

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**

IMPEDANČNÍ MĚŘENÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

IMPEDANCE MEASUREMENTS OF LEAD-ACID ACCUMULATORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

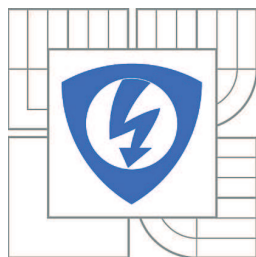
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. SEBASTIAN VACULÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PAVEL ABRAHAM

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Sebastian Vaculík

ID: 106848

Ročník: 2

Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Impedanční měření olověných akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s teorií impedančního měření a s problematikou životnosti olověných akumulátorů pro hybridních elektrických vozidel. Na pracovišti elektrochemických zdrojů vytvořte sadu experimentálních elektrod. Proveďte a vyhodnoťte měření na těchto elektrodách. Určete náhradní obvod modelující chování systému. Vyčíslete parametry jednotlivých prvků náhradního obvodu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

Vedoucí práce: Ing. Pavel Abraham

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt:

Hlavním cílem této práce bylo přispět k objasnění elektrochemických dějů, ke kterým docházelo ve zkoumaných experimentálních člancích olověných akumulátorů. K tomuto účelu byla použita elektrochemická impedanční spektroskopie. Pro získání výsledků, uvedených v praktické části práce, byly použity dvě metody měření. Pomocí první z nich byla zjišťována impedance celého článku. Druhou byla zkoumána impedanční charakteristika přímo mezi žebry kolektorů uvnitř experimentální elektrody. Data byla vyhodnocována pomocí elektrických náhradních obvodů popsaných v teoretické části. Výsledky jsou shrnuty v závěru práce.

Klíčová slova:

Elektrické náhradní obvody, elektrochemická impedanční spektroskopie, PCL-3 efekt, princip olověného akumulátoru, režim částečného nabití.

Abstract:

The main aim of this paper is to contribute to the elucidation of electrochemical processes. These processes occur in the investigated experimental lead-acid cell. For this purpose, electrochemical impedance spectroscopy was used. There are two methods of measurement presented. First one is used to measure impedance between electrodes. Second one is used to measure impedance of collector ribs inside positive or negative electrode. The results are represented by electrical equivalent circuits, whose elements are described in detail in the theoretical part.

Keywords:

Electrical equivalent circuit, electrochemical impedance spectroscopy, Partial State of Charge, PCL-3 effect, principle of lead-acid accumulators.

Bibliografická citace díla:

VACULÍK, S. *Impedanční měření olověných akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 55 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Abraham.

Prohlášení o původnosti díla:

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma **Impedanční měření olověných akumulátorů** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové 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 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 24. května 2012

.....
podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Abrahamovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne 24. května 2012

.....
podpis autora

OBSAH:

SEZNAM OBRÁZKŮ:	8
SEZNAM TABULEK:	10
ÚVOD	11
1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE	12
1.1 Primární články	12
1.2 Sekundární články.....	12
1.3 Palivové články	13
2 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY	14
2.1 Složení	14
2.2 Princip olověného akumulátoru	16
2.3 Životnost olověných akumulátorů v hybridních vozidlech.....	17
3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	19
3.1 Elektrické ekvivalentní modely	20
3.1.1 <i>Ideální prvky modelů</i>	20
3.1.2 <i>Odvozené prvky</i>	23
3.1.3 <i>Model pro reálnou nehomogenní dvouvrstvu</i>	29
4 PŘÍPRAVA EXPERIMENTÁLNÍCH ČLÁNKŮ	30
4.1 Experimentální elektroda.....	30
4.2 Výroba protielektrod	31
5 MĚŘICÍ PRACOVNÍ MÍSTĚ	32
5.1 Měřicí přípravek	33
6 METODIKA MĚŘENÍ	34
6.1 Měření odporů přívodních vodičů	34
6.2 Čtyřbodová rozdílová metoda střídavým proudem.....	35
6.3 Dvoubodové měření celého článku	37

7	VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ	38
7.1	Ustálení před měřením	38
7.2	Určení míry ovlivnění měřeného článku	39
7.2.1	<i>Naměřené hodnoty</i>	40
7.2.2	<i>Diskuze měření</i>	42
7.3	Převybití zkoumaného článku	42
7.3.1	<i>Naměřené a vypočítané hodnoty</i>	43
7.3.2	<i>Diskuze měření</i>	46
7.4	Různá koncentrace TiO_2 v aktivní hmotě záporné elektrody	46
7.4.1	<i>Naměřené a vypočítané hodnoty</i>	47
7.4.2	<i>Diskuze měření</i>	50
8	ZÁVĚR	51
9	ZDROJE:	52
	SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK	54

Seznam obrázků:

Obr. 1: <i>Princip činnosti vodíkového palivového článku [5]</i>	13
Obr. 2: <i>Složení olověného akumulátoru [7]</i>	15
Obr. 3: <i>Nabíjení olověného akumulátoru [15]</i>	16
Obr. 4: <i>Vybíjení olověného akumulátoru [15]</i>	16
Obr. 5: <i>Pracovní rozsah akumulátorů v hybridních vozidlech [13]</i>	17
Obr. 6: <i>Schematické značka rezistoru</i>	21
Obr. 7: <i>Niquistův graf znázorňující impedanci rezistoru</i>	21
Obr. 8: <i>Schematická značka induktoru</i>	21
Obr. 9: <i>Niquistův graf znázorňující impedanci ideálního induktoru</i>	21
Obr. 10: <i>Schematická značka kondenzátoru</i>	22
Obr. 11: <i>Niquistův znázorňující impedanci ideálního kondenzátoru</i>	22
Obr. 12: <i>Schematická značka CPE</i>	24
Obr. 13: <i>Niquistův graf znázorňující impedanci CPE</i>	24
Obr. 14: <i>Schematická značka Warburgovy impedance pro nekonečnou difuzi</i>	25
Obr. 15: <i>Niquistův graf znázorňující Warburgovu impedanci pro nekonečnou difuzi</i>	25
Obr. 16: <i>Schematická značka pro Warburgovu konvekční difuzi</i>	26
Obr. 17: <i>Niquistův graf znázorňující Warburgovu konvekční difuzi</i>	26
Obr. 18: <i>Schematická značka prvku pro lineární difuzi</i>	27
Obr. 19: <i>Niquistův graf znázorňující impedanci prvku pro lineární difuzi</i>	27
Obr. 20: <i>Schematická značka prvku Gerischerovi impedance</i>	28
Obr. 21: <i>Niquistův graf znázorňující Gerischerovu impedanci</i>	28
Obr. 22: <i>Ekvivalentní model nehomogenní dvouvrstvy</i>	29
Obr. 23: <i>Niquistův graf impedance tvořené nehomogenní dvouvrstvou</i>	29
Obr. 24: <i>Výroba první části experimentální elektrody</i>	30
Obr. 25: <i>Výroba druhé části experimentální elektrody</i>	30

Obr. 26: <i>Hotová experimentální elektroda.</i>	31
Obr. 27: <i>Protielektroda.</i>	31
Obr. 28: <i>Potentiostat VSP od firmy BioLogic [16].</i>	32
Obr. 29: <i>Měřicí přípravek.</i>	33
Obr. 30: <i>Experimentální elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebber [1].</i>	34
Obr. 31: <i>Náhradní schéma experimentální elektrody s nespojitým systémem žebber.</i>	35
Obr. 32: <i>Schéma zapojení pro čtyřbodovou rozdílovou metodu střídavým proudem.</i>	36
Obr. 33: <i>Schéma zapojení dvoubodové metody.</i>	37
Obr. 34: <i>Ustalovací křivka kladné elektrody.</i>	39
Obr. 35: <i>Průběhy znázorňující impedanci mezi 3. a 4. žebrem kladné elektrody.</i>	40
Obr. 36: <i>Průběhy znázorňující celkovou impedanci mezi 3. a 4. žebrem (2. krok).</i>	40
Obr. 37: <i>Impedance tvořená především dvouvrstvou žebříku a aktivní hmota.</i>	41
Obr. 38: <i>Průběh impedance celého článku.</i>	41
Obr. 39: <i>Zvolený elektrický ekvivalentní model.</i>	43
Obr. 40: <i>Impedance tvořená hmotou mezi 3. a 4. žebrem.</i>	43
Obr. 41: <i>Průběhy znázorňující celkovou impedanci mezi 3. a 4. žebrem (2. krok)</i>	44
Obr. 42: <i>Impedance celého článku.</i>	45
Obr. 43: <i>Zvolený elektrický ekvivalentní model.</i>	47
Obr. 44: <i>Impedance měřená mezi žebry záporné elektrody s příměsí 0,78 % TiO₂.</i>	47
Obr. 45: <i>Impedance článků s různou koncentrací TiO₂ v aktivní hmotě záporné elektrody.</i> ..	48
Obr. 46: <i>Detail fitu části impedančních charakteristik článků s různou koncentrací příměsí TiO₂ v aktivní hmotě záporné elektrody.</i>	49

Seznam tabulek:

Tab. 1: <i>Přehled prvků ekvivalentních modelů.</i>	28
Tab. 2: <i>Nastavení přístroje při experimentech.</i>	38
Tab. 3: <i>Odchyšky reálné a imaginární složky impedance jednotlivých měření.</i>	42
Tab. 4: <i>Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu pro impedanci hmoty mezi 3. a 4. žebrem experimentální elektrody.</i>	43
Tab. 5: <i>Hodnoty náhradního obvodu s pseudokapacitami pro impedanci mezi 3. a 4. žebrem experimentální elektrody.</i>	43
Tab. 6: <i>Hodnoty charakteristické kapacity pro impedanci mezi 3. a 4. žebrem.</i>	43
Tab. 7: <i>Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu</i>	44
Tab. 8: <i>Hodnoty náhradního obvodu s pseudokapacitami pro průběhy znázorněné na obrázku č. 41.</i>	44
Tab. 9: <i>Hodnoty charakteristické kapacity průběhů znázorněné na obrázku č. 41.</i>	44
Tab. 10: <i>Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu</i>	45
Tab. 11: <i>Hodnoty náhradního obvodu s pseudokapacitami pro průběhy měřené na celém článku.</i>	45
Tab. 12: <i>Hodnoty charakteristické kapacity pro průběhy měřené na celém článku.</i>	45
Tab. 13: <i>Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu pro průběhy měřené na člancích.</i>	49
Tab. 14: <i>Hodnoty náhradního obvodu s pseudokapacitami pro průběhy měřené na celých člancích.</i>	49
Tab. 15: <i>Hodnoty charakteristické kapacity a odporu R_k, tvořeného především dvouvstvou na rozhraní žebra a aktivní hmoty záporné elektrody.</i>	50

Úvod

Bez elektrické energie si většina lidí nedokáže život v dnešní době už ani představit. Proto se hledají stále nové a efektivnější způsoby její výroby, ale také uchovávání. S tím souvisí i výzkum akumulátorů. Je kladen důraz na zlepšení nejrůznějších parametrů, jako např. hmotnost, kapacita, životnost, spolehlivost, aj.

