají stále atraktivnějšími. Bipolární řešení může být také užitečné u hybridních elektrických vozidel k pokrytí špičkového výkonu při akceleraci. Vysoko napěťové bipolární baterie mohou také být výhodné v staničních aplikacích. Arias a kolegové

[6] prokázali, že vyšší napětí baterie může snižovat váhu a cenu malých UPS eliminováním výkonového transformátoru. V telekomunikačních aplikacích je jako jedno z možných variant řešení, že jedna 48 V bipolární olověná baterie bude poskytovat okamžitou zálohu napájení, zatímco alternativní zdroje energie (např. palivové články) budou automaticky aktivovány.

5 MATERIÁLY PRO SUBSTRÁT BIPOLÁRNÍCH ELEKTROD

Baterie s bipolární konfigurací má výhodu proti konvenční monopolární zejména ve výstupním výkonu. U konvenční baterie je proud generován elektrochemickými pochody v aktivní hmotě a prochází proudovým kolektorem a skrz vnější obvod až dosáhne dalšího článku. V bipolární konfiguraci jsou aktivní hmoty (kladná a záporná) umístěny po obou stranách bipolárního substrátu a proto proud může téct skrz substrát do dalšího článku. Díky mnohem kratší elektrické cestě jsou sníženy ohmické ztráty v obvodu. Objem baterie je snížen díky odstranění vnějších obvodových materiálů, jako jsou propojky a vývody [2].

Jak už bylo naznačeno výše u bipolárních olověných akumulátorů podstatně ovlivňuje parametry substrát, slouží jako mezičlánkové propojení a nese aktivní hmotu. Odděluje od sebe také elektrolyt jednotlivých článků. Musí zůstat elektricky vodivý v prostředí, kde olovo koroduje a zamezit mísení elektrolytu v přilehlých člancích během životnosti baterie. Zároveň by neměl umožnit alternativní reakce v baterii. Proto musí být substrát elektricky vodivý, ale zároveň nekorodující v kyselině sírové. Musí být netečný k reakcím baterie, nepropustný pro elektrolyt, mít dobrou přilnavost pro aktivní hmotu baterie a snadno utěsnitelný. Úspěch ve vývoji bipolárních substrátů velmi závisí na identifikaci a nalezení materiálů, které mají všechny již zmíněné vlastnosti [2].

Proto většina výzkumu bipolárních elektrod se zaměřovala na nalezení alternativních materiálů pro bipolární substráty, které by redukovaly váhu a minimalizovaly vedlejší reakce v bipolárních bateriích. Alternativní substrátové materiály musí splňovat velké množství kritérií, včetně stability v celém napěťovém rozsahu používaném u olověných akumulátorů cca 2,8 V, vysoké přepětí kyslíku a vodíku a dobrou elektronovou vodivost. Navíc aktivní materiál musí dobře přilnout k substrátu. Dále substrát musí být schopen vydržet bez poruchy změny v objemu aktivního materiálu, které se objevují během nabíjení a vybíjení.

Velké množství vodivých materiálů bylo navrhováno pro přímou náhradu olověného proudového kolektoru. Byly navrhovány jako plniva plastové kompozitní materiály a ochranné filmy, které by chránily proudové kolektory vyrobené z olova či jiných kovů před korozí. Tyto materiály obsahují karbon, vodivé keramiky, oxid titanu, přechodové oxidy a metaolovičitan baria, nebo dokonce také skelná vlákna potažená oxidem cínu.

Jedním z materiálů pro substrát je uhlík, který je nerozpustný v kyselině a je stabilní pro negativní desky, ale má sklon k rozkladu u pozitivních desek při potenciálu vyšším než 1,5 V, proti standardní vodíkové elektrodě. Rao a kolektiv vyvinuli stabilní uhlíko-propylenový substrát v 1,21 g/cm³ v kyselině sírové za podmínek nalezených u kladné elektrody a to jak v době stání tak během nabíjení. Reportují pomalý vývoj kyslíku a oxidu uhelnatého dokonce v nečinnosti. Předpověděli životnost v letech při teplotě 20° C, ale jen řádově hodiny při teplotě 70° C.

Zkoušeli se také různé vodivé keramické materiály. Některé z těchto materiálů mají dobrou stabilitu a vodivost a mají dobrou přilnavost k aktivní hmotě. Nevýhodou těchto materiálů je, že keramika je křehká, což může vést k rozbití a zkratování když dochází k přetížení a objemovým změnám, které se dějí v aktivní hmotě během nabíjení a vybíjení. Hayfield patentoval použití Magnelli phases oxidu titanu jako elektrodového materiálu. Tyto fáze se pohybují od Ti₄O₇ -> Ti₅O₉ a jsou chemicky stabilní v kyselině sírové. Mají vysoké

vodíkové a kyslíkové přepětí jsou elektrochemicky stabilní pro potenciály elektrody PbO_2 , ale nestabilní pro Pb. Na rozdíl od mnoha keramických oxidů, oxidy olova a olovo a se vážou k těmto materiálům dobře. Při vyšších stavech oxidace, oxid titanu není vodivý, zatímco při nižší oxidaci se materiál rozpouští v kyselině. Jedna používaná metoda je formování oxidu titanu do požadované struktury a redukování pomocí vodíku aby byla vytvořena Magnelli phases. Ačkoliv je tohle komerčně atraktivní přístup, homogennost konverze materiálu se stává problematickou se zvyšováním tloušťky oxidu titanu. Taktéž se snižuje její pórovitost. Alternativní procesy jsou ve vývoji [2].

Bullocková a Kao si patentovali použití BaPbO_3 a dalších vodivých oxidů v substrátech bipolárních olověných akumulátorů. Používali tohoto materiálu jako vodivého plniva u kompozitních vodivých polymerů, jako keramického substrátu, který fungoval jako nekorozivní plášť pro olovo a jiné kovy. Demonstrovali pokovení mřížky metaolovičitanem baria a potom plátování vnějších vrstev olova snížením míry korozivnosti a růstu při vyšších teplotách. Metaolovičitan baria je elektrochemicky stabilní, ale je rozkládán velmi pomalu v kyselině sírové, přičemž se tvoří síran barnatý a oxid olovičitý. Poloviční životnost tohoto materiálu v $1,255 \text{ g/cm}^3$ kyselině sírové při 20°C byl předpovězen na něco málo přes 3 roky.

Další materiál, který byl patentován pro použití v bateriích jsou skelná vlákna pokrytá oxidem cínu, který byl dotovaný ionty fluoridu aby byl vodivý. Vodivý kompozitní materiál byl vytvořen plněním termosetovou pryskyřicí (jako epoxid) s vlákny. Tenká folie olova je potom připojena k tomuto kompozitnímu materiálu pryskyřičným lepidlem plněným grafitem, aby vytvořily bipolární strukturu. Skelným vláknem plněný plast je pokryt pozitivní pastou a olověný plát negativní pastou [2].

Ačkoliv mnoho pokroku bylo učiněno ve vývoji substrátových materiálů a řešení pro bipolární olověné akumulátory, komerční produkty ještě nejsou prověřeny. Další problémy jako utěsnění a odvádění tepla musí být vyřešeny, aby se maximalizovala bezpečnost, životnost a výkon těchto řešení. Bennion a kolektiv ukázali, že plynová rekombinace může být rozšířena přidáním malého množství polytetrafluorethylenového prášku do vláknového separátoru. Použití nekorodujících substrátů může také minimalizovat vznik vodíku, který je způsoben korozi kladné mřížky, a redukuje míru samovybíjení. Protože materiály a řešení jsou radikálně odlišné od konvenčních monopolárních olověných akumulátorů, bude vývoj levných, vysokoobjemových procesů pro výrobu bipolárních baterií také vyžadovat značné úsilí a investice. Ale potřeba menších, lehčích a výkonnějších baterií pro aplikace jako jsou elektrická vozidla, vede k pokračování intenzivního výzkumu v této oblasti [2].

Při vývoji bipolárního olověného akumulátoru pro Agenturu ochrany životního prostředí (Environmental Protection Agency), Biddick a kolektiv použili pozlacený titan jako bipolární substrátový materiál. Pozlacený titan byl zavržen v ranném stádiu jejich výzkumu, kvůli problémům s dosažením nepórového přiléhavého zlatého plátu. Komerčně dostupné vodivé epoxidy a termoplasty s plnivem jako je uhlík, grafit, měď a stříbro byly zavrženy, protože reagovaly s prostředím článku. Skelný uhlík od Beckwith Karbon (CA, USA) byl vhodný jako plnivo. Jejich snahy byly zaměřeny na vývoj a výrobu rozličných plastů plněných práškem ze skelného uhlíku. Jako výsledek byl vytvořen epoxido-skelný uhlíkový substrát. Nicméně jejich snaha vložit a formovat aktivní hmotu na tento substrát selhaly kvůli meziplošné korozi na kladné straně substrátu. Mezitím byly vyvinuty některé jiné plastové materiály vhodné pro substrát jako polyvinyliden fluorid prodáváný pod názvem „Kynar“ a Noryl-731 polyfenylenoxid od General Electric. Yardney International a Exxon vyvinuli některé další uhlíko-polymerové kompozitní materiály za použití Vulcan XC-72 uhlíku jako plniva pro zinko-bromové baterie [2].

Oxid cíničitý je známý jako vodivý a stabilní materiál v ředěné kyselině sírové. Od roku 1964 bylo patentováno množství procesů pro nanášení oxidu cíničitého na sklo a keramické kostry rozličných tvarů. Na použití dopovaného oxidu cíničitého se zaměřili v Jet Propulsion Laboratory (JLP) v 80tých letech minulého století. Zpočátku oxid cíničitý pokrývající skelná vlákna byl přidáván do kladné pasty pro zlepšení vodivosti, formace a životnosti. Tento materiál byl také nanesen na polypropylen, který byl laminován pláty olova, aby tak vytvořil monopolární elektrodu. Tyto plastové kompozity byly pórovité a proto tyto monopolární elektrody nemohly být přeměněny na bipolární substrát. Další vývoj zahrnoval laminaci vrstvy SnO_2 /skelná vlákna nanesené na uhlíkové plasty.

Titan byl jedním z kovů, který byl zkoušen pro bipolární substráty. Nicméně titan pasivuje na kladném potenciálu olověného akumulátoru a může se rozpouštět při vybíjení. Proto je nutná další ochrana jako je pokovení zlatem, či olovem, nebo laminování olověnými, nebo vodivými plasty. Takovéto ochranné pokovení ale zvyšuje váhu a cenu. International Nickel Company (INCO) zjistila jednu z možností pro modifikaci titanu pro olověné akumulátory. Zabudovali olovo do slinuté elektrody z titanového prášku a dalších materiálů. Tato elektroda byla použita ESB Technology, nyní Exide Management and Technology Company, v jejich vývoji bipolárních akumulátorů pro pohon elektrických vozidel pro ministerstvo energetiky [2].

V JCI zase hledali materiál, který by byl vhodný jako plnivo v plastovém kompozitním substrátu pro bipolární olověné akumulátory. Byly vyvinuty metody a procedury pro výběr vhodných vodivých plniv. Testovací zařízení byla navržena, aby vyhodnocovala požadované vlastnosti zmíněné výše pro každý možný materiál plniv. Metody zahrnují test rozkládání, k definici chemické stability plniv v kyselině sírové, polarizační test simuluje nabíjecí podmínky pro elektrochemickou stabilitu substrátu, cyklická voltampérová charakteristika aby bylo definováno přepětí kyslíku a vodíku. Byl vyvinut test pórovitosti používající troj/čtyř elektrodový systém.

Velmi málo keramických materiálů má požadované vlastnosti pro aplikace bipolárních substrátů pro olověné akumulátory. Bylo testováno přes 120 materiálů. Vhodné se jeví jako plniva pro kompozitní substráty silicidy Ti, Nb a Ta. Nicméně je nezbytné vylepšit smáčení pasty pro zlepšení laminací olověnou fólií pro propojení substrátu a aktivní hmoty [2].

Speciální alternativou je materiál nazývaný Ebonex. Odlišností Ebonexových elektrod je náhrada olověného substrátu právě EBONEXEM. Výhodou je, že jsou lehčí než olověné, mají dostatečnou korozní odolnost proti působení kyseliny sírové a široký rozsah elektrochemického potenciálu. Výsledný modul má mřížkový vzor k nanášení pasty aktivním materiálem. V porovnání s běžnými bateriemi, které obsahují olověnou mřížku, jsou baterie s ebonexovou mřížkou lehčí jelikož neobsahují mezičláňkové propojky ani elektrodové praporec [3].

Protože materiály a řešení jsou radikálně odlišné od konvenčních monopolárních olověných akumulátorů, bude vývoj levných, vysokoobjemových procesů pro výrobu bipolárních baterií také vyžadovat značné úsilí a investice. Ale potřeba menších, lehčích a výkonnějších baterií pro aplikace jako jsou elektrická vozidla, vede k pokračování intenzivního výzkumu v této oblasti.

6 KONDUKTOMETRICKÁ METODA

Nejprve si vysvětlíme pojem konduktometrie, což je analytická metoda, při níž se analyt (konkrétní látka) stanovuje na základě měření elektrické vodivosti analyzovaného roztoku jako celku. Na elektrické vodivosti roztoku se podílí všechny látky v analyzovaném roztoku a příspěvky jednotlivých látek nelze rozlišit. Konduktometrie je proto neselektivní analytická metoda, poskytující informace o totálním obsahu látek v analyzovaném roztoku.

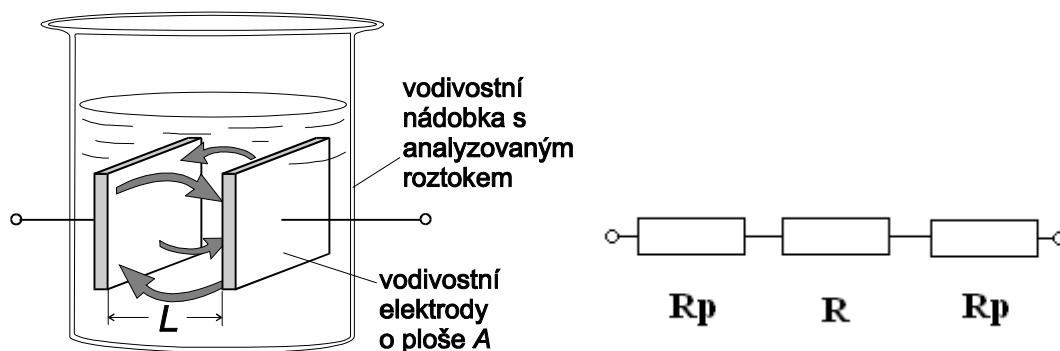
Vedení elektrického proudu roztokem souvisí s pohybem elektrických nábojů a je umožněno jednak migrací iontů, tj. částic nesoucích trvalý elektrický náboj, pohybujících se směrem k záporné (kationty) a kladné (anionty) elektrodě a jednak polarizací molekul nebo orientací dipólů. Jestliže je elektricky neutrální molekula v elektrickém poli mezi elektrodami, přesunuje se uvnitř molekuly záporný náboj směrem ke kladné a kladný náboj směrem k záporné elektrodě (děj nazývaný elektronová polarizace), čímž molekula vytvoří indukovaný elektrický dipól orientovaný ve směru pole. Řada nesymetrických molekul má i bez působení vnějšího pole trvalý elektrický dipól; v nepřítomnosti elektrického pole jsou trvalé dipóly těchto látek v roztoku orientovány náhodně, teprve působením pole se orientují (orientační polarizace). K pohybu náboje v těchto případech dochází pouze při vzniku či zániku polarizačního jevu, tj. při vzniku nebo zániku elektrického pole nebo při změně jeho směru. Doba vzniku či zániku polarizačního jevu je řádu μs , elektrické pole by se proto mělo měnit řádově stejně rychle [11].

Výhoda konduktometrické metody spočívá v tom, že stanovení analytu v elektrochemickém článku není založeno na elektrochemické reakci (oxidaci či redukci) na rozhraní elektroda-roztok, ale na měření vlastností celého objemu roztoku mezi elektrodami.

Při měření vodivosti se používá střídavý proud. Nízkofrekvenční konduktometrie používá frekvence 10 až 10000 Hz. Při nízkých frekvencích se polarizační jevy projevují málo. Velikost protékajícího proudu závisí především na změně koncentraci nosičů trvalého náboje, iontů a je málo závislá na frekvenci.

Výhodou vysokofrekvenční konduktometrie (10^6 až 10^8 Hz) je možnost vyloučení kontaktu vodivostních elektrod s analyzovaným roztokem. Při vysokých frekvencích prochází elektromagnetická energie stěnami nádobek, takže vodivostní elektrody mohou být umístěny vně nádoby, tj. nejsou v přímém kontaktu s analyzovaným roztokem. Při vysokých frekvencích střídavého proudu používaného ve vf konduktometrii, se na celkové impedanci podílí obě složky srovnatelně, vf vodivost roztoku má komplexní charakter a závisí značně na frekvenci střídavého proudu.

Analyzovaný roztok je při konduktometrické měření ve konduktometrické nádobce. Aby nedocházelo k polarizaci elektrod, prochází mezi elektrodami střídavý elektrický proud. Vodivostní nádobku, schematicky znázorněnou na obr.4a, lze zjednodušeně znázornit náhradním elektrickým obvodem, obr. 4b, v němž R je ohmický odpor nádoby a R_p je odpor přívodů.



Obr. 4a,b: Vodivostní nádobka a náhradní schéma

Pokud vyjdeme se zjednodušeného schématu, pak můžeme uvést

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

kde $A [cm^2]$ je plocha elektrod, $l [cm]$ je vzdálenost elektrod, $\rho [\Omega \cdot m]$ měrný odpor.

Jelikož odpor mezi elektrodami je nepřímoúměrný koncentraci iontů, je z analytického hlediska výhodnější měřit vodivost, $G [\Omega^{-1}, S]$:

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} \quad (2)$$

kde $\kappa [S \cdot cm]$ je měrná vodivost, která charakterizuje analyzovaný roztok, zatímco podíl $\frac{A}{l}$ charakterizuje experimentální zařízení. Vodivostní nádobka je charakterizována vztahem:

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} = G \cdot \Theta \quad (3)$$

kde $\Theta [cm^{-1}]$ je konstanta vodivosti nádobky. Chceme-li následně určit měrnou vodivost analyzovaného roztoku musíme znát hodnotu konstanty vodivosti nádobky. Ve většině případů tato konstanta nelze určit z geometrických rozměrů nádobky. Elektrody v nádobkách nejsou přesně planoparalelní, elektrické pole mezi nimi není přesně ohraničeno jejich rozměry. Proto se danou nádobkou změří vodivost standardního roztoku o známé měrné vodivosti a konstanta Θ se vypočítá z rovnice (3). Při řádně optimalizovaném vodivostním měření se nesmí konstanta vodivostní nádobky měnit s frekvencí střídavého proudu [11].

Ve skutečnosti má vodivostní nádobka impedanční charakter s převažující kapacitní složkou. Procházející střídavý proud vodivostní nádobkou je charakterizován impedancí $Z [\Omega]$, která se rovná vektorovému součtu reálné složky odporu nádobky R a imaginární kapacitní reaktance X_c ,

$$Z = \sqrt{R^2 + X_c^2} \quad (4)$$

Ohmický odpor je na frekvenci střídavého proudu nezávislá složka impedance a reaktance, představující příspěvek kapacity nádoby, je složka impedance frekvenčně závislá,

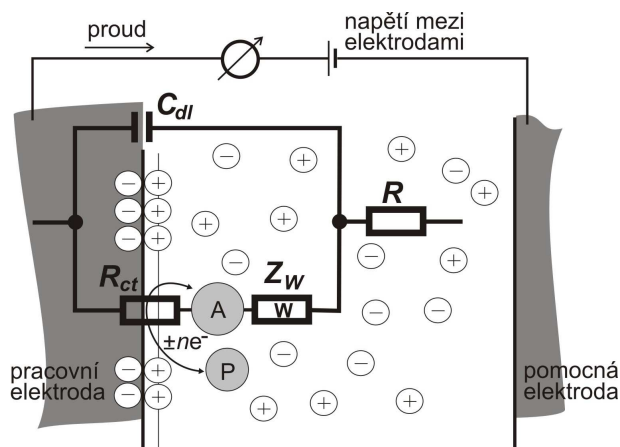
$$X_c = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C} \quad (5)$$

kde f je frekvence střídavého proudu. Vtah mezi měřeným napětím U a zjišťovanou impedancí Z je určen Ohmovým zákonem:

$$U = I \cdot Z \quad (6)$$

je-li střídavý proud konstantní, pak je napětí přímo úměrné impedanci vodivostní nádoby s analyzovaným roztokem. Je nutno poznamenat, že příspěvek jednotlivých složek k měřené impedanci závisí nejen na frekvenci střídavého proudu použitého k měření, ale i na řadě dalších experimentálních podmínek, např. na geometrickém uspořádání elektrod ve vodivostní nádobce a na vodivosti analyzovaného roztoku. Proto náhradní schéma reálné vodivostní nádoby je mnohem komplexnější a zahrnuje další části, viz obr 5.

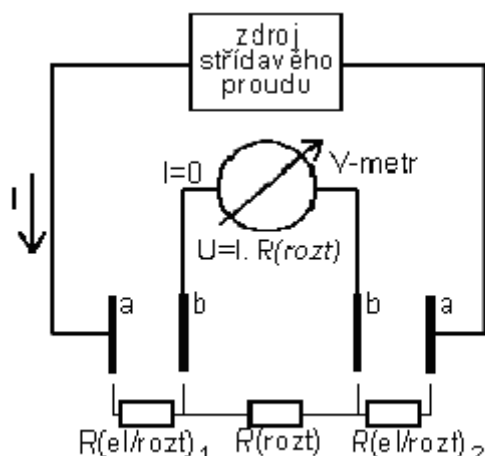
Při vložení elektrody do elektrolytu totiž dojde k chemickým reakcím, které způsobí nábojovou nerovnováhu. Ta se okamžitě začne vyrovnávat přesunem nabitých iontů k elektrodě, dokud se náboje nevyrovnají. V okolí elektrody vzniká dvojvrstva tvořená ionty jednoho náboje na jedné straně a opačně nabitou elektrodou na straně druhé. Tato dvojvrstva se chová jako nabitý kondenzátor o určitém potenciálu [1, 2]. Přechod náboje přes dvojvrstvu je zpomalován rychlostí výměny elektronů mezi ionty a elektrodou. Tento děj má rezistivní charakter a nazývá se reakční odpor [1, 2, 5]. V modelu je představován rezistorem R_{ct} . Z_w je Warburgova impedance a je způsobena konečnou rychlostí difúze iontů z elektrolytu k elektrodě [1, 6]. Z_w a R_{ct} dohromady tvoří Faradaiovu impedanci, která modeluje parazitní chování článku spolu s paralelní kapacitou C_{dl} [11].



Obr. 5: Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely

V dvoelektrodeovém uspořádání se v důsledku procházejícího proudu mohou na elektrodách vytvářet různé povlaky, které přispívají k celkovému odporu nádoby, může se projevit i ne zcela eliminovaná polarizace elektrod. Velikost měřeného napětí proto závisí na celkovém odporu v nádobce, tj. nejen na odporu roztoku, ale i na stavu elektrod a na odporech na rozhraní elektroda/roztok. Ve čtyřelektrodeovém uspořádání, viz obr. 6, prochází proud jednou dvojicí elektrod, mezi něž je vložena další dvojice elektrod, na nichž je měřeno napětí za

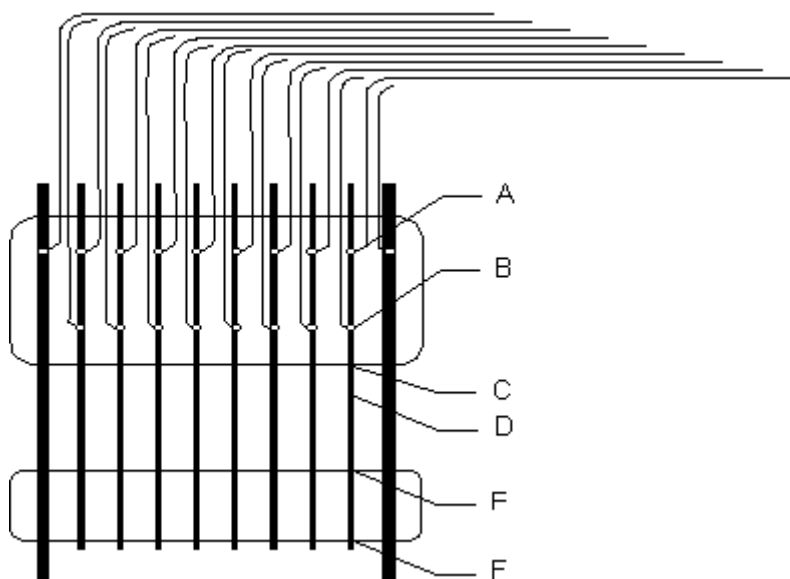
bezproudivého stavu. Takto změřené napětí není ovlivněno jevy, k nimž dochází na elektrodách, jimiž teče proud a závisí proto pouze na odporu roztoku.



Obr. 6: Čtyřelektroková konduktometrická metoda

Výhodou tohoto uspořádání je, že se dá využít pro měření odporů rozhraní elektroda/roztok. Tento odpor nám koresponduje se stavem elektrody a jelikož vytvářené korozní produkty na elektrodě mají obecně vyšší odpor než vlastní elektroda, lze ze změn odporu korozní vrstvy usuzovat na rychlost korozních pochodů na rozhraní elektroda/elektrolyt.

Pro měření odporu rozhraní elektroda/roztok pomocí konduktometrické metody lze použít elektrodu s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebér, kterou jsme vyvinuli na ústavu elektrotechnologie, FEKT VUT v Brně. Kolektor je tvořen deseti vzájemně planparalelními žebry, fixovanými ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyčice, viz Obr.7. Dvě krajní žebra jsou nosná a současně slouží jako proudový kontakt. Zbylá žebra jsou opatřena jak proudovými, tak napět'ovými kontakty a slouží k měření odporu rozhraní a odporu elektrolytu. Ochranu pájených kontaktů před účinky elektrolytu zajišťuje horní epoxidový díl.



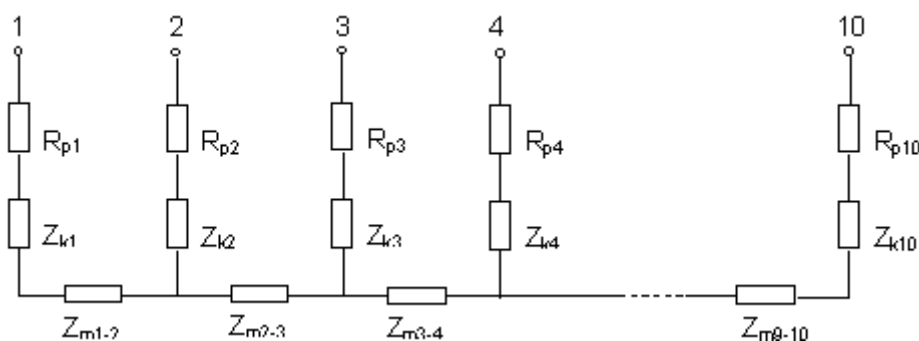
Obr. 7: Kolektor s nespojitým systémem rovnoběžných žebér. A-proudové přívody, B-napět'ové přívody

Náhradní schéma takové elektrody je na Obr. 8, kde Z_{mi-i+1} značí impedanci elektrolytu mezi sousedními žebry, Z_{ki} je impedance korozního rozhraní i -tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i -tého žebra.

Teoretické výpočty rozložení proudové hustoty v elektrodové hmotě [13] ukazují, že hodnota R_{pi} je přibližně rovna 1/3 odporu aktivní části žebra (bod D na Obr.7). Při předpokladu stejného rozložení proudové hustoty v elektrolytu lze pro odpor přívodu psát:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (7)$$

Tento odpor se zjišťuje stejnosměrnou čtyřbodovou ohmovou metodou, kdy se proud přivádí jedním pólem na proudový kontakt – bod A a druhý pól je přiveden do bodu F na konci žebra. Úbytek napětí měříme mezi bodem B a body C a E. Snímány jsou tedy odpory R_1 (odpovídá úseku B-C) a R_2 (odpovídá úseku B-E), z nich se vypočítá $R_3 (=R_2-R_1)$ a podle výše uvedeného vztahu se vyčíslí odpor přívodu R_p .



Obr. 8: Náhradní schéma elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žeber

Modifikovaná konduktometrická metoda umožňuje na výše zmíněné elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žeber nezávislé měření impedancí korozního rozhraní (Z_k) osmi nekrajových žeber a odporů elektrolytu mezi nimi (Z_m).

Každé jednotlivé měření daného žebra probíhá ve třech krocích.

1. krok: Měřící střídavý proud protéká mezi žebrem i a žebrem $i+2$. Napětí U_1 se snímá mezi žebry i a $i+1$. Z náhradního schématu:

$$U_1 = I \cdot (R_{pi} + Z_{ki} + Z_{m^{i+1}}), i = 2, 3, \dots, 8 \quad (8)$$

2. krok: Měřící proud stejné velikosti jako v kroku 1. se připojí mezi žebrem $i-1$ a žebrem $i+2$. Napětí U_2 se snímá mezi žebry i a $i+1$ a je:

$$U_2 = I \cdot Z_{m^{i+1}}, i = 2, 3, \dots, 8 \quad (9)$$

3. krok: Měřící proud stejný jako v kroku 1. a 2. zůstává připojen k žebřům $i-1$ a $i+2$. Napětí U_3 se snímá z bočníku, který slouží ke stanovení velikosti měřícího proudu I .

Impedance korozního rozhraní Z_k daného žebra se poté vypočte podle vzorce:

$$Z_k = \frac{(U_1 - U_2) \cdot R_B}{U_3} - R_p \quad (10)$$

kde R_p je odpor přívodu daného žebra a R_B je odpor bočníku. Impedance elektrolytu Z_m je pak:

$$Z_m = \frac{U_2 \cdot R_B}{U_3} \quad (11)$$

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V první fázi experimentů šlo o ověření funkčnosti použití konduktometrické metody pro měření odporu korozní vrstvy na rozhraní kolektor/elektrolyt. Jednalo se o zjištění reálné a imaginární složky impedance elektrody v závislosti na frekvenci, o stanovení časové závislosti těchto složek při měření. Jelikož jsme předpokládali, že odpor korozní vrstvy bude mít při vyšších přiložených napětích nelineární charakter, proto jsme další experiment zaměřili na určení limitního napětí, při kterém je odpor korozní vrstvy ještě lineární.

Testovaná elektroda byla připravena z nízkoantimonové slitiny olova PbSb1,68Sn0.05. Jednotlivá žebra elektrody, která se účastnila elektrochemických reakcí, měla rozměry 20x1 mm. Vzdálenost mezi žebry byla 5,5 mm. Před započítím přípravných experimentů byl sestaven testovaný článek, který obsahoval velký přebytek elektrolytu a negativního aktivního materiálu z průmyslově vyráběné záporné elektrody startovacích akumulátorů AKUMA a.s. Mladá Boleslav. Záporné elektrody byly umístěny po obou stranách testované kladné elektrody ve vzdálenosti 2,5 mm. Nebyl použit žádný separátor. Pro vytvoření korozní vrstvy byla elektroda nabíjena po 120 hodin proudem 0,2 A.

7.1 Frekvenční závislost reálné a imaginární složky impedance u modelu elektrody

Pro zjištění frekvenčních závislostí reálné a imaginární složky impedance jsme provedli sérii měření na modelu elektrody, viz obr. 9. Modelová elektroda sestávala z pájecího pole, na kterém byly napájeny pomocí odporových drátů odpory reprezentující odpory přívodů a odpory elektrolytu (resp. aktivní hmoty) mezi žebry. Kapacitní složka reprezentující kapacitu dvojrstvy přechodu kolektor/elektrolyt (resp. kolektor/aktivní hmota) byla vytvořena pomocí elektrolytického kondenzátoru 2200 μF , připojeného mezi žebra 5-6.

Vyhodnocovali jsme napětí U_1 , U_2 , U_3 a fázový posuv v celém frekvenčním rozsahu výkonového zdroje sinusového signálu (10Hz-100kHz), který jsme měli na ústavu Elektrotechnologie k dispozici. K vyhodnocování jsme používali dvoukanálový digitální osciloskop AGILENT CN45004070. Hodnoty napětí byly odečítány jako U_{pp} (špička – špička) a děleny dvěma, fázový posuv byl odečítán v μs a ze známé frekvence přepočítáván na stupně. Absolutní hodnota impedance Z_{abs} pak byla dána poměrem $Z_{abs} = U_{max}/I_{max}$. Reálná složka impedance Z_{real} pak byla dána násobkem $Z_{real} = Z_{abs} \cdot \cos\phi$ a imaginární složka impedance Z_{imag} násobkem $Z_{imag} = Z_{abs} \cdot \sin\phi$.