V současnosti tvoří olověné akumulátory přibližně 60 % všech prodaných akumulátorů [15]. Mezi jejich nesporné výhody patří nízká pořizovací cena, vysoká spolehlivost, nízké nároky na údržbu, vysoké napětí na článek (2,1 V), velmi vysoká proudová zatížitelnost a vysoká recyklovatelnost. Jejich hlavní nevýhody tkví ve vysoké hmotnosti a relativně nízké životnosti (v porovnání s ostatními průmyslově používanými akumulátory), která je způsobena ve většině případů elektrochemickými změnami probíhajícími na kladné elektrodě. Výjimkou je tzv. PSoC režim (režim částečného nabití), který se využívá v hybridních vozidlech. Při takovémto provozu akumulátorů dochází k tzv. PCL-3 efektu (efekt předčasné ztráty kapacity) způsobeného degradací záporné elektrody.

V teoretické části této práce je uveden princip olověných akumulátorů a rozebrána problematika jejich životnosti v hybridních elektrických vozidlech. Následuje popis konstrukce experimentálních článků olověných akumulátorů s nespojitým systémem rovnoběžných žebor, vytvořených na pracovišti elektrochemických zdrojů VUT v Brně, na kterých probíhala měření pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie.

Jedná se o velice rozšířenou metodu, jejíž princip spočívá ve vyhodnocování impedanční odezvy zkoumaného elektrochemického systému buzeného harmonickým signálem o různých frekvencích. Takto nově získané poznatky by měly napomoci k lepšímu pochopení dějů, ke kterým ve zkoumaných člancích dochází.

1 Elektrochemické zdroje

Elektrochemické zdroje pomocí spontánních nebo řízených redoxních reakcí s transportem elektronů vnějším obvodem přeměňují chemickou energii v elektrickou.

Základní jednotkou je článek složený z kladné a záporné elektrody, které jsou odděleny separátorem, aby nedošlo k jejich vzájemnému zkratu. Jednotlivé články jsou poté paralelně či sériově propojeny do tzv. baterií, aby bylo dosaženo požadované kapacity a napětí.

Podle vlastností rozlišujeme primární, sekundární a palivové články [15].

1.1 Primární články

Tvoří skupinu článků určených k jednorázovému použití, neboť při jejich vybíjení dochází k degradaci materiálů, z nichž jsou vyrobeny. Obvykle je dělíme na suché články, články na bázi lithia a tepelné články.

Suché články mají většinou válcový nebo knoflíkový tvar. Svůj název dostaly podle elektrolytu ve formě pasty či gelu. Ten se při vybíjení mění na pevné složky, které v článku zůstávají, a složky plynné, které unikají póry do okolí.

Lithiové články se vyznačují vyšší energií než většina výše uvedených článků suchých. To je způsobeno vysokým oxidačním potenciálem. Protože však lithium reaguje bouřlivě s vodou i plynným kyslíkem, musejí být použity jiné než vodné elektrolyty. Z tohoto důvodu je jejich výroba dražší.

U tepelných článků je elektrolyt tvořen anorganickou solí, která se stává vodivou až po jejím roztavení teplem z pyrotechnického zdroje. Ten je aktivován mechanicky nebo elektricky. Díky tomu je dosaženo velké jednotkové kapacity a nulového samovybití [15].

1.2 Sekundární články

U těchto článků jsou reakce, ke kterým dochází při jejich vybíjení vratné, takže připojením vnějšího zdroje stejnosměrného elektrického proudu mohou být opětovně nabity. Díky této schopnosti bývají často označovány jako akumulátory. Počet cyklů nabití a vybití je jedním z hlavních charakteristických parametrů [12, 15].

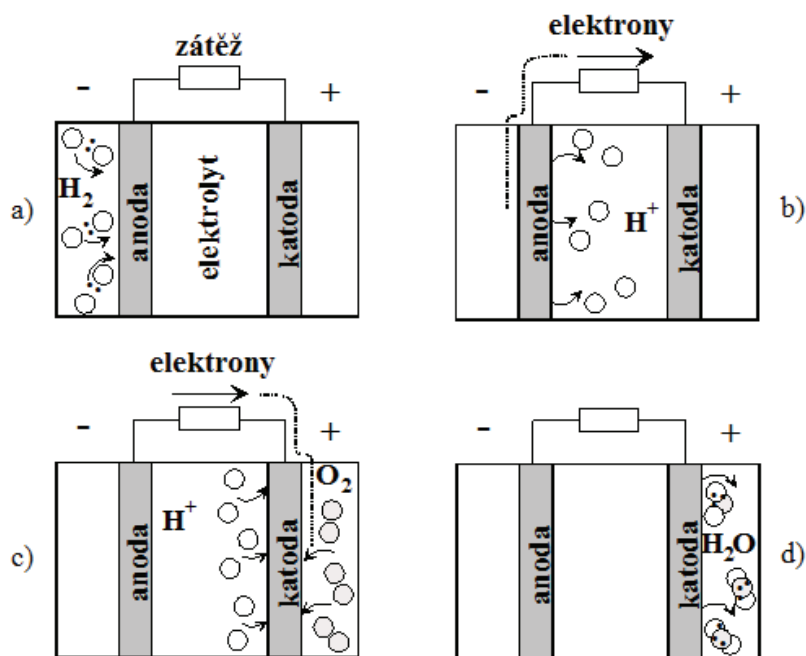
Sekundární články můžeme rozdělit do těchto základních skupin [12]:

- a) olověné akumulátory
- b) akumulátory na bázi niklu (NiCd, NiFe, NiMH)
- c) akumulátory na bázi lithia (Li-ion, Li-pol)
- d) akumulátory na bázi alkalických elektrolytů s MnO_2

1.3 Palivové články

Palivové články se od výše uvedených skupin poněkud odlišují, neboť reaktanty nejsou přímo součástí tohoto článku, ale jsou do něj přiváděny z vnějšího zdroje. Jejich princip spočívá v tom, že na zápornou elektrodu (anoda) je přiváděna aktivní látka (palivo), která zde oxiduje. Uvolněné elektrony přechází vnějším obvodem k záporné elektrodě (katodě), kam je přiváděno okysličovadlo. Zde dochází k redukční reakci s ionty pronikajícími elektrolytem za vzniku zplodin tvořených vodou, případně vodní párou [5].

Elektrody jsou většinou vyrobeny z uhlíku s příměsí platiny a plní katalytickou funkci. Díky tomu mají tyto články teoreticky neomezenou životnost [14].



Obr. 1: Princip činnosti vodíkového palivového článku [5].

2 Olověné akumulátory

První olověný akumulátor byl sestaven v letech 1859 – 1862 francouzským fyzikem Gastonem Planténem. Jako elektrody použil olověné plechy ponořené do zředěné kyseliny sírové coby elektrolytu. Aktivní hmotu vytvářel mnohonásobným nabíjením a vybíjením stejnosměrným proudem (tzv. formováním). Tento způsob byl však velice energeticky náročný, a proto se neujal.

K praktickému využití, došlo až zlepšením roku 1881, kdy lucemburský inženýr, vynálezce a průmyslník Henri Owen Tudor zvětšil povrch doposud hladkých elektrod drobným žebrováním a vytvořil tak elektrody „velkopovrchové“. Následným přidáním oxidačních látek došlo k výraznému snížení energie potřebné k formování.

Přibližně v této době začal také anglický chemik Kamil Faure nanášet na olověné elektrody sloučeniny olova, ze kterých vznikala aktivní hmota již během prvního nabití. Tento postup vylepšil Carl Correns, který na elektrody tvořené olověnou mřížkou nanášel pastu s potřebnými přísadami. Při následném formování došlo k jejich uvolnění a zvýšení poréznosti materiálu. Tím byl položen základ pro dnešní olověné akumulátory, které od té doby prošly ještě mnohými úpravami [14].

2.1 Složení

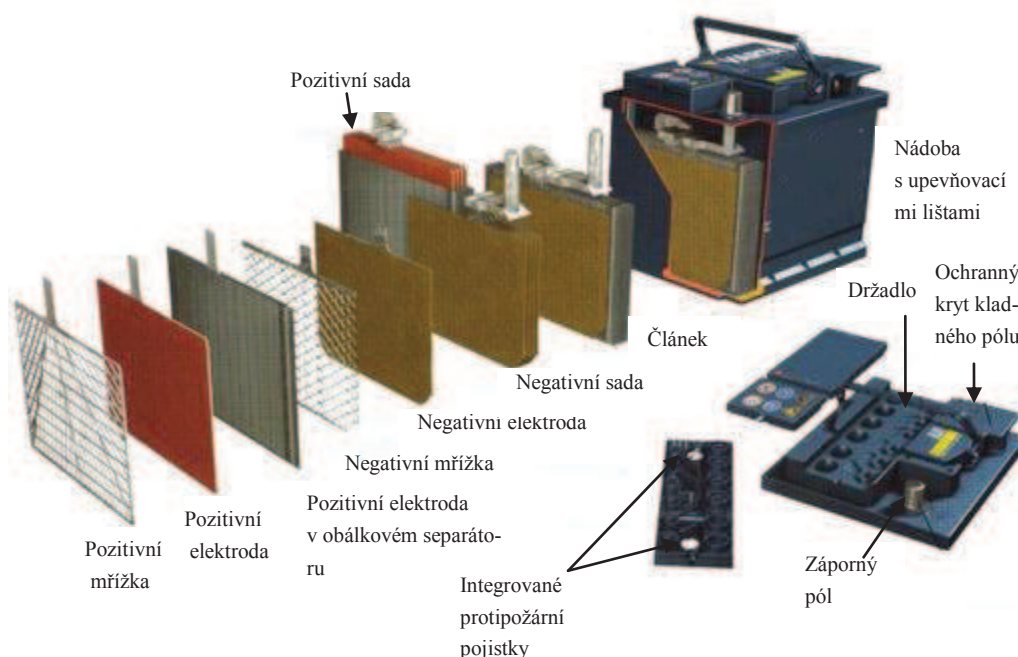
V úvodu bych rád řekl, že olověných akumulátorů existuje celá řada. Jednotlivé typy můžeme z hlediska použití rozdělit do tří základních skupin. Jedná se o akumulátory trakční (využívané k napájení elektrických dopravních prostředků), staniční (plní funkci nouzového napájení při výpadcích elektrické energie) a startovací (v autech či motocyklech) [14].

Článek výše zmíněného startovacího olověného akumulátoru v zaplavené konstrukci je tvořen dvěma mřížkovými elektrodami s diagonální nebo pravoúhlou strukturou, aby se snížilo mechanické pnutí. Na výrobu mřížky kladné elektrody se používá slitina olova, stříbra a vápníku. Tím se dosahuje jednak dostatečné odolnosti při přebíjení a hlubokém vybíjení, ale i mechanické pevnosti. Mřížku záporné elektrody tvoří čisté olovo. Tyto mřížky napastované příslušnými aktivními hmotami, jejichž přesné složení každý výrobce tají, se nazývají elektrody. Kladná elektroda má ve většině aplikací delší životnost. Výjimku tvoří například PSoC režim (viz dále).

Elektrolyt olověného článku je tvořen vodným roztokem kyseliny sírové, jejíž koncentrace se u plně nabitého akumulátoru při teplotě 20 °C pohybuje v rozmezí 28 - 40 % (tj. 1,2 – 1,3 g · cm⁻³), podle typu článku. Postupným vybíjením dochází k rozkladu kyseliny a tvorbě vody, což vede k nárůstu vnitřního odporu, který dosahuje hodnot řádově miliohmů a je tedy výrazně závislý na stupni nabití a teplotě.