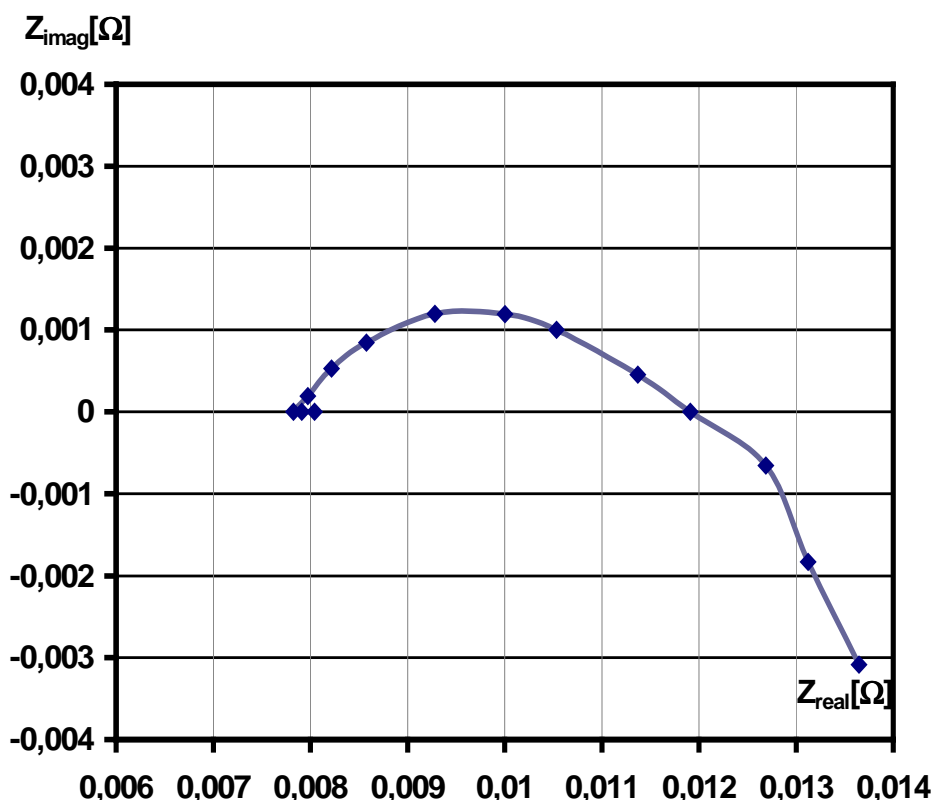
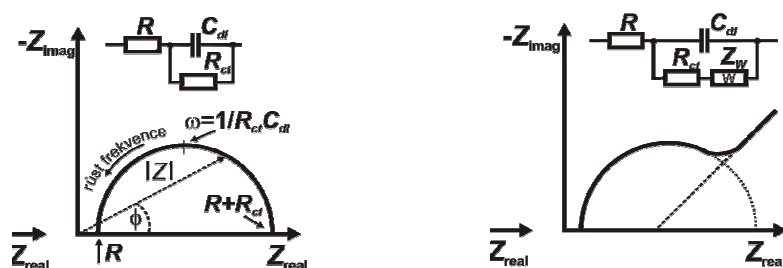
Na modelové elektrodě byly proměřeny závislosti velikosti a fázového posuvu napětí na přiloženém proudu pro frekvenční rozsah 10Hz až 100kHz a spočítána závislost imaginární složky impedance na reálné (tzv. Nyquistův graf). Tyto měření a výpočty byly provedeny jak pro čistě odporový model, tak pro model elektrody s kondenzátorem.



Obr. 9.: Modelová elektroda

Měření pro čistě odporový model bez kondenzátoru bylo provedeno pro dvojici žeber, kdy střídavý proud byl přiveden mezi žebra 5-7 a napěťová odezva byla měřena mezi žebry 5-6, tj. z náhradního obvodu pro toto uspořádání plyne, že napěťová odezva reprezentuje celkový úbytek napětí na odporech $R_c = R_{p5} + R_{k5} + R_{m5-6}$. Nyquistův graf změřené závislosti celkové impedance Z_c je na obr. 10. Je z něj patrné, že pro nejnižší frekvence do 1000Hz má průběh čistě ohmický charakter a hodnota reálné složky impedance se pohybuje se vzrůstající frekvencí od 8,04m Ω do 7,82m Ω . Pro vyšší frekvence má průběh induktivní charakter, kdy vrchol imaginární impedance je při frekvenci cca 42kHz a poté se začíná opět snižovat. Čistě reálná složka impedance je pro frekvenci 80kHz a pro vyšší frekvence má průběh kapacitní charakter. Z předchozího popisu plyne, že měřící systém (měřící přípravek, propojení mezi zdrojem střídavého signálu, zesilovačem a přípravkem) má parazitní induktivní složku, která se projevuje při frekvencích nad 1kHz. S touto komplikací je potřeba při dalších měřeních počítat.

Na obr. 11. jsou znázorněné příklady Nyquist. grafů a odpovídající náhradní obvody.

Obr. 10.: Nyquistův graf závislosti Z_c na frekvenci pro odporový model elektrody

Obr. 11.: Příklady Nyquistových grafů a odpovídající náhradní schémata

Měření pro model s kondenzátorem (reprezentující kapacitní složku přechodu kolektor/aktivní hmota) bylo provedeno pro stejnou dvojici žebra, kdy střídavý proud byl opět přiveden mezi žebra 5-7 a napěťová odezva byla měřena mezi žebry 5-6, tj. z náhradního obvodu pro toto uspořádání plyne, že napěťová odezva reprezentuje úbytek napětí na celkové indukčnosti Z_c , která je dána úbytky napětí na jednotlivých prvcích modelu R_{p5} , R_{k5} , C_{m5-6} , R_{m5-6} . Hodnota R_{m5-6} se od předchozího měření bude mírně lišit o vnitřní odpor reálného kondenzátoru, tj. bude dána paralelní kombinací původního R_m v odporovém modelu a vnitřního odporu kondenzátoru R_{kond} . Graf změřené závislosti je na obr. 12. Je z něj patrné, že pro nejnižší frekvence od 20 Hz do 10 kHz má průběh kapacitní charakter. Hodnota reálné složky impedance se pohybuje se vzrůstající frekvencí od 8,05 mΩ (pro 20Hz) do 6,10 mΩ (pro 10kHz). Pro frekvence nad 10kHz má průběh opět induktivní charakter parazitních obvodů měřícího systému. Čistě reálná složka impedance je pro frekvenci cca 90kHz a pro

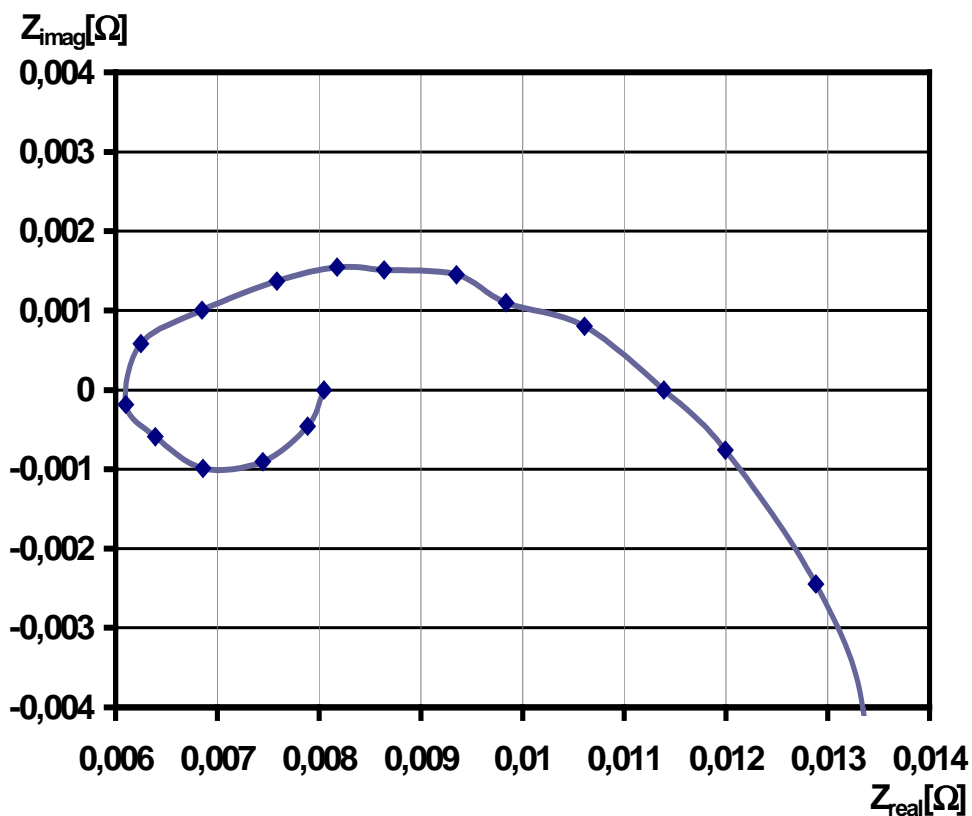
vyšší frekvence má průběh kapacitní charakter, což opět přisuzujeme parazitním obvodům měřicího systému.

Z obr. 12. plynou hodnoty náhradního zapojení: $R_k+R_p=6,1 \text{ m}\Omega$, $R_{m_{5-6}}=1,95 \text{ m}\Omega$. Kapacita C se spočítá pro maximální Z_{imag} jako $C=1/(2*\pi*f*R_m) = 1/(2*\pi *1910*,00195)\text{F} = 42 \text{ mF}$. Rozdíl jednoho řádu mezi hodnotou kapacity kondenzátoru udávanou výrobcem a námi naměřenou přisuzujeme především tomu, že měřením zjišťujeme hodnotu kapacity elektrodové dvojvrstvy kondenzátoru, která je řádově vyšší než skutečně využitelná kapacita kondenzátoru pro elektrotechnické využití.

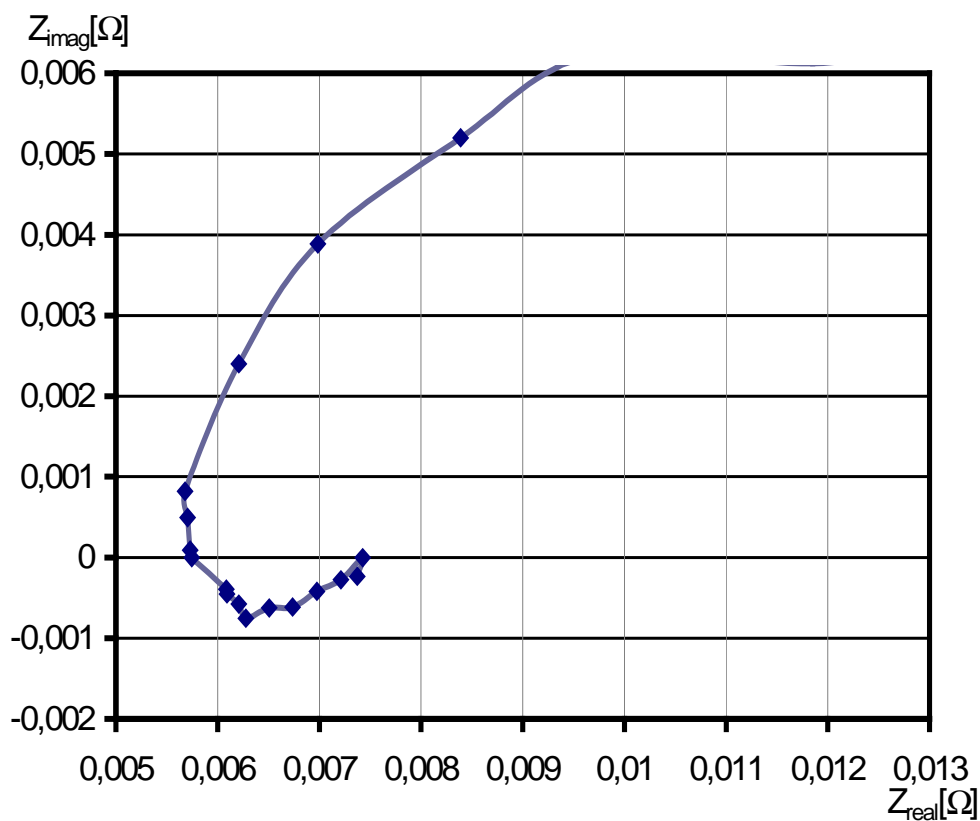
Měření pro model s kondenzátorem bylo zopakováno, ale střídavý proud byl přiveden mezi žebra 4-7 a napěťová odezva byla měřena opět mezi žebry 5-6, tj. z náhradního obvodu pro toto uspořádání plyne, že napěťová odezva reprezentuje úbytky napětí na prvcích $C_{m_{5-6}}$, $R_{m_{5-6}}$. Hodnota $R_{m_{5-6}}$ opět bude dána paralelní kombinací původního R_m v odporovém modelu a odporu kondenzátoru R_{kond} . Graf změřené závislosti je na obr. 13. Je z něj patrné, že pro nejnižší frekvence od 20Hz do 5kHz má průběh kapacitní charakter. Hodnota reálné složky impedance se pohybuje se vzrůstající frekvencí od $7,43 \text{ m}\Omega$ (pro 20hz) do $5,75 \text{ m}\Omega$ (pro 5kHz). Pro frekvence nad 5kHz má průběh opět induktivní charakter parazitních obvodů měřicího systému. Na rozdíl od obr. 3 má průběh pouze induktivní charakter.

Podle teoretických předpokladů by graf měl být dán pouze paralelní kombinací odporu a kondenzátoru a tudíž procházet souřadnicí $[0,0]$. Je však patrné, že tomu tak není a graf protíná osu reálné impedance na hodnotě $5,75 \text{ m}\Omega$. Tento jev je nejspíše způsoben odporem vzniklým při kontaktování pájením odporového drátu, resp. kondenzátoru. Jedná se tedy o přechodový odpor pájeného místa měď/odporový drát (/kondenzátor). Hodnota tohoto odporu je $5,75 \text{ m}\Omega$ a skutečná hodnota R_k+R_p je poté dána rozdílem hodnot získaných z grafů 4 a 3 tj. $R_k+R_p = 6,1 \text{ m}\Omega - 5,75 \text{ m}\Omega = 0,35 \text{ m}\Omega$. O přítomnosti přechodového odporu vzniklého pájením svědčí i obr. 10, kdy čistě ohmické hodnoty se pohybují v určitém rozmezí.

Z obr. 13. dále plynou hodnoty náhradního zapojení: $R_{m_{5-6}}=1,68 \text{ m}\Omega$. Kapacita $C = 1/(2*\pi*f*R_m) = 1/(2*\pi *1910*,00195)\text{F} = 49 \text{ mF}$. Rozdíly mezi vyhodnocením obr 12 a 13 jsou zřejmě dány změnou cesty tekoucího proudu při měření.



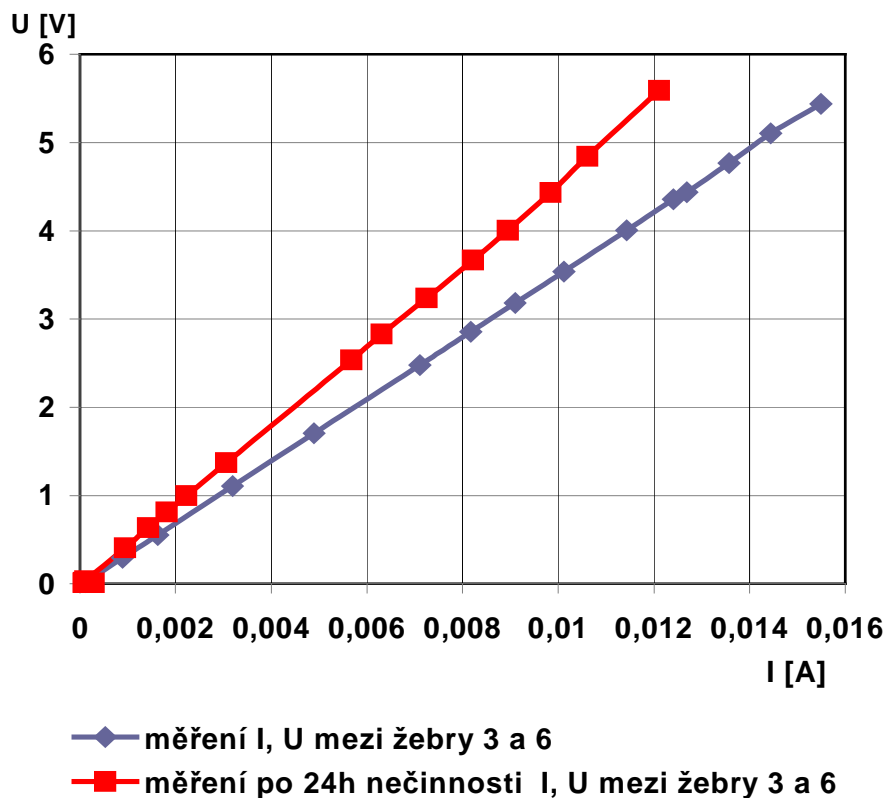
Obr. 12.: Nyquistův graf závislosti Z_c na frekvenci pro odporově/kapacitní model elektrody



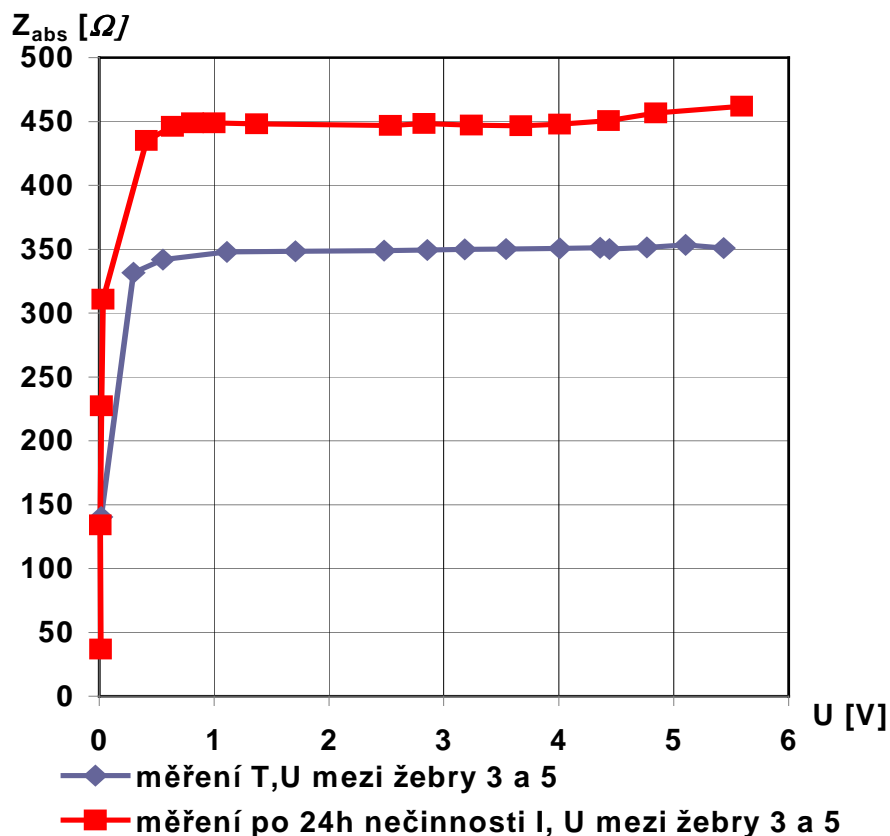
Obr. 13.: Nyquistův graf závislosti Z_m na frekvenci pro odporově/kapacitní model elektrody

7.2 Závislost měřené impedance na přiloženém napětí

Pro zjištění závislosti napěťové odezvy systému kolektor/elektrolyt a elektrolyt na protékajícím proudu byly uskutečněny další experimenty s nenapastovanou experimentální elektrodou s nespojitým systémem rovnoběžných žeber, kdy byl postupně zvyšován střídavý sinusový proud o frekvenci 5kHz. Tento proud protékal elektrodou v dvou vodičovém zapojení. Korozní odpor by měl mít při vyšších napětích nelineární charakter.

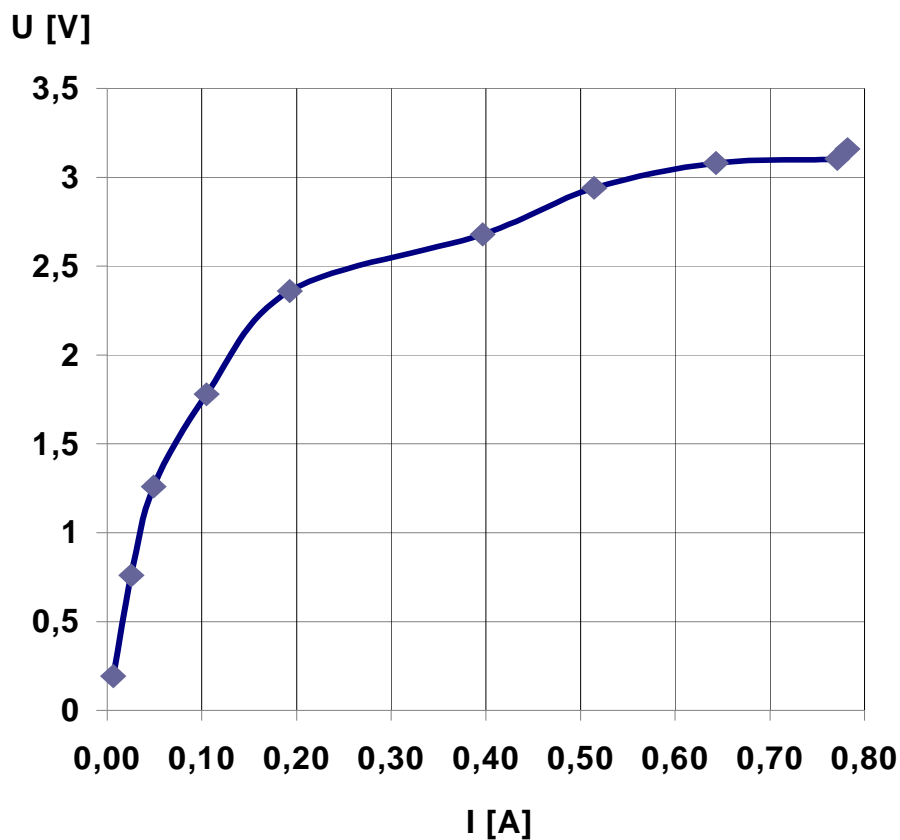


Obr. 14: Závislost hodnoty maximálního napětí na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvojelektrodovém zapojení.

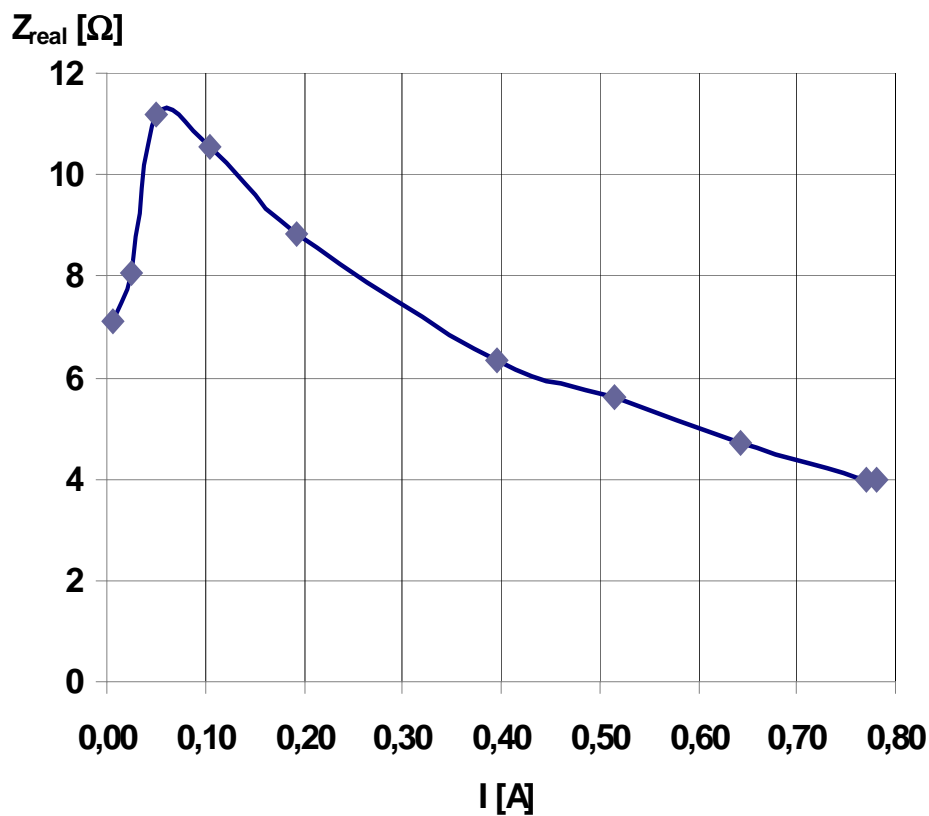


Obr. 15: Závislost hodnoty absolutní impedance na přiloženém střídavém napětí pro elektrodu ve dvojelektrodovém zapojení.

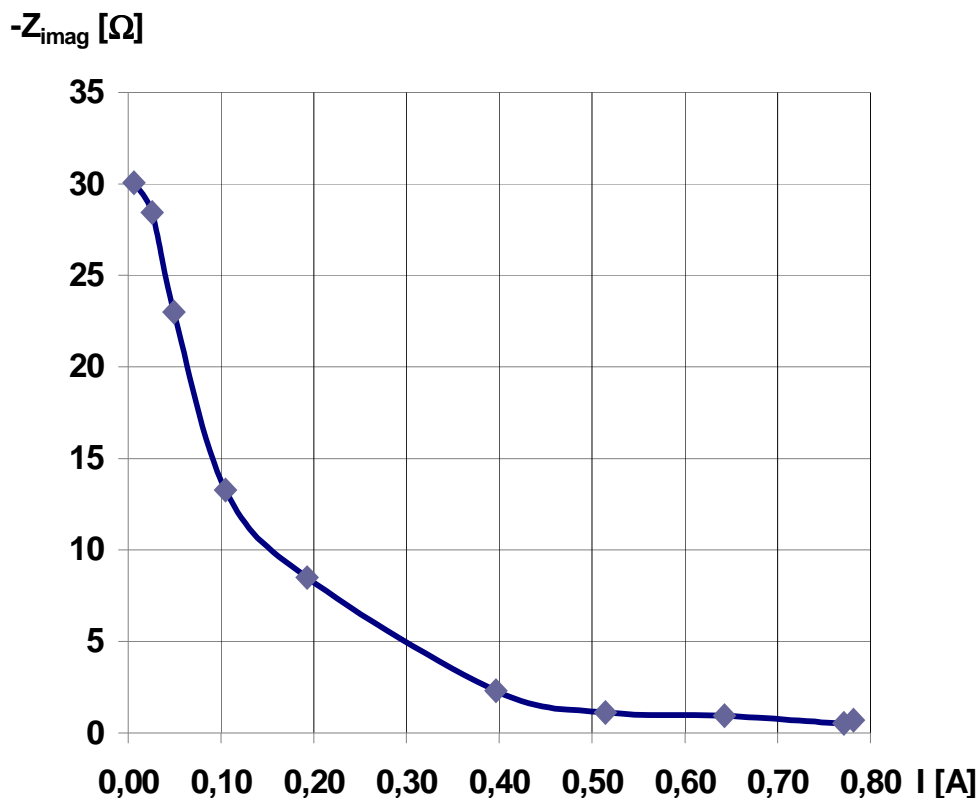
Závislost maximálních hodnot střídavého napětí na přiloženém proudu je patrná z obr.14. Na obr.15 jsou vypočítané hodnoty absolutní impedance Z_{abs} na přiloženém napětí. Z grafů je patrné, že pro proudy do velikosti cca 15mA je tato závislost lineární, tj. celkový odpor elektrodového systému je neměnný. Ukázalo se však, že při nízkých hodnotách zesílení střídavého signálu (tj. při nízkých proudech tekoucích systémem) je hodnota absolutní impedance nelineární, viz obr.15. Tento jev může být způsoben buď nestabilitou zesilovače střídavého signálu při malých zvětšeních, nebo nutností překonat potenciální bariérovou vrstvu na rozhraní kolektor/elektrolyt. Při ponechání olova v kyselině sírové, totiž na povrchu vzniká síran olovnatý, resp oxid olovičitý (při nabíjení), který má charakter polovodiče. Může proto docházet k tvorbě přechodu kov – polovodič, což může mít za následek nelinearitu při nízkých napětích. Na obr.14 a obr.15 jsou tytéž závislosti zopakované po 24 hodinách stání elektrody (závislost označená červeně). Z průběhů je patrné, že po stání v nečinnosti absolutní impedance narůstá se zvětšující se korozní vrstvou $PbSO_4$.



Obr. 16: Závislost hodnoty maximálního napětí na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvojelektrodovém zapojení.



Obr. 17: Závislost hodnoty reálné složky imedance na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvojelektrodovém zapojení.



Obr. 18: Závislost hodnoty imaginární složky imedance na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvojelektrodovém zapojení.

Pro ověření závislosti U/I pro větší proudy byl experiment zopakován pro novou, ještě nepasivovanou elektrodu, u které nebyla vytvořena vysokoodporová odporová korozní vrstva. Výsledky jsou uvedeny na obr.16 a obr.17. Na obr.17 je patrné, že od proudu cca 70mA se vnitřní impedance celého systému začíná chovat nelineárně. Od proudu cca 400mA se na povrchu žeber začali objevovat bublinky plynů, elektrolyt se začal kalit a po ukončení experimentu bylo jasné zúžení průřezu žeber elektrody. Tento jev koresponduje s obr.16, kde je patrné, že odpor elektrody nejdříve narůstá, což lze dát do souvislosti s tvorbou odporové vrstvičky PbSO_4 na povrchu elektrody a posléze začíná klesat, což je možno připsat vlivu uvolňování povrchových částeczek elektrody do elektrolytu a tím zvětšování vodivosti elektrolytu. Nižší odpor celého měřícího systému na konci než na počátku experimentu je tedy možno přiřadit zvětšení vodivosti elektrolytu částecčkami olova z elektrod, kterými protéká proud. Ubývání povrchové vrstvy elektrod také koresponduje s obr.18, kde je znázorněná závislost imaginární složky impedance (kapacitance) na procházejícím proudu. Původně vytvořená korozní přechodová vrstvička na povrchu žeber elektrody, mající kapacitní charakter, je při vyšších proudech odstraněna a tudíž kapacitance celého elektrodového systému klesá směrem k nule.

Z předchozích měření byl stanoven limitní proud pro další konduktometrické měření na 50mA.

7.3 Porovnání konduktometrické metody s měřením čtyřbodovou stejnosměrnou metodou

Pro ověření správnosti a přesnosti měření bylo provedeno kontrolní měření na připravené experimentální elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žebër, která byla napastovaná zápornou aktivní hmotou. Elektroda byla naformovaná a bylo na ní provedeno 10 náběhových cyklů. Referenční srovnávací měření bylo provedeno na pracovišti automatizovaného měření kontaktních odporů stejnosměrnou čtyřbodovou rozdílovou metodou detailně popsanou v literatuře [12].

Výsledky referenčního měření byly následující:

$$R_{m_{5-6}} = 0,259 \text{ m}\Omega$$

$$R_{k_5} = 0,373 \text{ m}\Omega$$

Výsledky měření pomocí konduktometrické metody jsou znázorněny na obr 19. a 20, kde je Nyquistův graf závislosti imaginární složky impedance na reálné složce pro jednotlivé frekvence. Na obr. 19. byl střídavý proud přiveden mezi žebra 4-7 a napěťová odezva byla měřena mezi žebry 5-6, tj. napěťová odezva reprezentovala úbytky napětí na impedanci $Z_{m_{5-6}}$. Na Obr. 20. byl střídavý proud přiveden mezi žebra 5-7 a napěťová odezva byla měřena mezi žebry 5-6, tj. napěťová odezva reprezentovala úbytky napětí na impedanci $Z_c = R_{p_5} + Z_{k_5} + Z_{m_{5-6}}$. Hodnota odporu přívodu byla změřena ještě před napastováním: $R_{p_5} = 2,667 \text{ m}\Omega$.