Kladnou a zápornou elektrodu odděluje tzv. separátor tvořený impregnovaným papírem, skelnými vlákny nebo plastickými hmotami odolnými vůči kyselině, který má za úkol zabránit jejich vzájemnému dotyku a následnému zkratu.

Vnější obal je tvořen polypropylénem, tvrzenou pryží a jinými plastickými hmotami, které nejen poskytují dostatečnou ochranu před vnějšími mechanickými vlivy, ale jsou také dostatečně odolné vůči dlouhodobému působení kyseliny sírové. Dno nádoby je opatřeno žebry, která zvyšují mechanickou odolnost a zabraňují zkratu způsobenému uvolněnými částmi elektrod. Vrch nádoby kryje víko ze stejného materiálu, které je na ní přilepeno. V něm jsou připevněny pólové nástavce a zátky. Ty slouží pro kontrolu, dolévání destilované vody do akumulátoru a k uvolnění případného přetlaku [14].



Obr. 2: Složení olověného akumulátoru [7].

2.2 Princip olověného akumulátoru

Pro lepší pochopení průběhů, získaných pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie, které jsou uvedeny dále v této práci, je nejprve nutné popsat elektrochemické děje, k nimž v olověném akumulátoru dochází.

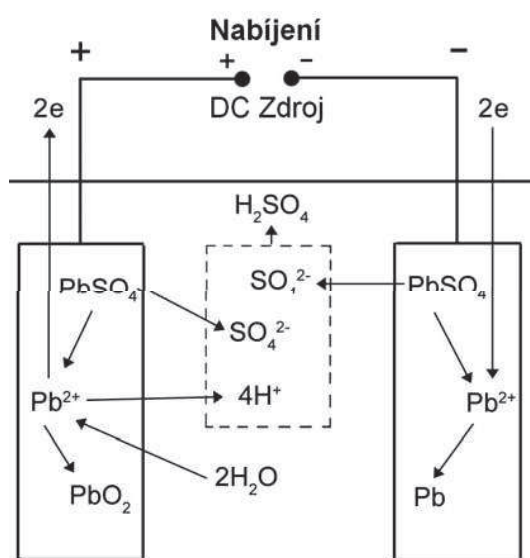
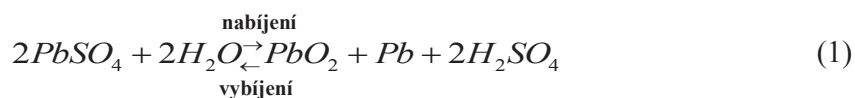
Olověný akumulátor se skládá ze dvou elektrod ponořených ve vodném roztoku kyseliny sírové o koncentraci 28 – 40 % (tj. 1,2 – 1,3 g · cm⁻³) v závislosti na stupni nabití daného článku [8].

Po ponoření elektrod do elektrolytu dojde k jeho disociaci na anionty SO₄²⁻, HSO₄⁻ a kationty H⁺. Zároveň se také uvolňují kationty olova Pb²⁺. Slučovací reakcí je následně vyloučena vrstvička síranu olovnatého na obou elektrodách.

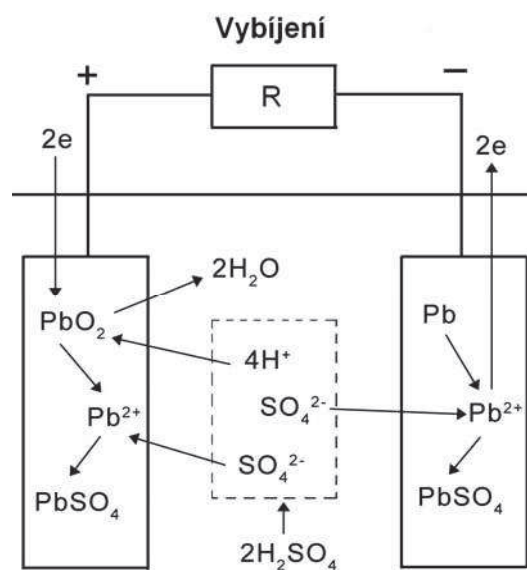
Při nabíjení stejnosměrným proudem probíhá disociace elektrolytu na kationty H⁺ a anionty HSO₄⁻ a SO₄²⁻.

Připojením zátěže nastává proces zvaný vybíjení. Při tomto ději probíhají přesně opačné reakce než při nabíjení. Na záporné elektrodě se oxiduje olovo, zatímco na kladné se redukuje. Tím se povrch elektrod opět pokrývá vrstvičkou síranu olovnatého.

Sumární reakce, probíhající při nabíjení a vybíjení akumulátoru, jsou znázorněny na obrázku 3 a 4, a popsány v rovnici (1) [15].



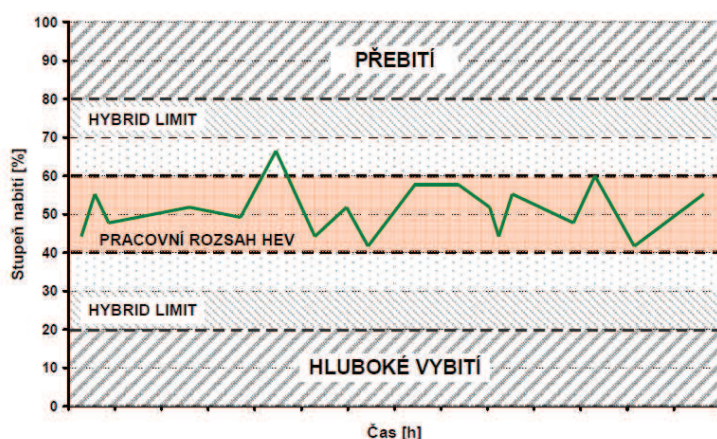
Obr. 3: Nabíjení olověného akumulátoru [15].



Obr. 4: Vybíjení olověného akumulátoru [15].

2.3 Životnost olověných akumulátorů v hybridních vozidlech

Aby akumulátor mohl efektivně přijímat elektrický náboj i při vysokém dobíjecím proudu (např. při rekuperačním brzdění), využívá se u hybridních automobilů tzv. PSoC (Partial State of Charge) režim, při kterém je akumulátor nabit přibližně z 50 % své kapacity.



Obr. 5: Pracovní rozsah akumulátorů v hybridních vozidlech [13].

Avšak při takovémto zcela specifickém provozu dochází vlivem malého povrchu aktivního materiálu záporné elektrody k vysoké proudové hustotě, omezené absorpci náboje a k tzv. sulfataci. Při tomto nežádoucím jevu se tvoří krystaly síranu olovnatého, které se na rozdíl od amfoterního síranu zúčastňují přeměn aktivní hmoty elektrod již jen ve velmi omezené míře. Tyto nedostatky, označované také jako PCL-3 efekt (Premature Capacity Loss), vedou k předčasné ztrátě kapacity a tím zásadně omezují využití olověných akumulátorů v hybridních vozidlech [11].

Výzkumy, které podporuje především Advanced Lead-Acid Battery Consortium (ALABC) ukázaly, že tento jev může být eliminován zvýšením přidaného množství uhlíku do aktivní hmoty záporné elektrody. To bylo později potvrzeno i komerčními výrobci olověných akumulátorů, kteří na základě těchto zjištění dosáhly dvanáctinásobného zvýšení životnosti [2].

Důvody, proč má uhlík takový vliv na životnost článků v PSoC režimu nebyly vzhledem k tomu, že se jedná o nedávný objev zatím zcela objasněny. Jako možná se jeví tato vysvětlení:

- a) Uhlík usnadňuje tvorbu malých a izolovaných částic síranu, které se snadno rozpustí a omezuje růst velkých krystalů.

- b)* Některé formy uhlíku obsahují nečistoty, které zabraňují reakci vodíku a tím zlepšují přenos náboje.
- c)* Uhlík funguje jako osmotická pumpa, která usnadňuje pronikání kyseliny do vnitřních vrstev aktivní hmoty a tím urychluje vybíjení a nabíjení.

Nejnovější studie prováděná pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu naznačují, že přidáním zvýšeného množství (z 0,2 na 0,5 hmotnostních procent) nanočástic uhlíku, jejichž velikost je podstatně menší než struktury aktivní hmoty záporné elektrody, došlo k výraznému zvýšení výkonu. Při nízkých koncentracích jsou částice vytlačovány k povrchu, kde přispívají k nárůstu elektrochemicky aktivní vrstvy a následně k lepšímu přijímání náboje zápornou elektrodou. Při dotaci větší než 0,5 hmotnostních procent jsou uhlíkové částice včleněny do aktivní hmoty, čímž dochází k jejímu výraznému znehodnocení.

Pokud mají přidané částice rozměry řádově desítek mikrometrů (tzn. větší průřez než dendrity aktivní hmoty záporné elektrody) a vysokou afinitu k olovu, dojde k jejich včlenění do struktury. Během následného formování vytvářejí jádra olova na povrchu aktivních uhlíkových částic nové struktury a tak vzniká nová olovo-uhlíková aktivní vrstva s velkým mikroporézním povrchem. Pokud se tyto póry zaplní vodou, získávají vlastnosti superkondenzátorů. Ty se v průběhu nabíjení akumulátorů nabíjí a postupně předají získaný náboj olověným dendritům. Tím se de facto zlepší přenos náboje záporné elektrody [11].

3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Základní princip elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) spočívá v buzení zkoumaného systému malým harmonickým signálem a zkoumáním jeho odezvy. Protože chemické látky systému se navzájem liší časovou konstantou polarizace, dochází změnou kmitočtu i ke změnám složek impedance [14].

Jedná se o velice silný nástroj ke zkoumání mechanismů elektrochemických reakcí, porůznych elektrod, pasivních povrchů, a měření dielektrických a transportních vlastností materiálů.

Hlavní přednosti:

- a) Tato metoda je lineární, a proto se dají výsledky snadno interpretovat pomocí termínů teorie lineárních systémů.
- b) Je-li zvolen nekonečný rozsah frekvencí, obsahuje změřená impedance (příp. admittance) všechna data, která mohou být získána metodou lineárního buzení a odezvy.
- c) Pomocí jediného měření je získáno velké množství dat.

Plného potenciálu této metody bohužel nebývá ve většině případů dosaženo, protože efektivní interpretace dat vyžaduje takové matematické znalosti, které většina elektrochemiků a vědců, zkoumajících korozi nemá. Proto jsou získaná data znázorňována pomocí tzv. elektrických náhradních modelů (viz. dále). Nicméně tyto modely jsou pouze podobné, nikoliv shodné, a tedy i informace, které mohou o zkoumaných elektrochemických dějích přinést, jsou značně omezené.

EIS je ve své tradiční podobě omezena pouze na elektrické buzení fyzikálně elektrochemického systému. Ale tytéž principy platí pro všechny lineární systémy spojené s buzením a odezvou. Představa mechanické impedance je uznávána např. v mechanice a akustice. Nicméně takových příkladů existuje celá řada, a proto lze impedanci definovat i obecně, nejen jak je tradičně chápána. Ve všech však je možné provést Kramers-Kröningovu transformaci, která dokazuje, že systémy splňují podmínky teorie lineárních systémů a výsledkem přenosové funkce je tedy impedance [10].