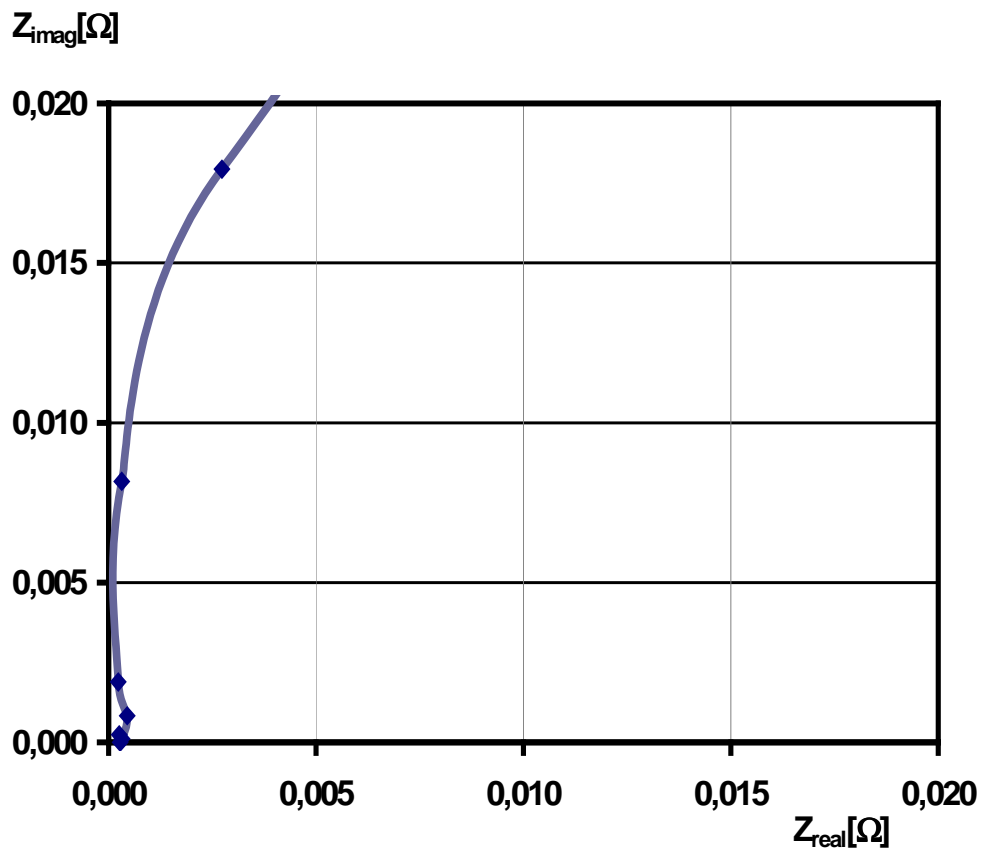
Jelikož záporná aktivní hmota olovného akumulátoru je tvořena vysoce porézním houbovitým olovem a pracovní potenciál záporné elektrody je pod oxidačním potenciálem olova, nedochází ke korozi kolektoru, vytváří se čistě ohmické spojení mezi olovenou mřížkou (kolektorem) a zápornou aktivní hmotou, což je ve shodě s grafy na obr 19. a 20. Z těchto grafů je opět patrné, že pro frekvence vyšší než cca 5kHz se začíná projevovat induktivní složka impedance, kterou považujeme za parazitní složku vzniklou zapojením měřicího systému.

Hodnotu $R_{m_{5-6}}$ bylo možno odečíst z obr. 19. a hodnotu R_{k_5} spočítat z předchozí rovnice. Vyhodnocené výsledky jsou následující:

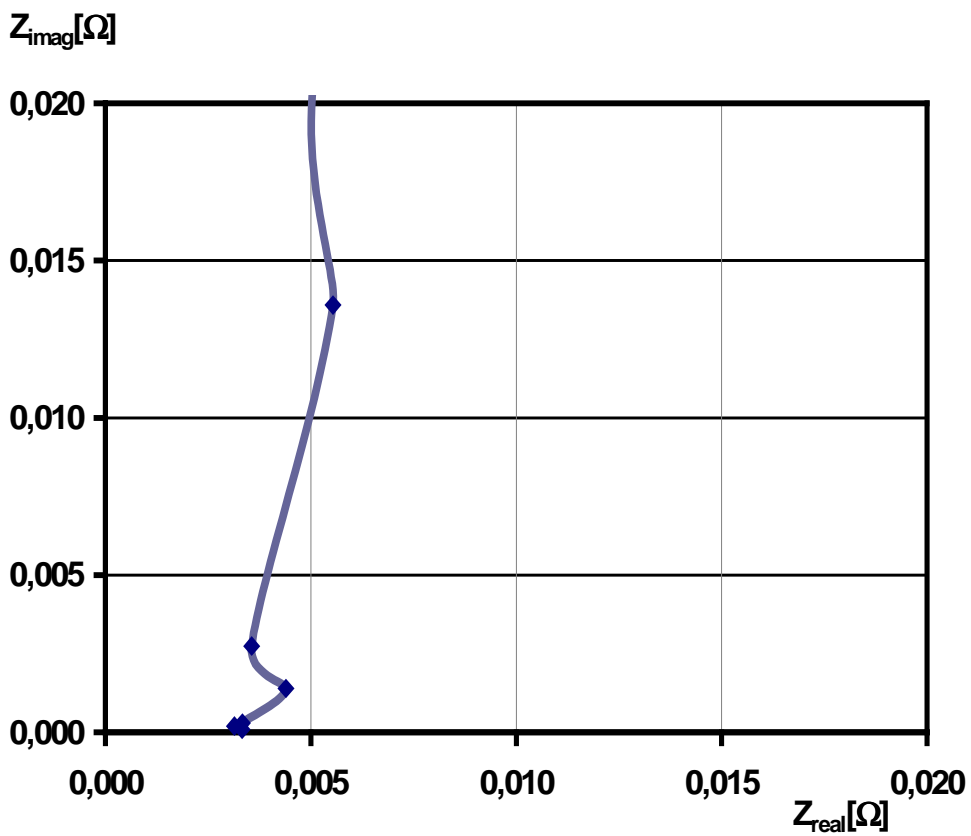
$$R_{m_{5-6}} = 0,254 \text{ m}\Omega$$

$$R_{k_5} = R_{\text{celk}} - R_{p_5} - R_{m_{5-6}} = 3,326 - 2,667 - 0,254 \text{ m}\Omega = 0,405 \text{ m}\Omega$$

Z rozdílů obou měřících metod je patrné, že dostáváme velmi dobrou shodu výsledků, pokud budeme stejnosměrnou čtyřbodovou rozdílovou metodu považovat za referenční, chyba konduktometrické metody při měření nepřesáhne 8%, přičemž dříve spočítaná chyba měření stejnosměrnou čtyřbodovou rozdílovou metodou byla stanovena na 5%.



Obr. 19.: Nyquistův graf závislosti $Z_{m_{5-6}}$ na frekvenci



Obr. 20.: Nyquistův graf závislosti Z_c na frekvenci

7.4 Výsledky získané při vybíjení experimentálního článku pomocí konduktometrické metody

Experimentální článek byl sestaven ze dvou elektrod (kladné a záporné) s nespojitým systémem rovnoběžných žebířů. Protože záporná elektroda měla vyšší kapacitu než kladná, do článku byla přidána pomocná kladná elektroda získaná z průmyslově vyráběných startovacích akumulátorů (AKUMA Mladá Boleslav), která byla umístěna z druhé strany záporné elektrody. Kapacita celého článku byla cca 1,5Ah.

Článek byl vybíjen konstantním proudem 0,5A do konečného napětí 1,6V. Vybíjení bylo přerušováno a pomocí konduktometrické metody byly zjišťovány změny v Nyquistově grafu a vyhodnocovány hodnoty R_{m5-6} a R_{k5} pro obě experimentální elektrody.

Pro zápornou elektrodu v nabitém stavu je Nyquistův graf vyjadřující závislost reálné a imaginární složky impedance Z_{m5-6} a Z_c na frekvenci uveden na obr. 21. a 22. Tatáž závislost pro vybitý stav je na obr. 23. a 24.

Po zanedbání parazitní složky impedance měřícího obvodu je z grafů zřejmé, že impedance aktivní hmoty Z_{m5-6} záporné elektrody má v nabitém stavu čistě odporový charakter, což je v souladu s předchozími měřeními. Ve vybitém stavu při nejnižších kmitočtech průběh tak jednoznačný není, projevuje se zde již elektrochemická přeměna části houbového olova v síran olovnatý, což nepřímo potvrzuje i hodnota spočítaného R_{m5-6} , která vzrostla z 3,16 mΩ na 4,65 mΩ.

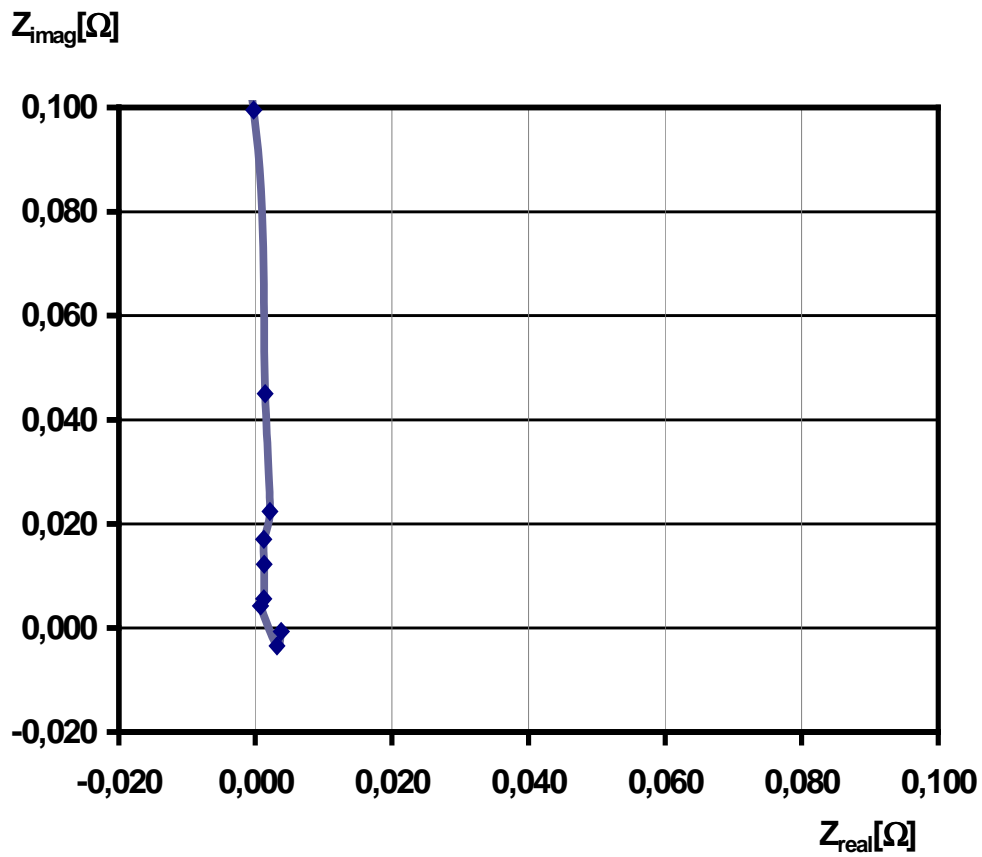
Impedance celková Z_c , obsahuje kromě impedance aktivní hmoty Z_m i impedanci kontaktní vrstvy Z_k a odpor přívodů R_p (změřený před pastováním elektrod), nemá tak jednoznačný průběh. Kromě odporové složky se projevuje kapacitní charakter kontaktní vrstvy kolektor/aktivní hmota. Při vyhodnocování však narážíme na limity použitých přístrojů a zařízení, kdy nejnižší frekvence generátoru signálu je 10Hz a při manuálním odečítání fázového posuvu na osciloskopu u nízkých kmitočtů se dopoušíme chyby přesahující 10%. Z tohoto důvodu je potřeba body v grafech pro nejnižší frekvence brát spíše jen jako orientační. Velikost vypočítaného kontaktního odporu kolektor/aktivní hmota R_{k5} z počáteční hodnoty 25,60 mΩ v průběhu vybíjení klesala až k hodnotě 24,97 mΩ, a na konci vybíjení byla 25,50 mΩ. Toto zjištění je ve shodě s našimi předchozími nálezy, pokles R_k v průběhu vybíjení vysvětlujeme postupným zvětšováním objemu aktivní hmoty a tím snižováním odporu přechodu kolektor/aktivní hmota.

Pro kladnou elektrodu v nabitém stavu je Nyquistův graf vyjadřující závislost reálné a imaginární složky impedance Z_{m5-6} a Z_c na frekvenci uveden na obr. 25. a 26. Tatáž závislost pro vybitý stav je na obr. 27. a 28.

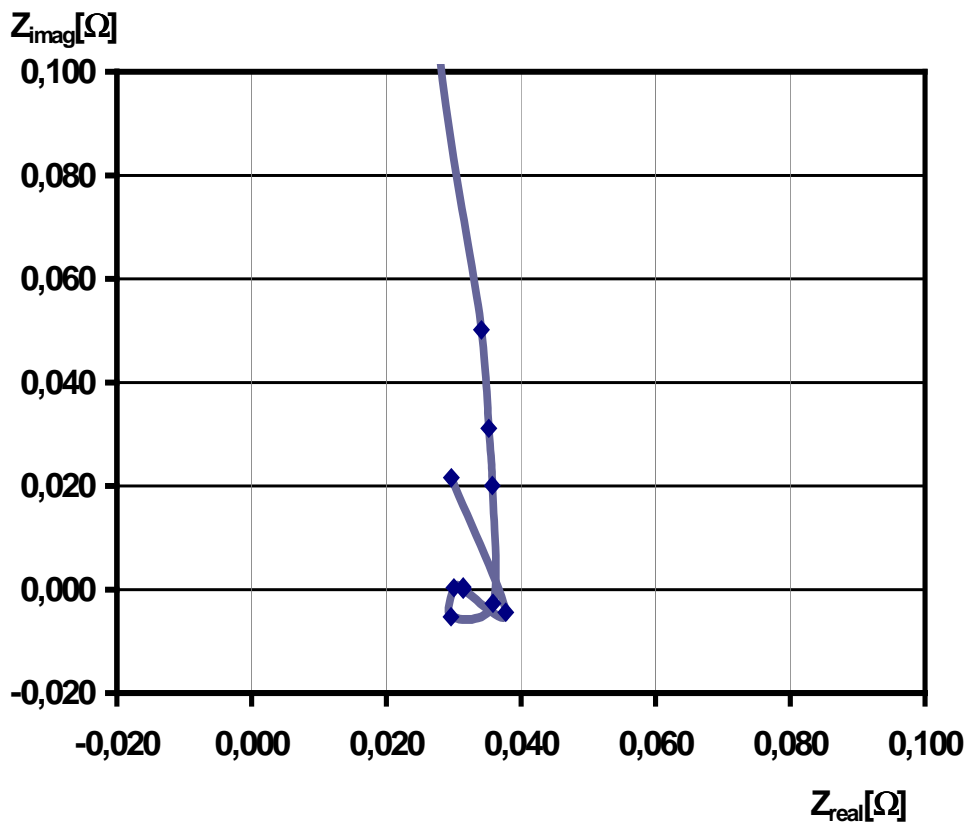
Aktivní hmota kladné elektrody na rozdíl od aktivní hmoty záporné elektrody vykazuje kromě odporové i kapacitní složku, která se v průběhu vybíjení výrazně nemění. Spočítaný odpor R_{m5-6} v průběhu vybíjení roste z původní hodnoty 104 mΩ na hodnotu 138 mΩ.

Porovnání průběhů Z_c pro kladnou elektrodu v nabitém a vybitém stavu (obr. 26. a 28.) nám ukazuje, že kromě zvýšení reálné složky impedance (spočítaná hodnota odporu R_{k5} vzrostla z hodnoty 162 mΩ na hodnotu 252 mΩ) dochází i k výrazné změně kapacitní složky

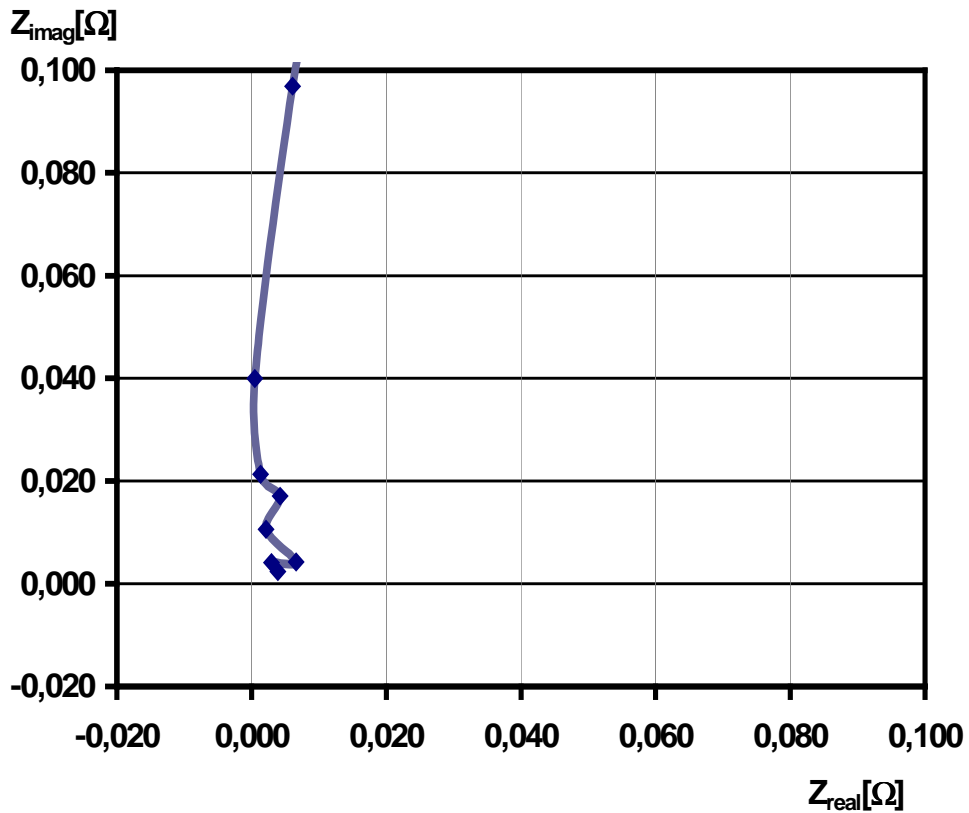
impedance. Pro přesné určení této změny však narážíme opět na omezení použitého měřicího systému.



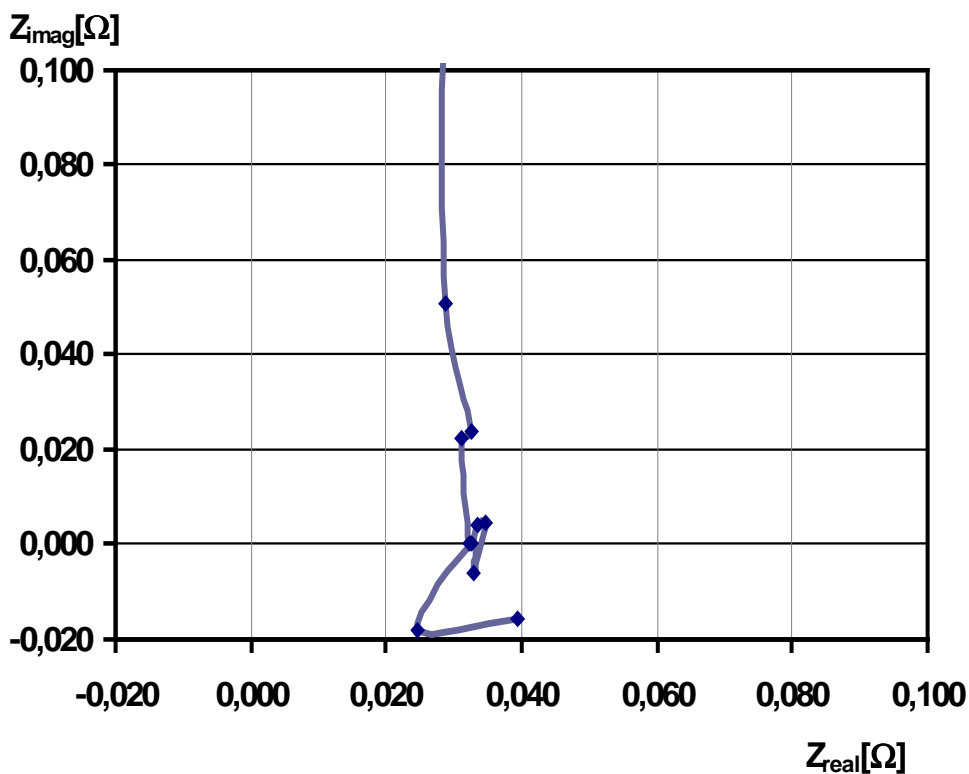
Obr. 21.: Nyquistův graf závislosti $Z_{m_{5-6}}$ na f , nabito



Obr. 22.: Nyquistův graf závislosti Z_c na f , nabito



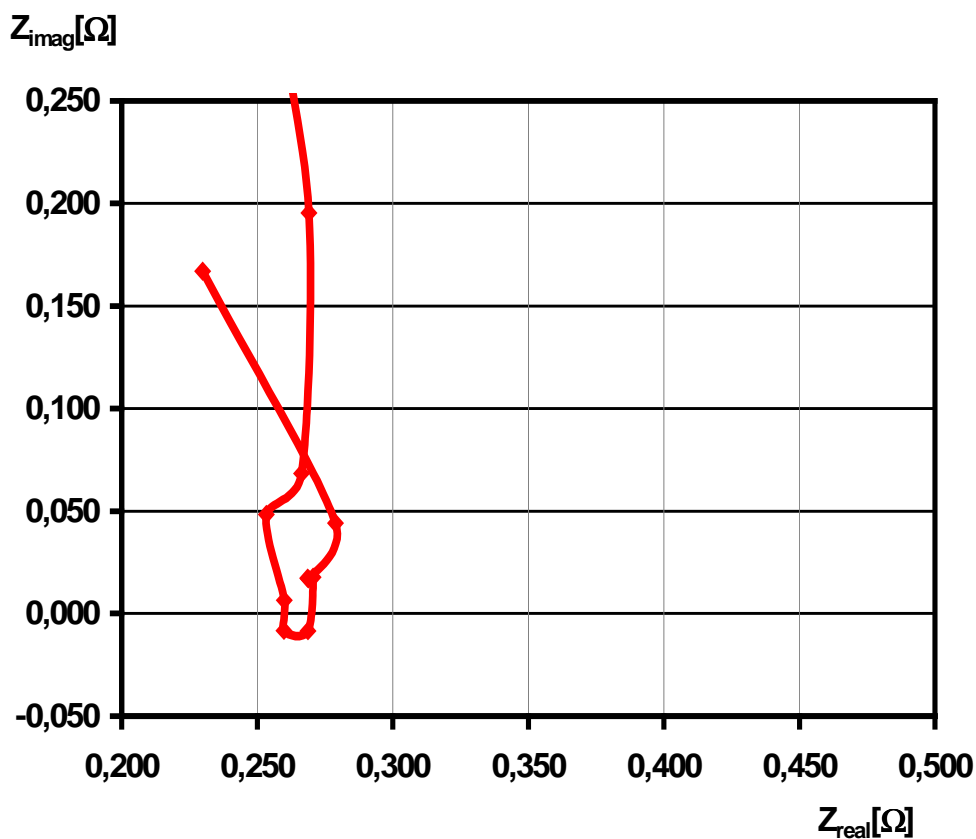
Obr. 23.: Nyquistův graf závislosti $Z_{m_{5-6}}$ na f , vybito



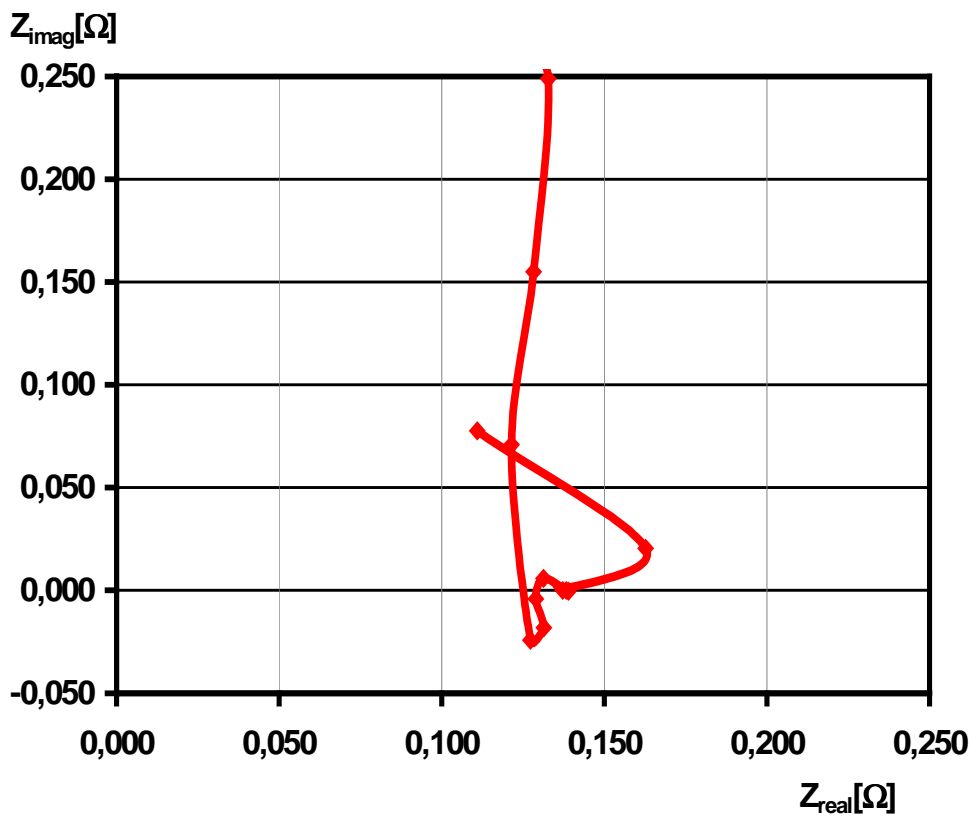
Obr. 24.: Nyquistův graf závislosti Z_c na f , vybito



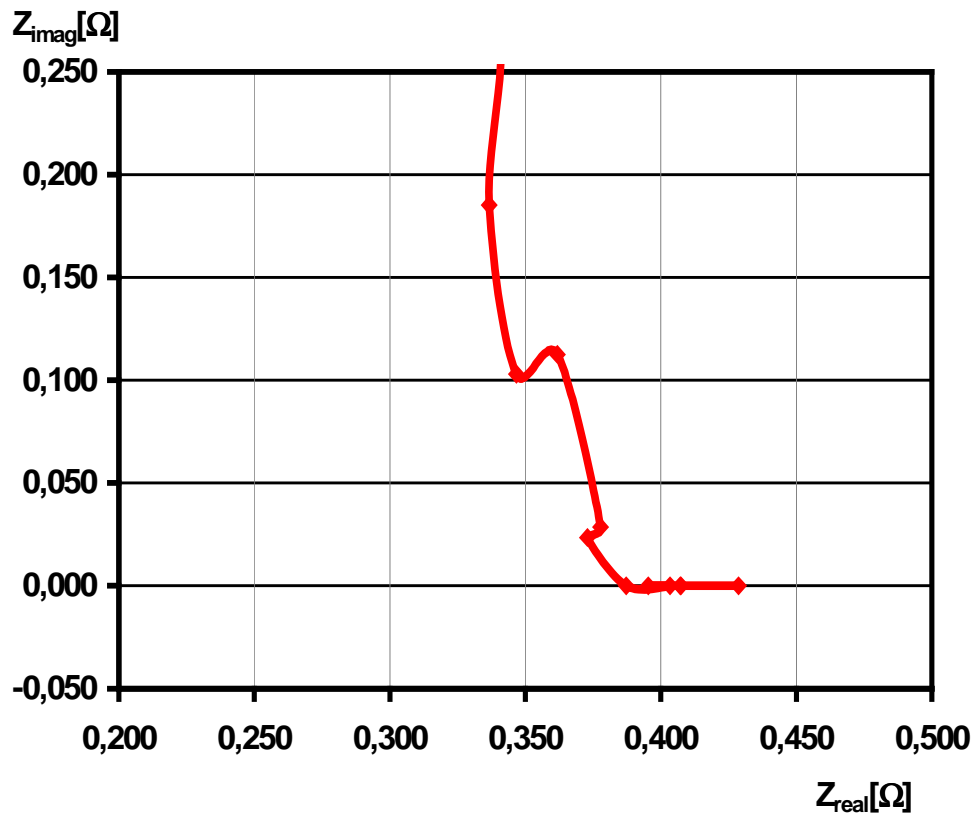
Obr. 25.: Nyquistův graf závislosti $Z_{m_{5-6}}$ na f , nabito



Obr. 26.: Nyquistův graf závislosti Z_c na f , nabito



Obr. 27.: Nyquistův graf závislosti $Z_{m_{5-6}}$ na f , vybito



Obr. 28.: Nyquistův graf závislosti Z_c na f , vybito

7.5 Vliv složení kolektorové slitiny na rychlost koroze

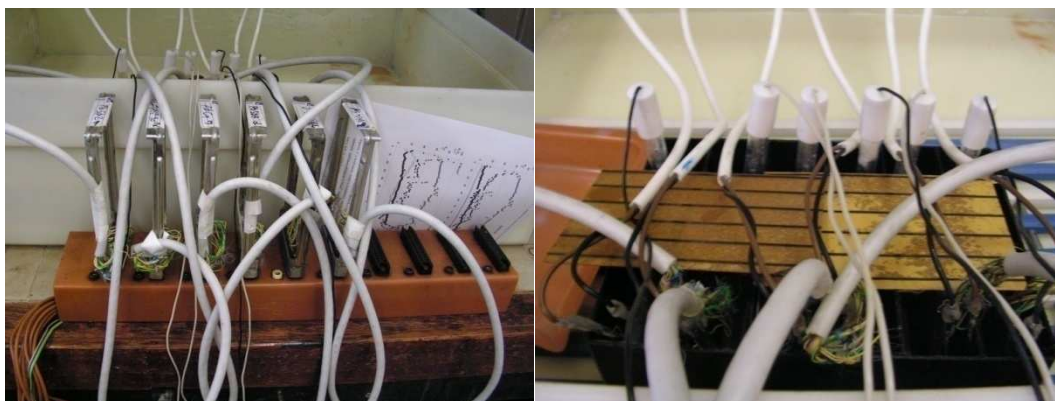
Pro tento experiment bylo zhotoveno celkem pět experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žeber, které se lišili složením kolektorové slitiny, viz tabulka 1.

Tab. 1. Složení kolektorových slitin použitých při experimentu

Kolektor	Složení [hm.%]		
	Ca	Sb	Sn
Pb	-	-	-
PbCa	0,09	-	-
PbCaSn ₁	0,09	-	0,32
PbCaSn ₂	0,09	-	0,7
PbSb ₄	-	5,73	0,27

Jako protielektrody sloužily části napastovaných záporných elektrod získaných ze startovacích akumulátorů vyrobených v podniku AKUMA a.s. Mladá Boleslav.

Články sestávající z experimentální elektrody a dvou protielektrod byly zkompletovány a zalaty kyselinou sírovou o hustotě 1,28g/cm³.