3.1 Elektrické ekvivalentní modely

Jak jsem již výše zmínil, mnohdy jsou data získaná metodou EIS interpretována pomocí tzv. elektrických náhradních obvodů (modelů). Ty mohou být tvořeny ideálními nebo odvozenými elektrickými prvky.

Nejprve je vybrán model představující děje, k nimž ve zkoumaném elektrochemickém systému dochází. Poté jsou většinou pomocí nějakého softwaru hledány vhodné hodnoty jeho prvků tzv. fitováním.

U vybraného modelu je nutné také dbát na zachování linearitu, neboť impedance, admitance a reaktance jsou definovány pouze v teorii lineárních systémů. Proto musí být splněny čtyři následující podmínky [10]:

- a) Odezva zkoumaného systému musí být popsána pomocí lineárních, případně diferenciálních rovnic a musí zde tedy platit princip superpozice.
- b) Zkoumaný systém musí být stabilní. To znamená, že po odstranění budicího signálu by se měl vrátit do původního stavu.
- c) Zkoumaný systém musí být kauzální a nesmí tedy produkovat odezvu dříve, než v čase, ve kterém byl přiveden budicí signál.
- d) Impedance nesmí být nekonečná.

3.1.1 Ideální prvky modelů

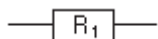
➤ Rezistor: R

Rezistor je definován jako pasivní prvek, jehož impedance obsahuje pouze reálnou složku, která je frekvenčně nezávislá. Pro jeho impedanci platí:

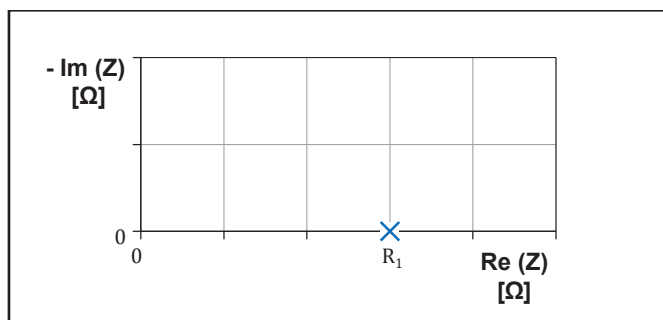
$$Z_R = R \quad (2)$$

kde R je hodnota odporu [Ω].

Následující obrázky znázorňují schematickou značku rezistoru a průběh jeho impedance v Nyquistově grafu (tzn. $f(\text{Re}(Z)) = -\text{Im}(Z)$)



Obr. 6: Schematické značka rezistoru.



Obr. 7: Niquistův graf znázorňující impedanci rezistoru.

➤ Induktor: L

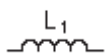
Pro impedanci ideálního induktoru (induktanci) platí [6]:

$$Z_L = j\omega L \quad (3)$$

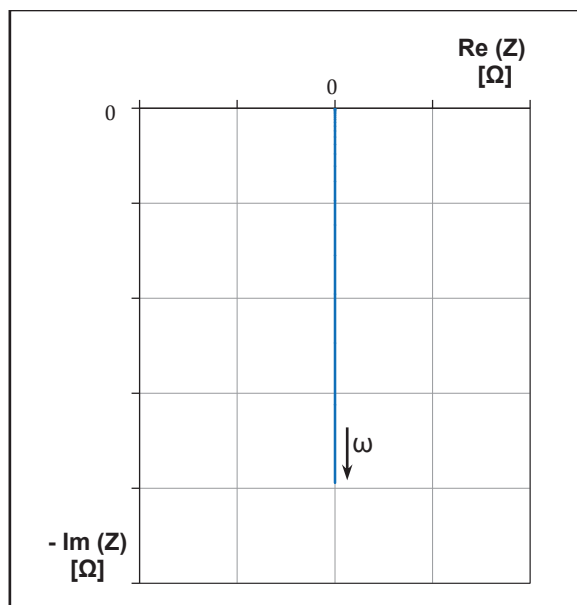
kde ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$] a L je indukce [H].

Impedance induktoru je tedy frekvenčně závislá a obsahuje pouze imaginární složku, která je vždy kladná. Hodnota její reálné složky je rovna nule. To je patrné z následujícího obrázku č. 9 znázorňujícího průběh indukance v Niquistově grafu [6].

Induktivní rektance zkoumaného elektrochemického systému bývá nejčastěji způsobena měřicími vodiči a nejednotnou distribucí proudu [7].



Obr. 8: Schematická značka induktoru.



Obr. 9: Niquistův graf znázorňující impedanci ideálního induktoru.

➤ **Kapacitor: C**

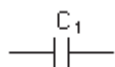
Pro impedanci ideálního kapacitoru (kapacitanci) platí [6]:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (4)$$

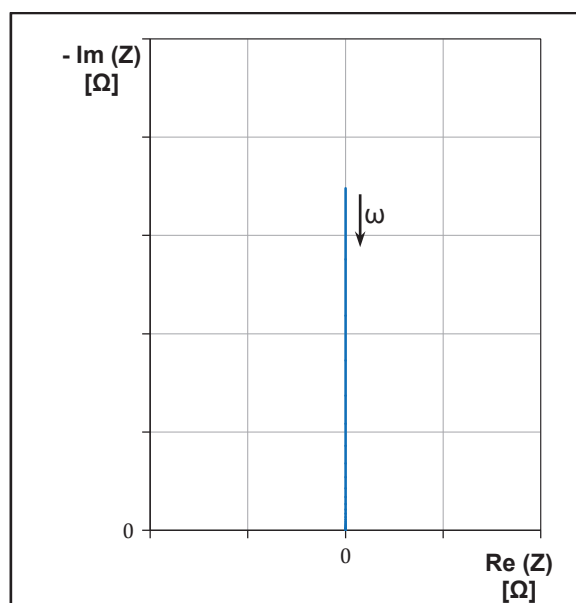
kde ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$] a C je kapacita [F].

Impedance tohoto prvku má podobné chování jako výše popsaná induktance. Je rovněž frekvenčně závislá a obsahuje pouze imaginární složku. Také hodnota její reálné složky je rovna nule. Oproti induktoru však dosahuje imaginární složka jeho impedance pouze záporných hodnot. Následující obrázek č. 11 znázorňuje průběh kapacitance v Niquistově grafu [6].

Ideálním kapacitorem se nejčastěji nahrazují homogenní dvouvrstvy, které se tvoří např. na rozhraní elektrody a elektrolytu. U kovových elektrod je velikost plošné kapacity přibližně $30 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ [14].



Obr. 10: Schematická značka kondenzátoru.



Obr. 11: Niquistův znázorňující impedanci ideálního kondenzátoru.

3.1.2 Odvozené prvky

V této kapitole jsou stručně popsány odvozené prvky sloužící k modelování elektrochemických dějů, pro které nelze použít výše uvedené ideální prvky. Je nutno podotknout, že tento seznam není jistě konečný a počet odvozených prvků se bude s dalším rozvojem elektrochemické impedanční spektroskopie zvyšovat.

➤ Prvek s konstantní fází: Q

V mnoha případech je nutné ideální kapacitor nahradit prvkem s konstantní fází (CPE). Takovéto chování zkoumaného systému se doposud nepodařilo úplně objasnit. Zpočátku se vědci domnívali, že je to způsobeno buď rozptylem kapacity, nebo její změnou s frekvencí. Dnes se obecně věří, že to zapříčiňují nehomogenity, díky kterým dochází k nerovnoměrnému proudovému a napětovému rozdělení. Z toho vyplývá, že pro velikost CPE je jednoznačně rozhodující drsnost a pórovitost elektrod. Avšak díky specifické adsorpci iontů byl rozptyl kapacity pozorován i na homogenní monokrystalové elektrodě (tzn. s ideálně homogenním a hladkým povrchem). Dále byl prokázán také velký vliv geometrie zkoumaných elektrod [4]. Ze všech výše uvedených případů lze vyvodit, že CPE souvisí s dvourozměrnou (distribuce náboje na povrchu elektrod), případně trojrozměrnou (pórovitost a drsnost povrchu elektrod) distribucí časových konstant. [9].

Pro impedanci CPE platí následující vztah [6]:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha} \quad (5)$$

kde α je bezrozměrný exponent, přičemž $\alpha \in \langle 0; 1 \rangle$, Q je parametr CPE [$F \cdot s^{-(1-\alpha)}$] a ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$].

Na tomto místě je nutné uvést, že žádný parametr CPE ve skutečnosti neudává kapacitu a jakýkoliv pokus o charakterizování dvouvrstvy vykazující CPE prostou elektrickou kapacitou je zavádějící a způsobuje fatální chybu elektrického ekvivalentního obvodu, která ovlivňuje všechny jeho prvky.

V roce 1984 skupina chemiků pod vedením Buga navrhla jednoduchý model, kterým se snažila vysvětlit chování CPE. Ten vycházel z myšlenky, že podél zkoumané elektrody jsou rozloženy různé dílčí kapacity způsobené nehomogenitami povrchu.

Tak získali pomocí parametrů CPE charakteristickou kapacitu C_0 , kterou reprezentovali kapacitu dvouvrstvy [4]:

$$C_0 = (Q \cdot R_e^{1-\alpha})^{\frac{1}{\alpha}} \quad (6)$$

kde R_e je odpor elektrolytu [Ω].

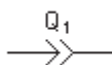
nebo:

$$C_0 = \left[Q \cdot \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{\alpha-1} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (7)$$

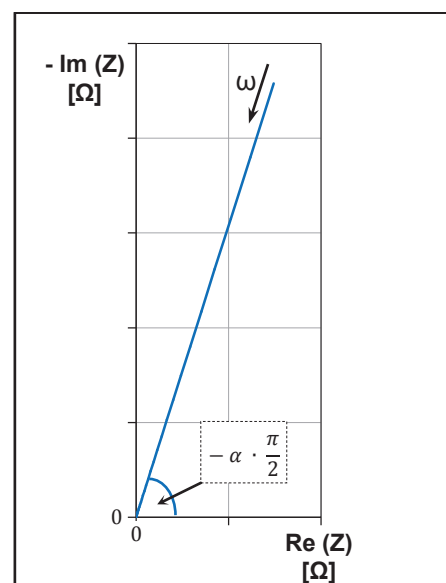
kde R_{ct} je hodnota polarizačního odporu [Ω].

Experimentálně však bylo zjištěno, že výše uvedená kapacita C_0 platí pouze u CPE s vlastnostmi blízcími se ideálnímu kondenzátoru ($\alpha \approx 1$). V ostatních případech lze říci, že její velikost je pravděpodobně úměrná ploše elektrody.

Nyquistův graf impedance CPE je znázorněna na obrázku č. 13. Jedná se o přímku, svírající s kladnou poloosou x úhel $(-\alpha \cdot \frac{\pi}{2})$.



Obr. 12: Schematická značka CPE.



Obr. 13: Nyquistův graf znázorňující impedanci CPE.

➤ **Warburgova impedance pro nekonečnou difuzi: W**

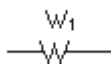
V roce 1899 publikoval Warburg svou práci o difuzi elektricky aktivních částic na povrchu elektrody. Pozoruhodné bylo to, že tak učinil ještě před rozvinutím teorie o kinetice elektrodoových dějů. Stanovil okrajovou podmínku, že v místě $x = 0$ (na povrchu elektrod) je koncentrace elektricky aktivních částic rovna nule. Díky tomu byl schopen nakonec určit impedanční funkci pro zmíněný děj, tj. difuzi probíhající od povrchu do nekonečné hloubky rovinné elektrody [6, 7].

Pro Warburgovu impedanci představující nekonečnou difuzi platí [6]:

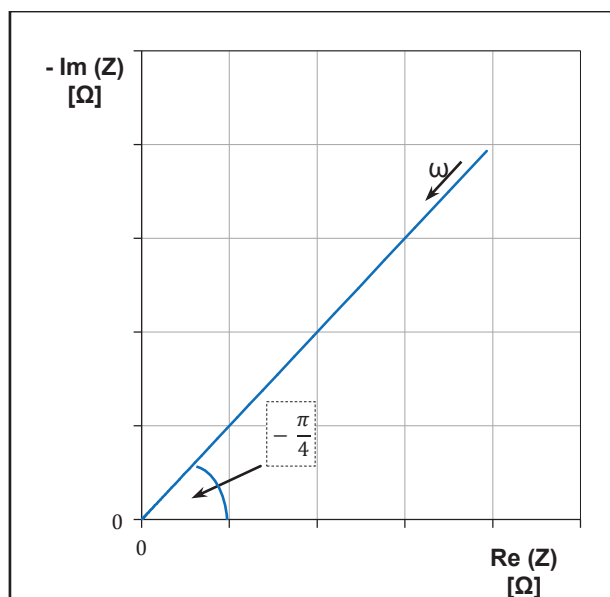
$$Z_W = \frac{\sigma \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{j\omega}} \quad (8)$$

kde ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$] a σ je tzv. Warburgův koeficient [$\Omega \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}}$].

Jedná se de facto o zvláštní případ CPE s exponentem $\alpha = 0,5$, jak je ostatně vidět i na následujícím obrázku č. 15, znázorňujícím průběh Warburgovy impedance v Niquistově grafu.



Obr. 14: Schematická značka Warburgovy impedance pro nekonečnou difuzi.



Obr. 15: Niquistův graf znázorňující Warburgovu impedanci pro nekonečnou difuzi.

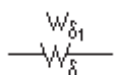
➤ **Warburgova impedance pro konvekční difuzi: W_d**

Warburgova impedance pro konvekční difuzi se používá především v případě konečné difuze na rotující diskové elektrodě. Předpokládá se, že k difuznímu transportu hmoty dochází pouze v Nernstově difuzní vrstvě. To je vrstva nehybné kapaliny u povrchu elektrody, ve které probíhá difuze elektroaktivních složek v důsledku koncentračního gradientu. Impedance tvořená difundováním materiálu právě přes tuto vrstvu je popsána prvkem W_d , pro jehož impedanci platí [6, 7]:

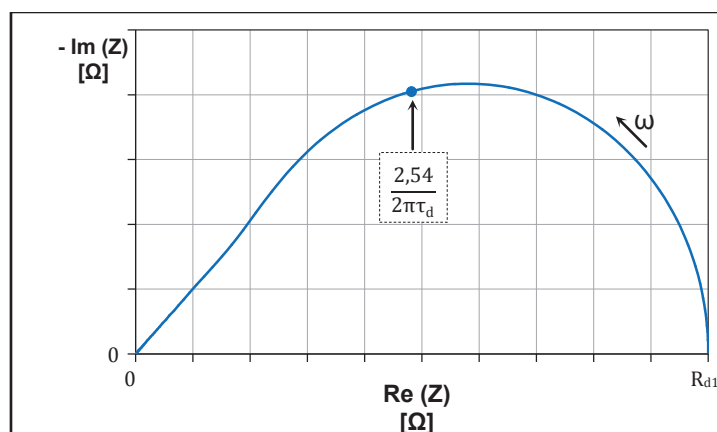
$$Z_{W_d} = R_d \cdot \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d} j \omega)}{\sqrt{\tau_d} j \omega} \quad (9)$$

kde ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$], R_d je difuzní odpor [Ω] a τ_d je difuzní časová konstanta [s].

Průběh Warburgovy impedance pro konečnou difuzi je znázorněn na obrázku č. 17. Při vysokých kmitočtech ($f \gg \frac{2,54}{2\pi\tau_d}$) se tento prvek chová jako Warburgova impedance pro nekonečnou difuzi.



Obr. 16: Schematická značka pro Warburgovu konvekční difuzi.



Obr. 17: Nyquistův graf znázorňující Warburgovu konvekční difuzi.

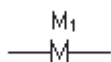
➤ **Prvek pro lineární difuzi: M**

Tento prvek se používá pro simulování lineární difuze probíhající do konečné hloubky. Například při dotaci. Pro jeho impedanci platí následující vztah [6]:

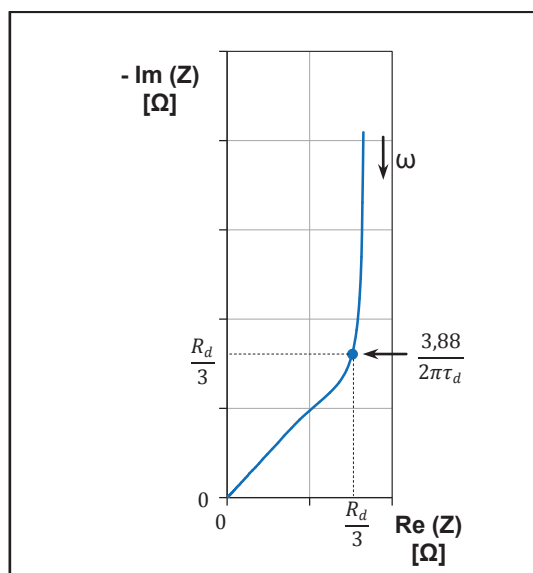
$$Z_M = R_d \cdot \frac{\coth(\sqrt{\tau_d j \omega})}{\sqrt{\tau_d j \omega}} \quad (10)$$

kde ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$], R_d je difuzní odpor [Ω] a τ_d je difuzní časová konstanta [s].

Prvek pro lineární difuzi se při vysokých kmitočtech ($f \gg \frac{3,88}{\omega \tau_d}$) projevuje jako Warburgova impedance pro nekonečnou difuzi. Při nízkých kmitočtech je impedance tohoto prvku shodná s impedancí sériové kombinace rezistoru a ideálního kondenzátoru [6].



Obr. 18: Schematická značka prvku pro lineární difuzi.



Obr. 19: Nyquistův graf znázorňující impedanci prvku pro lineární difuzi.

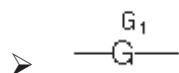
➤ **Gerischerova impedance: G**

Tento prvek sloužil původně k modelování elektrochemických dějů probíhajících v kapalném elektrolytu, při kterých reagují elektrochemicky aktivní částice. Skutečný důkaz existence Gerischerovi impedance byl však pozorován mnohem později i u pevných elektrolytů [3]. Impedance tohoto prvku je dána vztahem [6]:

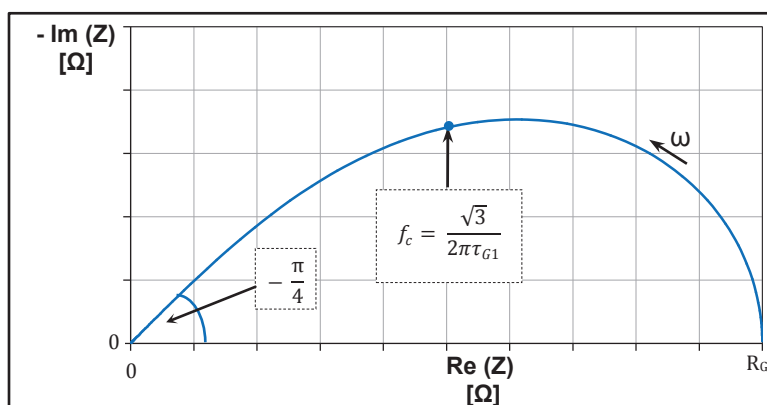
$$Z_G = \frac{R_G}{\sqrt{1+j\omega\tau_G}} \quad (11)$$

kde ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$] R_G je hodnota charakteristického odporu [Ω] a τ_G je hodnota časové konstanty [s].

Z Niquistova grafu uvedeného na obr. č. 21 je patrné, že při vysokých kmitočtech se Gerischerův prvek chová podobně jako Warburgova impedance pro nekonečnou difuzi. Maximální hodnoty imaginární složky impedance dosahuje prvek při kmitočtu $f_c = \frac{\sqrt{3}}{2\pi\tau_{G1}}$.



Obr. 20: Schematická ka prvku Gerischerovi impedance.



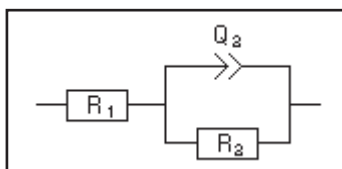
Obr. 21: Niquistův graf znázorňující Gerischerovu impedance.

Tab. 1: Přehled prvků ekvivalentních modelů.

	Prvek	Značka	Impedance [Ω]
Ideální prvky	Rezistor	R	$Z_R = R$
	Induktor	L	$Z_L = j\omega L$
	Kapacitor	C	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$
Odvozené prvky	Prvek s konstantní fází	Q	$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha}$
	Warburgova impedance pro nekonečnou difuzi	W	$Z_W = \frac{\sigma \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{j\omega}}$
	Warburgova impedance pro konvekční difuzi	Wd	$Z_{Wd} = R_d \cdot \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d j\omega})}{\sqrt{\tau_d j\omega}}$
	Prvek pro lineární difuzi	M	$Z_M = R_d \cdot \frac{\coth(\sqrt{\tau_d j\omega})}{\sqrt{\tau_d j\omega}}$
	Gerischerova impedance	G	$Z_G = \frac{R_G}{\sqrt{1 + j\omega\tau_G}}$

3.1.3 Model pro reálnou nehomogenní dvouvrstvu

Na obrázku č. 22 je znázorněn jednoduchý ekvivalentní model, kterým bývá často popisováno chování reálné nehomogenní dvouvrstvy.



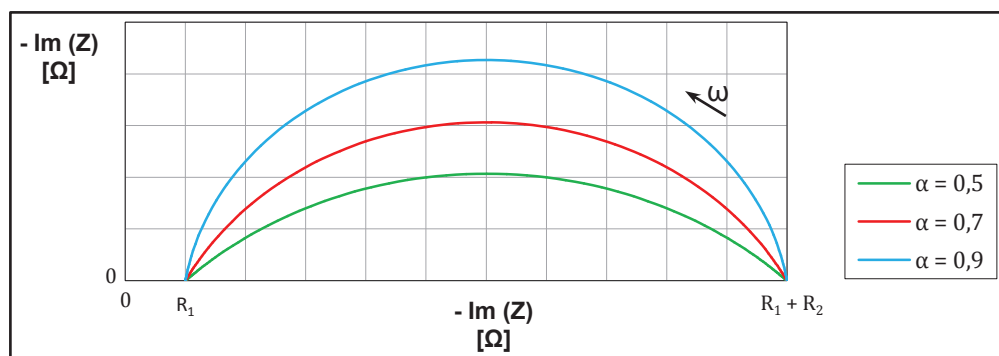
Obr. 22: Ekvivalentní model nehomogenní dvouvrstvy.