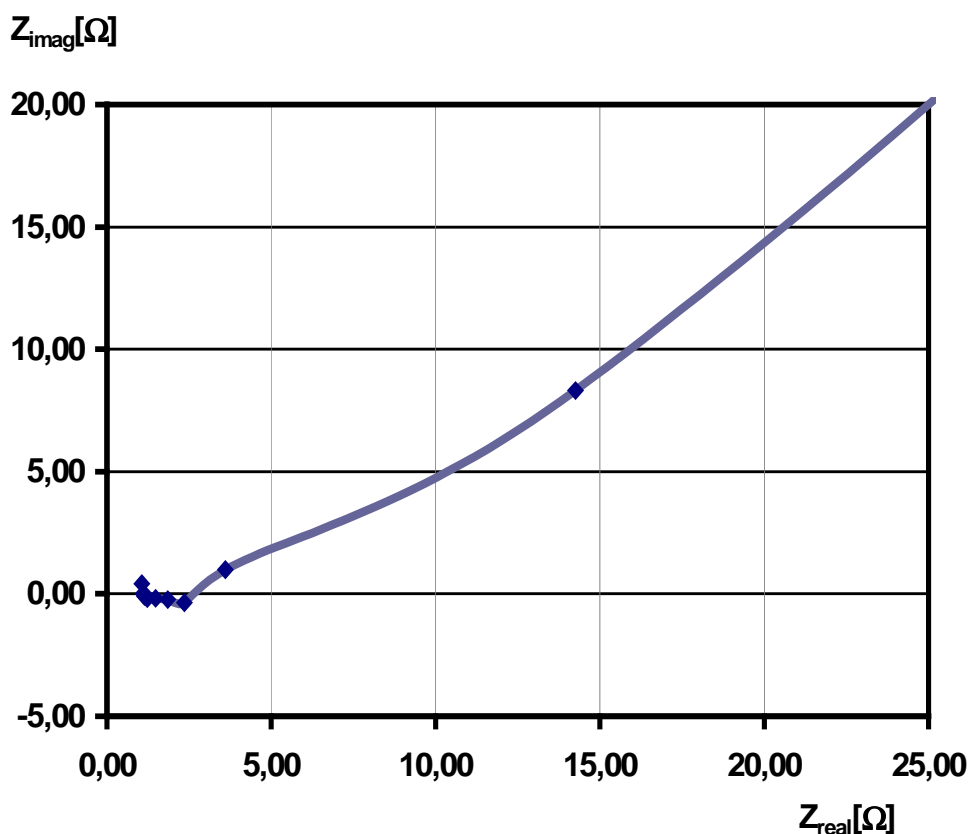
Obr. 29.: Příklad zapojení elektrod z různých slitin na měřícím pracovišti

Po dvou hodinách stání byly články podrobeny režimu nabíjení / stání. Nabíjení i stání trvalo shodně 6 hodin, nabíjení bylo proudem konstantní velikosti 0,3A. Pomocí konduktometrické metody byly zjišťovány změny v Nyquistově grafu a vyhodnocovány hodnoty $R_{m_{5-6}}$ a R_{k_5} pro všechny experimentální elektrody.

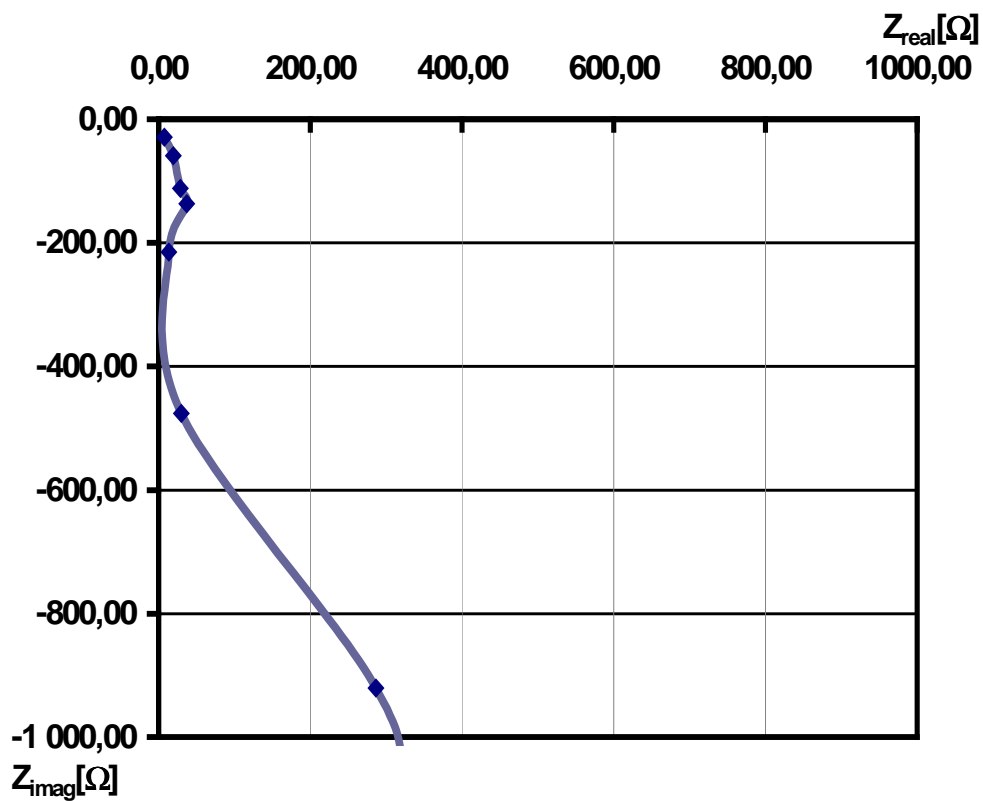
První měření bylo uskutečněno po dvou hodinách stání elektrod v elektrolytu, před začátkem nabíjení. Nyquistovy grafy pro elektrodu PbCaSn₂ jsou uvedeny na obr. 30. a 31. Obdobné závislosti jsme obdrželi pro elektrodu ze slitiny PbCaSn₁. Pro ostatní elektrody byl průběh Z_m jiný, viz obr. 32. a 33. Z porovnání obr. 30. a 32. plyne, že na povrchu elektrod byla vytvořena pasivační nevodivá vrstvička, jejíž přesné složení a množství se lišilo podle složení kolektorové slitiny. Předpokládáme, že tato vrstvička se utvořila oxidací vzdušným kyslíkem a na její tvorbu mohl mít vliv i technologický postup výroby kolektorů. Obr. 31 a 33 svědčí o tom, že celková impedance Z_c má výrazně kapacitní charakter. Po 24 hodinách cyklování (celkem 12 hodin nabíjení a 12 hodin stání) jsou uvedeny výsledky pro elektrodu

PbCaSn₁ na obr. 34. a 35. Další elektrody měly výsledky obdobné. Z obr. 34 plyne, že impedance Z_m má v celém frekvenčním rozsahu měření indukční charakter, který se příliš nemění s použitou frekvencí až při frekvencích nad 10kHz začíná výrazněji stoupat. Jelikož Z_m v tomto měření odpovídá impedanci elektrolytu, předpokládáme, že posunutí do indukční oblasti je způsobeno parazitní impedancí měřicího systému.

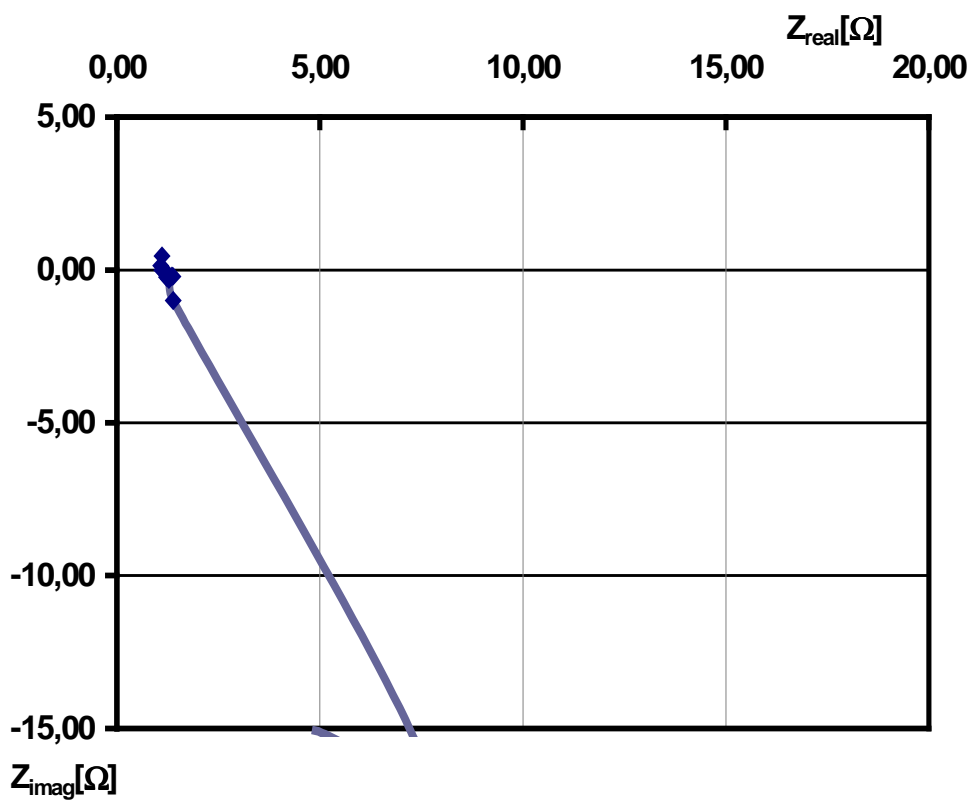
Na obr. 36 a 37 je zachycen poslední stav, kdy elektrody mají za sebou 72 hodin cyklování, tj. 36 hodin nabíjení. Průběh na obr. 34 a 36 je obdobný a odráží impedanci elektrolytu, která se výrazněji nemění. Obr. 37 při porovnání s obr 35 vykazuje změnu při nejvyšších frekvencích. Jak dochází k tvorbě korozní vrstvičky na rozhraní kolektor / elektrolyt tvoří se paralelní RC článek, který je na grafu znázorněn náznakem půloblouku při nejvyšších frekvencích. Bohužel však měření je limitováno horní měřicí frekvencí 50kHz, takže půloblouk je neúplný. Předpokládáme, že s pokračujícím cyklováním bude tento půloblouk stále viditelnější. Náznak tohoto půloblouku, tj. tvorby RC článku je viditelný u kolektorů ze slitin PbCaSn₁, PbCaSn₂, PbCa.



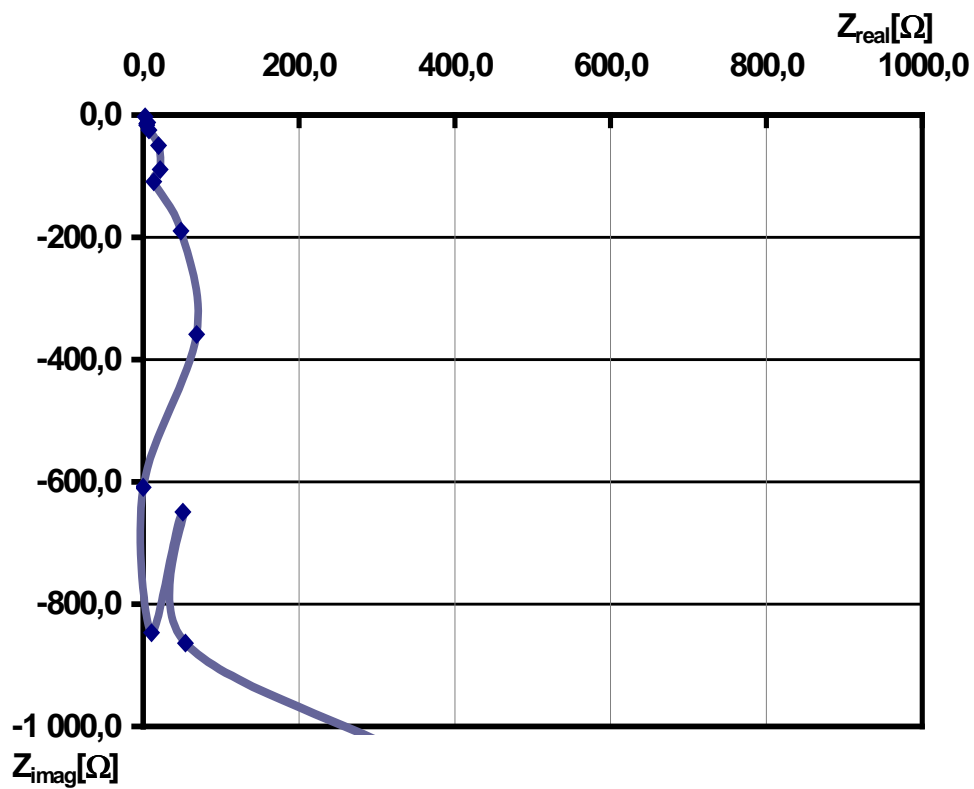
Obr. 30.: Závislost Z_{m5-6} pro slitinu PbCaSn₂



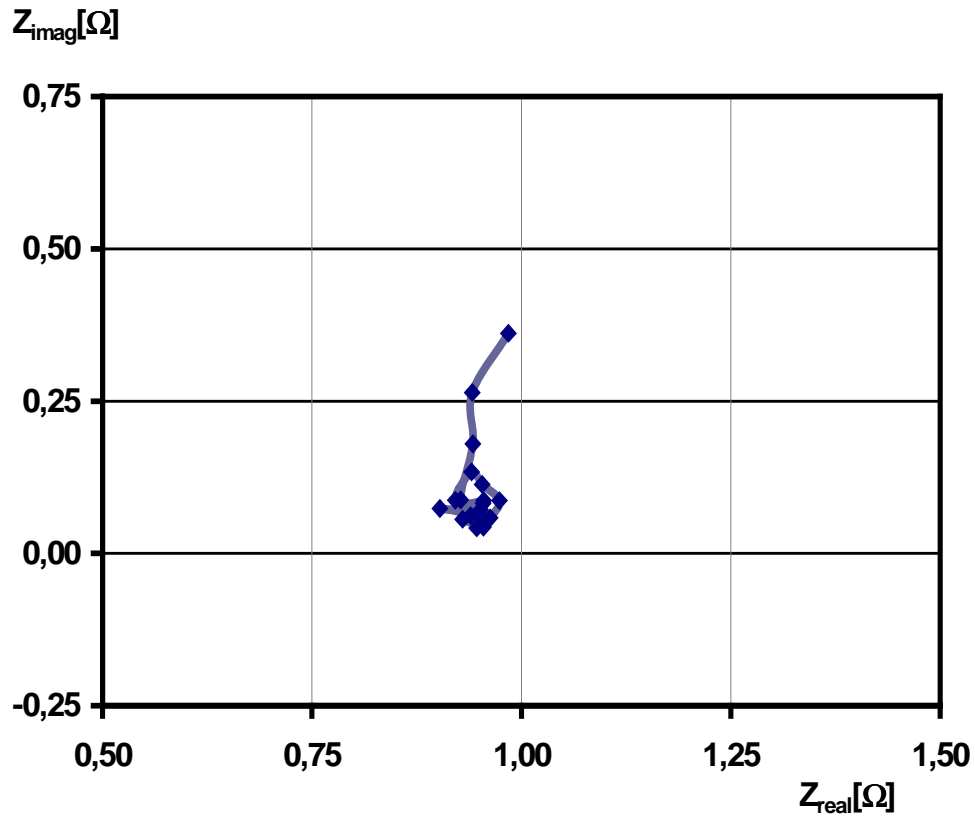
Obr. 31.: Závislost Z_c pro slitinu PbCaSn₂



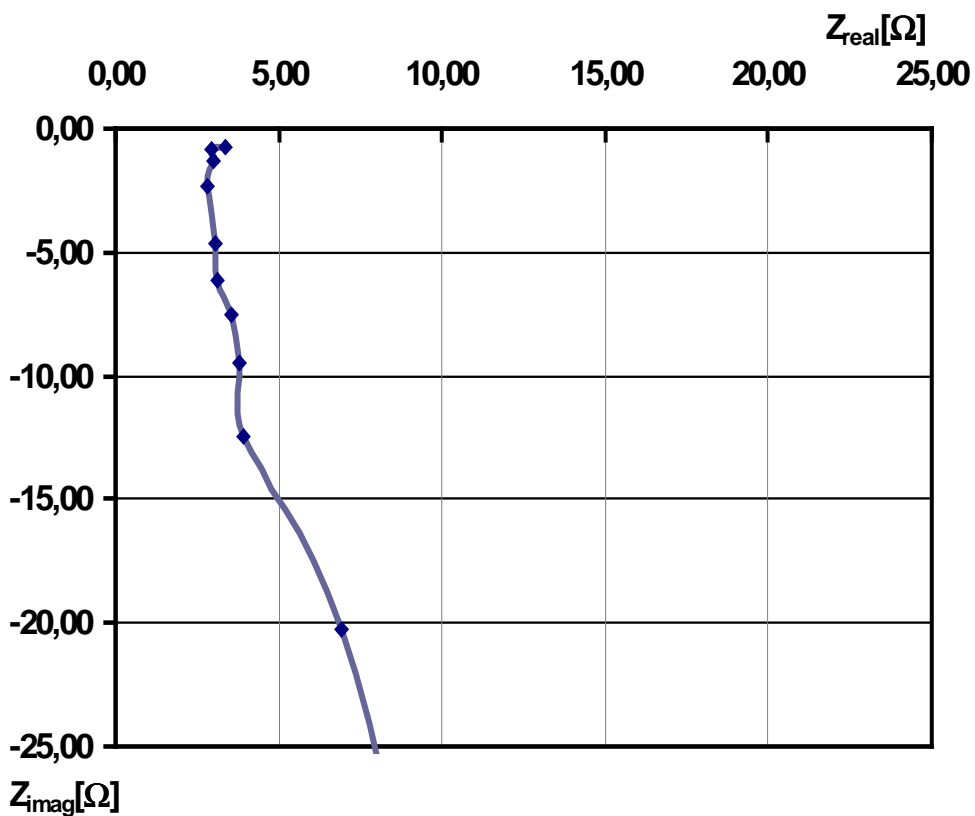
Obr. 32.: Závislost Z_{m₅₋₆} pro slitinu PbSb₄