Pro impedanci tohoto modelu platí:

$$Z(f) = R_1 + \frac{R_2}{R_2 Q_2 \cdot (j\omega)^{\alpha_2} + 1} \quad (12)$$

kde R_1 je odpor elektrolytu [Ω], R_2 je polarizační odpor [Ω], Q_2 je parameter CPE [$F \cdot s^{-(1-\alpha)}$], α_2 je bezrozměrný exponent, přičemž $\alpha_2 \in \langle 0; 1 \rangle$ a ω je úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$].

Výsledný průběh této impedance v Niquistově grafu je znázorněn na obrázku č. 23, ze kterého je patrné, že čím menší je exponent α , tím více je křivka zploštělá. Pokud bychom do vztahu dosadili $\alpha = 1$, dostali bychom ideální půlkružnici a prvek CPE by se choval jako ideální kapacitor.



Obr. 23: Niquistův graf impedance tvořené nehomogenní dvouvrstvou.

Program EC - Lab umožňuje výpočet takzvané pseudokapacity zde popisovaného ekvivalentního modelu. Pro její hodnotu na kmitočtu f_0 , který odpovídá maximální hodnotě imaginární složky impedance platí [6]:

$$\frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (13)$$

kde R [Ω] a C [F] jsou hodnoty odporu a pseudokapacity nového náhradního obvodu.

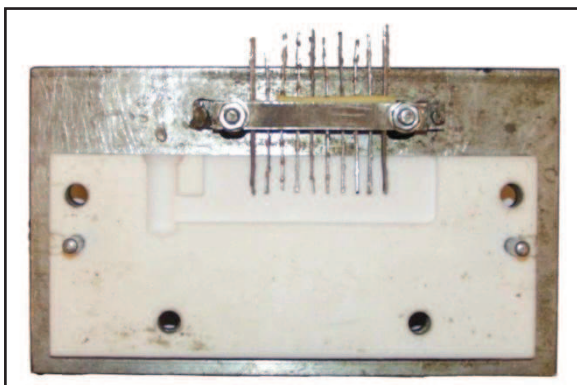
4 Příprava experimentálních článků

4.1 Experimentální elektroda

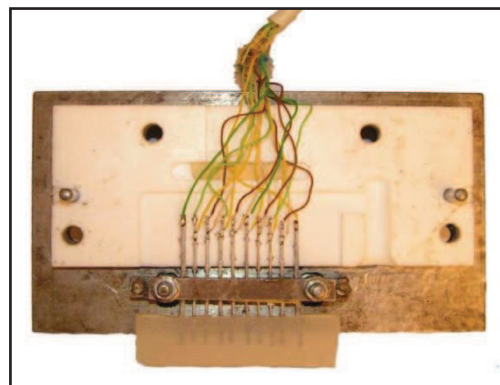
V rámci této diplomové práce jsem se také podílel na výrobě experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebry, které jsou posléze používány k tvorbě článků olověných akumulátorů, na nichž probíhá měření.

Vlastní elektroda je tvořena celkem deseti žebry z olova, s obsahem 2,1 hmotnostních procent antimonu, přičemž dvě krajní jsou silnější, neboť plní nosnou funkci. Ostatní žebra jsou tenčí a slouží k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Na spodní a vrchní straně elektrody jsou všechna tato žebra spojena dvěma hranoly z epoxidu *Epoxy 1200* vytvrzeného tvrdidlem *P 11*.

Postup výroby:



Obr. 24: *Výroba první části experimentální elektrody.*

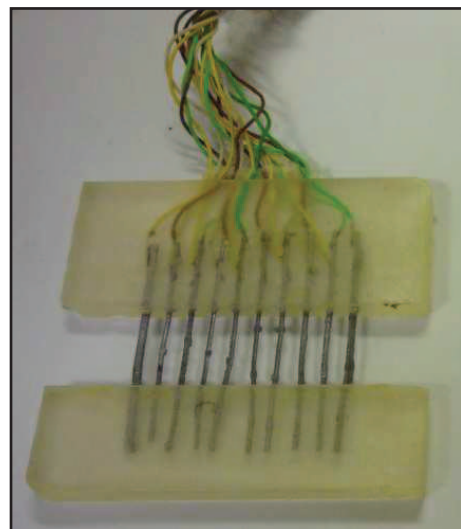


Obr. 25: *Výroba druhé části experimentální elektrody.*

První den byla nejprve nastříhána jednotlivá žebra, která se následně vyrovnala a upnula do formy. Po jejím zkompletování následovalo přesné navážení a rozmíchání výše uvedeného epoxidu a tvrdidla. Touto směsí byla následně zalita spodní část elektrody.

Druhý den, po částečném vytvrzení epoxidové pryskyřice, byla první část vyjmuta z formy. Následovalo připájení příslušných napěťových a proudových vodičů. Po tomto kroku byla elektroda upnuta do druhé formy a následně opět zalita směsí epoxidu a tvrdidla.

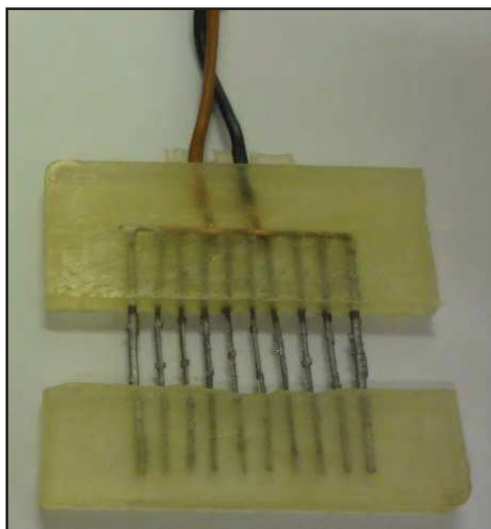
Po vytvrzení již hotové elektrody, odřezání a zabroušení výstupků vzniklých odlíváním, následovalo měření odporů přívodů a napastování aktivní hmotou.



Obr. 26: *Hotová experimentální elektroda.*

4.2 Výroba protielektrod

Při výrobě protielektrod byl použit obdobný postup jako u výše popsaných elektrod. Jediným rozdílem bylo, že jednotlivá žebra se propojila měděným drátem, na který se posléze připájely dva přívodní vodiče ve vzájemné vzdálenosti 1 cm.



Obr. 27: *Protielektroda.*

5 Měřicí pracoviště

Jádro měřicího pracoviště tvoří multikanálový Potentiostat VSP od firmy *BioLogic*, zobrazený na obr. 28.



Obr. 28: Potentiostat VSP od firmy *BioLogic* [16].

Jedná se o velice univerzální přístroj, který obsahuje pět měřicích kanálů, z nichž každý může pracovat nezávisle na ostatních v galvanostatickém nebo potenciostatickém režimu (každý umí oba tyto režimy), takže na přístroji může současně probíhat až pět měření.

Na pracovišti je dále PC s nainstalovaným programem EC Lab. Ten slouží jednak k nastavení parametrů prováděného experimentu, ale i k vizualizaci a vyhodnocení naměřených dat. Tento PC je s Potentiostatem propojen přes Ethernet port.

Přístroj má vlastní operační systém, který po spuštění experimentu přebírá plnou kontrolu. Zároveň dočasně ukládá naměřená data a v pravidelných intervalech je odesílá na PC. Díky tomu je měření velice spolehlivé a nehrozí ztráta naměřených dat vypnutím vizualizačního softwaru [17].

Následující tabulka udává minimální a maximální hodnoty, které lze na přístroji při měření EIS nastavit:

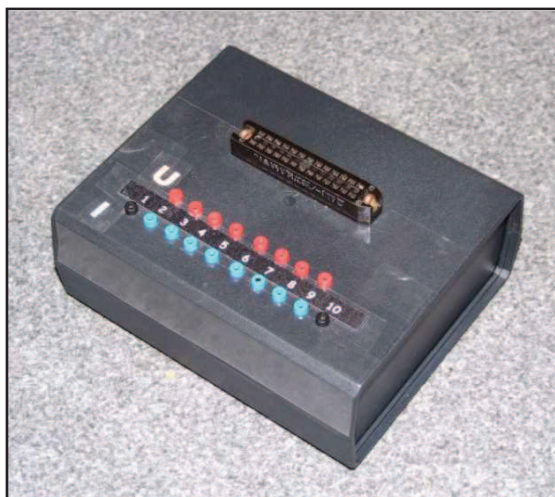
Tabulka 1: Omezení přístroje Potentiostat VSP při měření EIS [16]:

Frekvenční rozsah	10 μ Hz až 500 kHz
Amplituda	1 mV až 1V (potenciostatický režim) 0,1 % až 50 % nastaveného proudového omezení (galvanostatický režim)
Přesnost	< 1 %

5.1 Měřicí přípravek

Jedná se de facto o redukci mezi konektory používanými v laboratoři elektrochemických zdrojů Ústavu elektrotechnologie a výstupem výše popsaného měřicího přístroje, tvořené 2 mm banánky. Vnitřní propojení tohoto přípravku tvoří měděné vodiče o průřezu 0,15 mm.

Vzhledem k tomu, že měření uvedená v této práci jsou založena na vzájemném porovnávání naměřených průběhů, lze systematickou chybu, kterou přípravek do měření zanáší, ignorovat.



Obr. 29: Měřicí přípravek.

6 Metodika měření

6.1 Měření odporů přívodních vodičů

Ihned po výrobě elektrod, ještě před jejich napastováním, jsou měřeny hodnoty odporů přívodních vodičů R_{pi} . Teoretickými výpočty bylo dokázáno, že tato hodnota je rovna přibližně jedné třetině odporu aktivní části žebra u kladné elektrody a odporu části žebra zalité v epoxidové pryskyřici u elektrody záporné.

Pro kladnou elektrodu tedy platí:

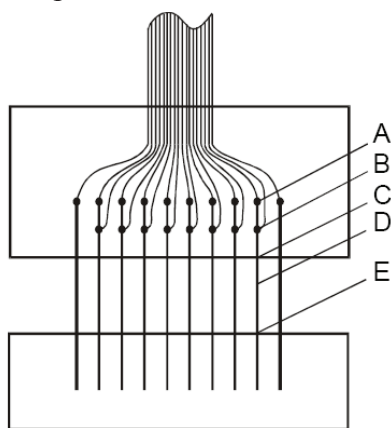
$$R_{pi} = R_1 + \frac{R_3}{3}, \quad (14)$$

kde hodnota R_{pi} je odpor přívodního vodiče na i -tém žebře [Ω], R_1 je odpor úseku B - C [Ω] a R_3 je odpor úseku C - E [Ω].

Výsledný odpor R_{pi} zjistíme tak, že připojíme proudové vodiče do míst označených ve schématu A (proudový kontakt) a E (konec žebra) a měříme úbytek napětí na úsecích B - C a B - E. Následným dosazením hodnot do Ohmova zákona získáme hodnoty odporů R_1 a R_2 , jejichž vzájemným odečtením vypočítáme odpor R_3 , který potřebujeme k určení R_{pi} podle vztahu (14) [1].

$$R_3 = R_2 - R_1, \quad (15)$$

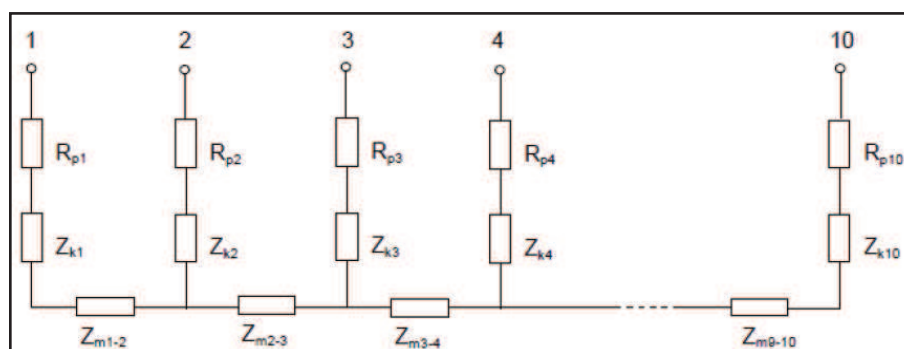
kde R_1 je odpor úseku B - C a R_2 odpor úseku B - E.



Obr. 30: Experimentální elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žeber [1].

6.2 Čtyřbodová rozdílová metoda střídavým proudem

Jedná se o dvoukrokovou metodu odvozenou od čtyřbodové rozdílové metody stejnosměrným proudem, která se na pracovišti elektrochemických zdrojů Ústavu elektrotechnologie VUT používá přes dvacet let. Při této metodě, jak již název napovídá, se k buzení systému využívá střídavého proudu a měří se jeho napěťová odezva. Jedná se tedy o typickou aplikaci elektrochemické impedanční spektroskopie. K popisu postupu měření je nejprve nutné uvést náhradní schéma elektrody zkoumaného olověného akumulátoru.



Obr. 31: Náhradní schéma experimentální elektrody s nespojitým systémem žebor.

Kde:

R_{p_i} odpor přívodů

Z_{k_i} impedance tvořená především dvouvrstvou aktivní hmoty-elektrolytu na i -tém žeboru

$Z_{m_{i-i+1}}$ impedance tvořená aktivní hmotou mezi žebry i a $i+1$

V prvním kroku jsou připojeny proudové vodiče na 1. a 4. žebro a měří se odezva mezi 2. a 3. žebrem tvořená pouze impedancí $Z_{m_{2-3}}$, protože ostatními impedancemi proud neprotéká.

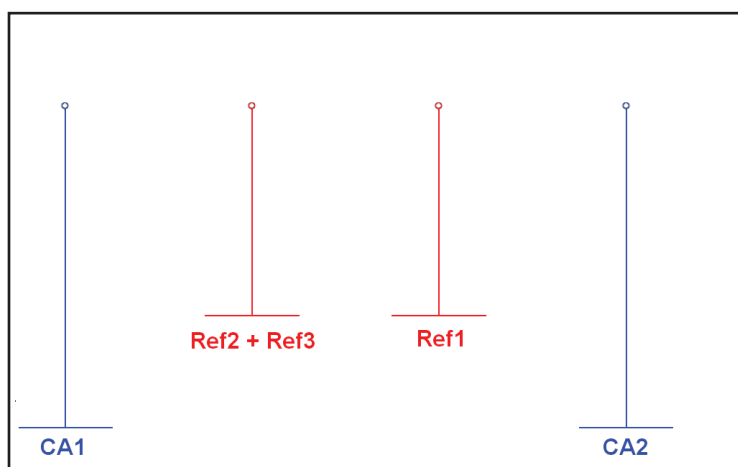
Ve druhém kroku se přepojí proudový vodič z 1. na 2. žebro. Proud tedy protéká mezi 2. a 4. žebrem, přičemž odezva se stále měří mezi 2. a 3. žebrem. Tím získáme druhý průběh tvořený impedancí hmoty $Z_{m_{2-3}}$ a dvouvrstvy tvořené především hmotou a elektrolytem Z_{k_3} .

Protože vodiče mají převážně induktivní charakter, zanášejí do měření chybu, která se projevuje hlavně při vysokých kmitočtech. Proto se tato část charakteristiky při zhodnocování výsledků neuvažuje.

Následným odečtením průběhů získaných v jednotlivých krocích a zanedbáním zmíněné indukční složky vodičů získáváme výslednou frekvenční charakteristiku dvouvrstvy hmota-elektrolyt.

Tento postup lze opakovat pro jiné čtveřice žeber, a tak můžeme zjistit impedance Z_{m2-3} až Z_{m8-9} .

Pro měření bylo použito zapojení podle schématu znázorněného na obrázku č. 32. Při tomto zapojení je výsledná impedance určena jako podíl proudu protékajícího mezi svorkami CA1 a CA2 (na obrázku označenými modře), a úbytku napětí mezi svorkami Ref (na obrázku znázorněny červeně).

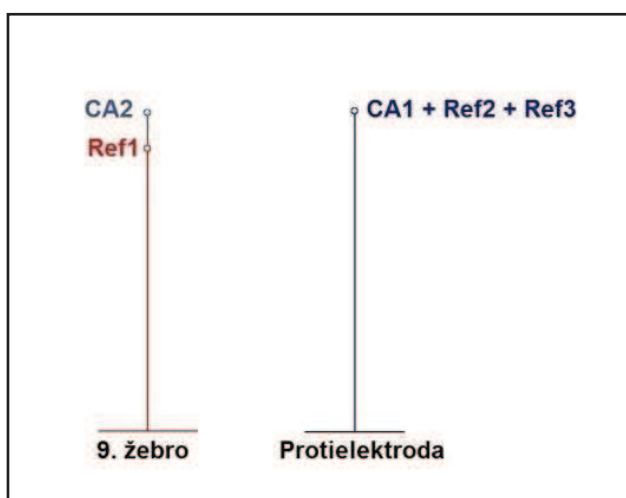


Obr. 32: Schéma zapojení pro čtyřbodovou rozdílovou metodu střídavým proudem.

6.3 Dvoubodové měření celého článku

Jedná se o metodu, při které je měřen celý článek dvoubodově, a tedy budicí signál je přiváděn na kladnou elektrodu a protielektrodu. Ve stejných bodech je měřena také impedanční odezva.

Experimenty uvedené v této práci byly po dohodě prováděny mezi devátým žebrem experimentální elektrody a protielektrodou. Proudový vodič byl tedy připojen na proudovou svorku 9. žebra a vodič Ref1 na svorku napěťovou. Vodiče CA1, Ref2 a Ref3 byly propojeny na protielektrodě (viz. obrázek č. 33)



Obr. 33: Schéma zapojení dvoubodové metody.

7 Výsledky experimentů

V této kapitole jsou uvedeny výsledky získané měření výše popsaných experimentálních článků olověných akumulátorů na přístroji *Potentiostat VSP* s tímto nastavením:

Tab. 2: Nastavení přístroje při experimentech.

Režim	<i>galvanostatický</i>
Frekvenční rozsah	1 <i>mHz</i> až 100 <i>kHz</i>
Bodů na dekádu	6
Amplituda budicího signálu	30 <i>mA</i>
Doba ustálení	2 <i>periody</i>
Počet měření na jednom kmitočtu	2
Proudové omezení	100 <i>mA</i>

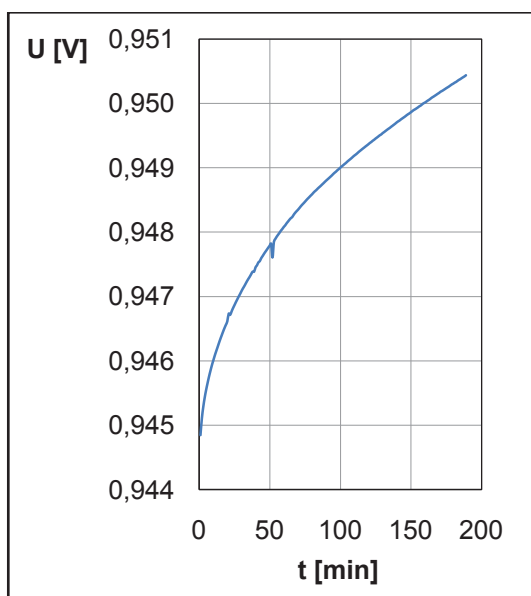
V tabulkách, kde jsou vyčísleny parametry jednotlivých prvků zvolených ekvivalentních modelů, je také vždy uvedena hodnota χ^2 , která udává míru shody naměřeného a fitovaného průběhu. Pro její výpočet platí následující vztah [6]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{|Z_{m\ddot{e}r.}(i) - Z_{para\ m.}(f_i, param)|^2}{\sigma_i^2}, \quad (15)$$

kde $Z_{m\ddot{e}r.}(i)$ je naměřená hodnota impedance na kmitočtu (i) [Ω], $Z_{param.}(f_i, param)$ je hodnota impedance zvoleného náhradního prvku na daném kmitočtu [Ω] a σ_i je hodnota směrodatné odchylky [Ω].

7.1 Ustálení před měřením

Po odpojení zkoumaného článku od nabíjecího (příp. vybíjecího) napětí dochází vlivem difuzních jevů ke změně napětí měřenému na článku. Jeho časová závislost, tzv. ustalovací křivka, je znázorněna na následujícím obrázku, na kterém je na ose y vyneseno napětí kladné elektrody vůči elektrodě referentní.



Obr. 34: Ustalovací křivka kladné elektrody.

Protože měření uváděná v této práci jsou poměrně časově náročná, je nutné tuto změnu minimalizovat, aby nedošlo ke zkreslení získaných dat a tím k jejich znehodnocení. Proto cílem prvního zde uvedeného experimentu bylo určení času potřebného k dostatečnému ustálení zmíněných difuzních jevů.

Jako dostačující se ukázala doba 60 minut pro zápornou a 90 minut pro kladnou elektrodu, kdy změna napětí měřeného na článku činila méně než $10 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$.

7.2 Určení míry ovlivnění měřeného článku

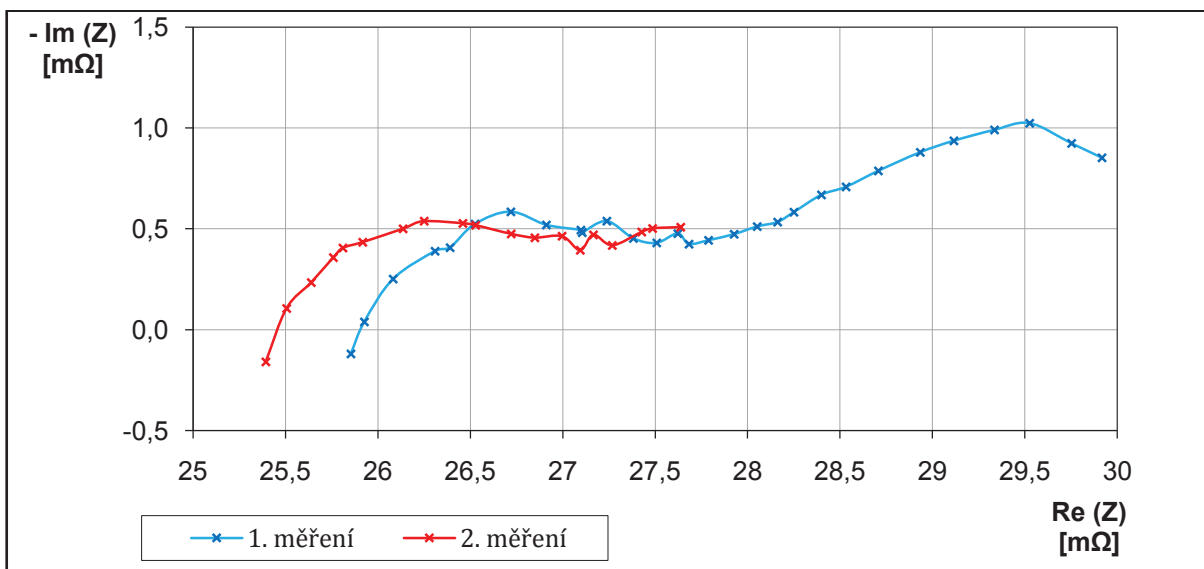
Cílem tohoto experimentu bylo určit, zda jsou získané výsledky reprodukovatelné, a tedy zda nedochází při měření k výraznému ovlivnění systému. K vlastnímu měření byl použit experimentální článek složený z protielektrody a kladné experimentální elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebířů, jejíž aktivní hmota o velikosti $2 \times 5,5 \times 0,7 \text{ cm}$ byla vyrobena a napastována v podniku AKUMA a.s.