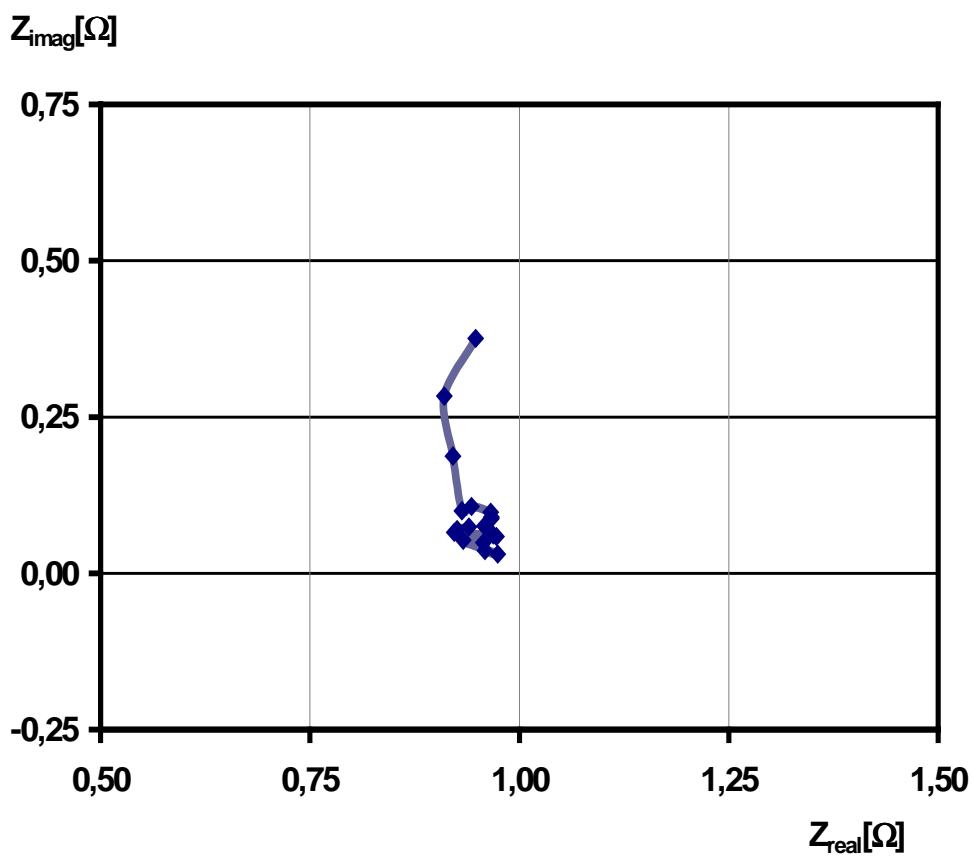
Obr. 33.: Závislost Z_c pro slitinu PbSb₄



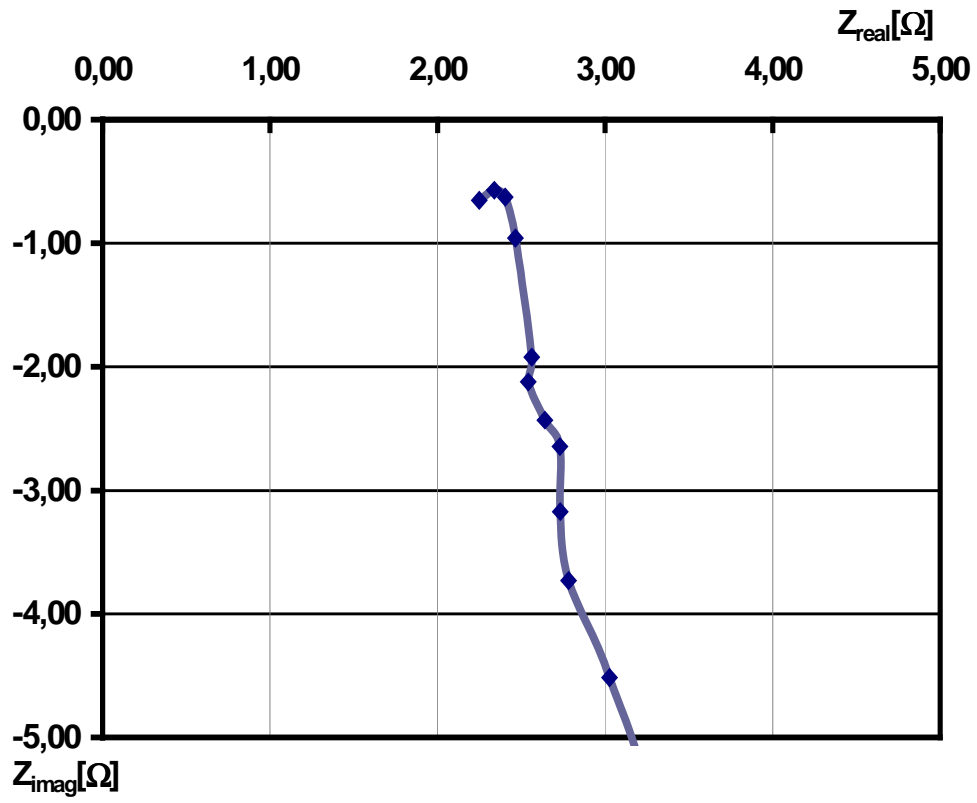
Obr. 34.: Závislost $Z_{m_{5-6}}$ pro slitinu PbCaSn₁



Obr. 35.: Závislost Z_c pro slitinu PbCaSn₁



Obr. 36.: Závislost $Z_{m_{5-6}}$ pro slitinu PbCaSn₁



Obr. 37.: Závislost Z_c pro slitinu PbCaSn₁

8 ZÁVĚR

V práci byla zpracována problematika na téma bipolárních elektrod, včetně globálního hodnocení olověných akumulátorů jako celku z historického hlediska, tak také porovnání bipolárních řešení s monopolárními. Byly popsány trendy pro substrátové materiály ve světě. Byly definovány nejčastější problémy olověných akumulátorů pro komerční využití v hybridních automobilech.

Dále je v práci rozebrána konduktometrická metoda a její vhodnost pro měření odporu korozní vrstvy bipolárních elektrod. Ze všech provedených experimentů vyplývá, že konduktometrická měřicí metoda je vhodná pro měření odporu korozní vrstvy bipolárních elektrod.

V experimentální části jsem se zabýval také měřením experimentálního článku sestávajícího se z kladné a záporné elektrody. Článek jsem vybíjel a pozoroval změny v Nyquistově grafu. Z těchto grafů je patrné, že záporná elektroda v nabitěm stavu má čistě odporový charakter, zatímco ve vybitěm stavu již nemá jednoznačně odporový charakter. Projevuje se zřejmě přeměna houbovitěho olova na síran olovnatý. U kladné elektrody se v nabitěm stavu na rozdíl od záporné elektrody vyskytuje i kapacitní složka, která se s vybíjením výrazně nemění.

Stěžejním experimentem bylo zjišťování vlivu složení kolektorové slitiny na rychlost koroze. Bylo vyrobeno pět experimentálních elektrod s nespojitým rozložením žeber z různých slitin. Měření bylo prováděno po 24 hodinách (tj. 12h nabíjení a 12h stání). Vezmeme-li například elektrodu z materiálu PbCaSn1 je z průběhů Nyquistových grafů obr. 34. – 37. patrné, že postupně dochází k tvorbě korozní vrstvičky na rozhraní kolektor / elektrolyt tvoří se paralelní RC článek, který je na grafu znázorněn náznakem půloblouku při nejvyšších frekvencích. Bohužel však měření je limitováno horní měřicí frekvencí 50kHz, takže půloblouk je neúplný. Předpokládáme, že s pokračujícím cyklováním bude tento půloblouk stále viditelnější. Náznak tohoto půloblouku, tj. tvorby RC článku je viditelný u kolektorů ze slitin PbCaSn1, PbCaSn2, PbCa.

Bohužel experimenty v elektrochemii jsou často velmi časově náročné a tak v době psaní této práce ještě není hlavní experiment u konce. Nicméně postupné výsledky, které jsou v této práci publikovány naznačují, že nastolený směr výzkumu je správný a konduktometrická metoda bude vhodným nástrojem pro měření korozních stavů na povrchu kolektoru.

9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SAAKES, Michel. Bipolar Lead-Acid batteries for hybrid vehicles. Journal of power sources [online]. Leden 2005 [cit 10.12.2008]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.
- [2] KAO, Wen-Hong. Substrate materials for bipolar lead/acid batteries. Journal of power sources [online]. Únor 1997 [cit 10.12.2008]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.
- [3] SAAKES, Michel. Performance and use of composite-substrate-based bipolar lead/acid batteries for pulsed-power applications. Journal of power sources [online]. Listopad 1996 [cit 10.12.2008]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.
- [4] COUX, M. Bipolar Lead-Acid batteries: effect of membrane conductivity on performance Journal of power sources [online]. Leden 1999 [cit 10.12.2008]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.
- [5] LOYNS, A. Bipolar batteries based on Ebonex technology. Journal of power sources [online]. Leden 2005 [cit 10.12.2008]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.
- [6] KARAMI, H. Lead-acid bipolar battery assembled with primary chemically formed positive pasted electrode. Journal of power sources [online]. Prosinec 2006 [cit 10.12.2008]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.
- [7] ABRAHAM, Pavel. *Studium PSOC režimu ve VRLA člancích olověného akumulátoru* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 56 s.
- [8] *Lead-acid battery*. [cit. 2008-10-12]. Dostupné na WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lead-acid_battery>.
- [9] HAMMERBAUER, Jiří. *Olověné akumulátory*. 20s [cit. 2007-10-12]. Dostupné na WWW: <www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>.
- [10] BULLOCK, M. *Lead acid batteries*. Journal of power sources [online]. Leden 1994 [cit 11.12.2008]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.
- [11] MCDONALD, D.: *Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science. Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. Journal of power sources [online]. Březen 1991 [cit 11.3.2009]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>
- [12] CALÁBEK, M; BAČA, P.: *Resistance change and premature capacity loss in lead battery plates*. Journal of power sources [online]. Duben 1996 [cit 26.4.2009]. Dostupné na WWW<<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03787753>>.

- [13] BAČA, P.: *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů.* Vědecký spis VUT FEKT Brno, 2003. s. 1-40. ISBN: 80-214-2363-3.

Seznam obrázků

OBR. 1: KONSTRUKCE MONOPOLÁRNÍHO ČLÁNKU	9
OBR. 2: BIPOLÁRNÍ KONSTRUKCE ČLÁNKU	10
OBR. 3: STRUKTURA BIPOLÁRNÍHO ČLÁNKU	11
OBR. 4A,B: VODIVOSTNÍ NÁDOBK A NÁHRADNÍ SCHÉMA	17
OBR. 5: RANDESŮV EKVIVALENTNÍ OBVOD ELEKTROCHEMICKÉ CELY	18
OBR. 6: ČTYŘELEKTRODOVÁ KONDUKTOMETRICKÁ METODA	19
OBR. 7: KOLEKTOR S NESPOJITÝM SYSTÉMEM ROVNOBĚŽNÝCH ŽEBER. A-PROUDOVÉ PŘÍVODY, B-NAPĚŤOVÉ PŘÍVODY	19
OBR. 8: NÁHRADNÍ SCHÉMA ELEKTRODY S KOLEKTOREM S NESPOJITÝM SYSTÉMEM ROVNOBĚŽNÝCH ŽEBER	20
OBR. 9.: MODELOVÁ ELEKTRODA	23
OBR. 10.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_C NA FREKVENCI PRO ODPOROVÝ MODEL ELEKTRODY ²⁴	
OBR. 11.: PŘÍKLADY NYQUISTOVÝCH GRAFŮ A ODPOVÍDAJÍCÍ NÁHRADNÍ SCHÉMATA	24
OBR. 12.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_C NA FREKVENCI PRO ODPOROVĚ/KAPACITNÍ MODEL ELEKTRODY	26
OBR. 13.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_M NA FREKVENCI PRO ODPOROVĚ/KAPACITNÍ MODEL ELEKTRODY	26
OBR. 14: ZÁVISLOST HODNOTY MAXIMÁLNÍHO NAPĚTÍ NA PŘILOŽENÉM STŘÍDAVÉM PROUDU PRO ELEKTRODU VE DVOJELEKTRODOVÉM ZAPOJENÍ.	27
OBR. 15: ZÁVISLOST HODNOTY ABSOLUTNÍ IMPEDANCE NA PŘILOŽENÉM STŘÍDAVÉM NAPĚTÍ PRO ELEKTRODU VE DVOJELEKTRODOVÉM ZAPOJENÍ.	28
OBR. 16: ZÁVISLOST HODNOTY MAXIMÁLNÍHO NAPĚTÍ NA PŘILOŽENÉM STŘÍDAVÉM PROUDU PRO ELEKTRODU VE DVOJELEKTRODOVÉM ZAPOJENÍ.	29
OBR. 17: ZÁVISLOST HODNOTY REÁLNÉ SLOŽKY IMEDANCE NA PŘILOŽENÉM STŘÍDAVÉM PROUDU PRO ELEKTRODU VE DVOJELEKTRODOVÉM ZAPOJENÍ.	29
OBR. 18: ZÁVISLOST HODNOTY IMAGINÁRNÍ SLOŽKY IMEDANCE NA PŘILOŽENÉM STŘÍDAVÉM PROUDU PRO ELEKTRODU VE DVOJELEKTRODOVÉM ZAPOJENÍ.	30
OBR. 19.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI $Z_{M_{5-6}}$ NA FREKVENCI	32
OBR. 20.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_C NA FREKVENCI	32
OBR. 21.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI $Z_{M_{5-6}}$ NA F, NABITO	34
OBR. 22.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_C NA F, NABITO	35
OBR. 23.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI $Z_{M_{5-6}}$ NA F, VYBITO	35
OBR. 24.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_C NA F, VYBITO	36
OBR. 25.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI $Z_{M_{5-6}}$ NA F, NABITO	36
OBR. 26.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_C NA F, NABITO	37
OBR. 27.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI $Z_{M_{5-6}}$ NA F, VYBITO	37
OBR. 28.: NYQUISTŮV GRAF ZÁVISLOSTI Z_C NA F, VYBITO	38

OBR. 29.: PŘÍKLAD ZAPOJENÍ ELEKTROD Z RŮZNÝCH SLITIN NA MĚŘÍCÍM PRACOVIŠTI	39
OBR. 30.: ZÁVISLOST $Z_{M_{5-6}}$ PRO SLITINU $PbCaSn_2$	40
OBR. 31.: ZÁVISLOST Z_C PRO SLITINU $PbCaSn_2$	41
OBR. 32.: ZÁVISLOST $Z_{M_{5-6}}$ PRO SLITINU $PbSb_4$	41
OBR. 33.: ZÁVISLOST Z_C PRO SLITINU $PbSb_4$	42
OBR. 34.: ZÁVISLOST $Z_{M_{5-6}}$ PRO SLITINU $PbCaSn_1$	42
OBR. 35.: ZÁVISLOST Z_C PRO SLITINU $PbCaSn_1$	43
OBR. 36.: ZÁVISLOST $Z_{M_{5-6}}$ PRO SLITINU $PbCaSn_1$	43
OBR. 37.: ZÁVISLOST Z_C PRO SLITINU $PbCaSn_1$	44

Seznam tabulek

TAB. 1. SLOŽENÍ KOLEKTOROVÝCH SLITIN POUŽITÝCH PŘI EXPERIMENTU

39

Seznam použitých zkratk a symbolů

f	frekvence
R	odpor
R_p	odpor přívodů
ρ	měrný odpor
G	vodivost
l	vzdálenost elektrod
A	plocha elektrod
κ	měrná vodivost
I	proud
t	čas
R_m	odpor aktivní hmoty
Z_c	celková impedance
Θ	konstanta vodivosti nádoby
Z	impedance
X_c	kapacitní reaktance
C	kapacita
U	napětí
Z_w	Warburgova impedance
Z_k	impedance korozního rozhraní
Z_m	impedance aktivní hmoty

Pokud není uvedeno jinak, je používána soustava jednotek SI.

10 PŘÍLOHY NA CD

10.1 Tabulky a grafy naměřených výsledků