Postup:

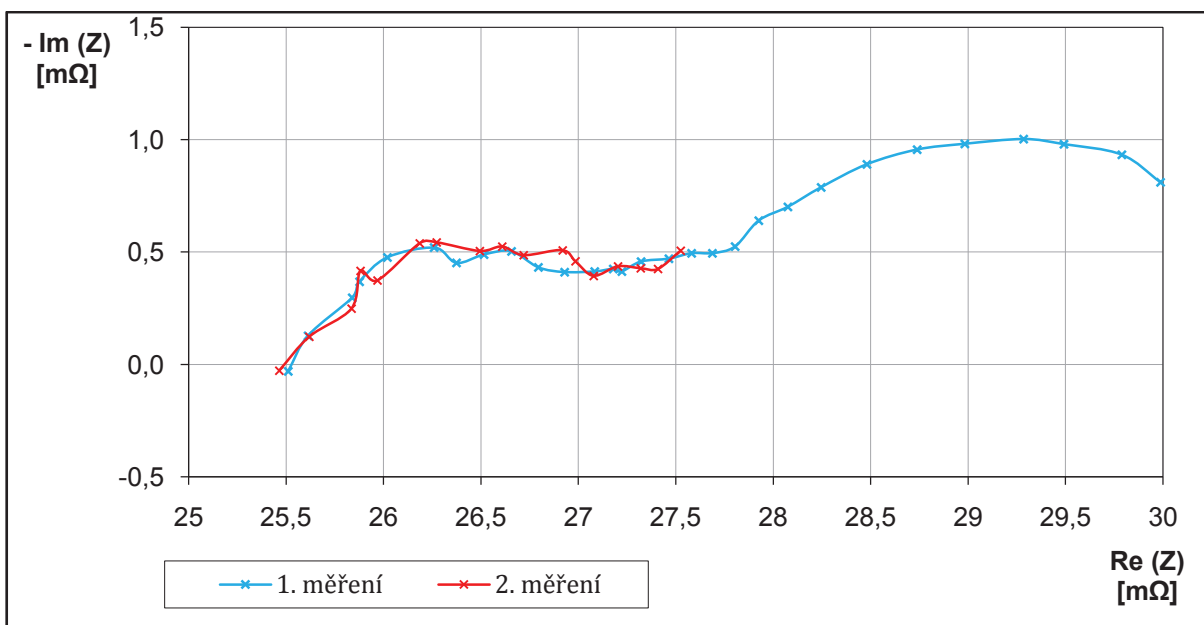
Po úplném vybití akumulátoru se tento nechal přibližně 1,5 h odpojený, aby nedošlo ke zkreslení naměřených hodnot vlivem probíhajících difuzních jevů. Po tomto čase činila změna napětí méně než $10 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$. Pak už bylo možné měřit. Nejprve byla použita čtyřbodová rozdílová metoda střídavým proudem na kladnou elektrodu, poté dvoubodová na celý

článek. Tento cyklus trval 3 hodiny. Následně byla tato série měření opakována, ale z časových důvodů už jen pro omezený počet bodů.

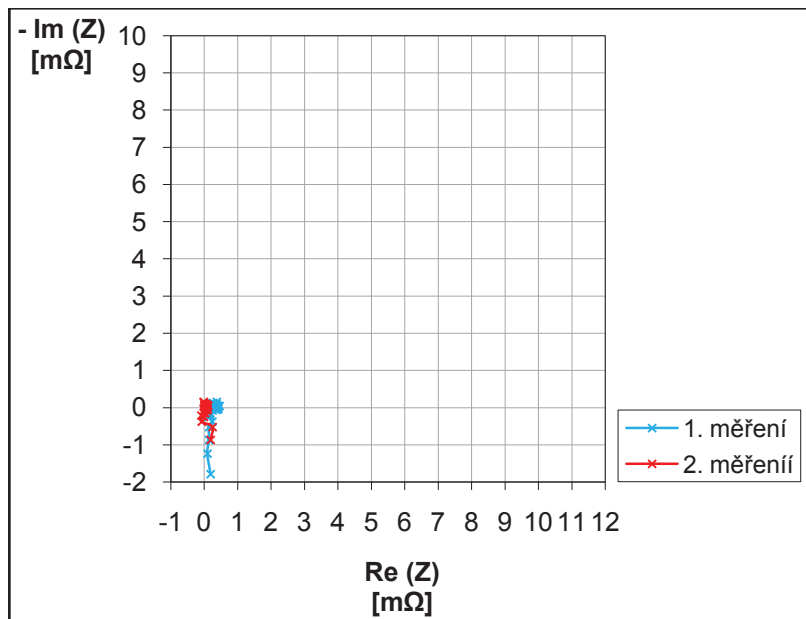
7.2.1 Naměřené hodnoty



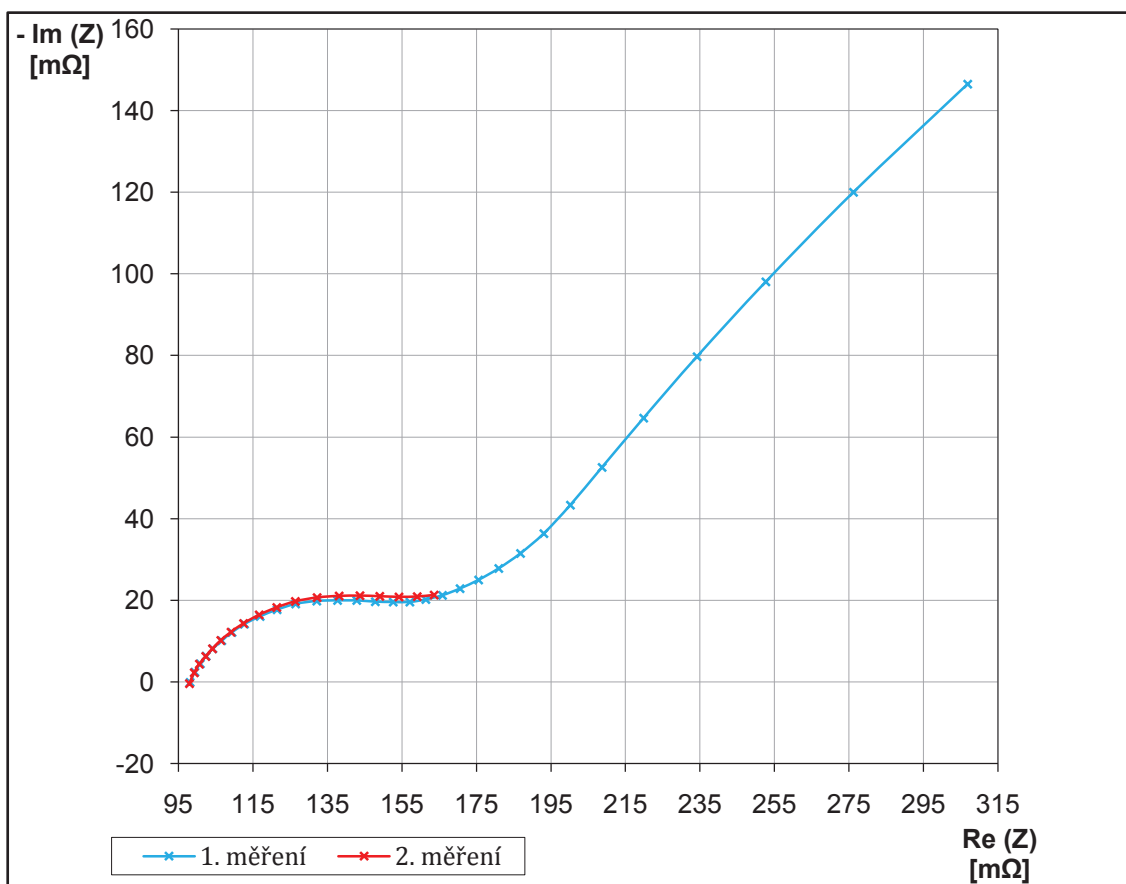
Obr. 35: Průběhy znázorňující impedanci mezi 3. a 4. žebrem kladné elektrody.



Obr. 36: Průběhy znázorňující celkovou impedanci mezi 3. a 4. žebrem (2. krok).



Obr. 37: Impedance tvořená především dvouvrstvou žebrou a aktivní hmota.



Obr. 38: Průběh impedance celého článku.

7.2.2 Diskuze měření

Následující tabulka ukazuje odchylky reálné a imaginární složky impedance jednotlivých měření, přičemž za 100 % reálné složky impedance byla brána hodnota ohmického odporu prvního měření. U imaginární složky bylo za 100 % zvoleno první lokální maximum prvního měření.

Tab. 3: Odchylky reálné a imaginární složky impedance jednotlivých měření.

	1. krok	2. krok	Celý článek
vyhodnocovaný kmitočet	280 až 0,242 Hz	280 až 0,242 Hz	611 až 0,783 Hz
prům. odchylka Re (Z) [%]	2,18	0,17	0,57
prům. odchylka - Im (Z) [%]	6,50	7,71	2,95

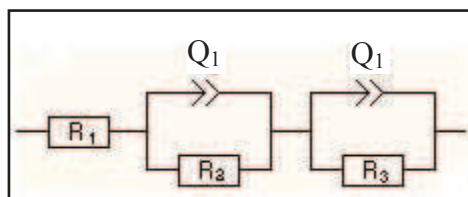
Z výše uvedené tabulky je patrné, že k největší změně reálné složky došlo při měření prvního kroku čtyřbodové rozdílové metody střídavým proudem. To je pravděpodobně způsobeno ovlivněním zkoumaného článku, neboť doba průchodu budícího signálu zde byla nejdelší.

Největší změna imaginární složky byla naměřena u 2. kroku. To je pravděpodobně způsobeno změnou kapacitní složky impedance, tvořené především dvouvrstvou na rozhraní žebra a aktivní hmoty, která je však příliš malá, takže ji přes chybu měření nejsme schopni určit (viz. obrázek č. 37).

7.3 Převybití zkoumaného článku

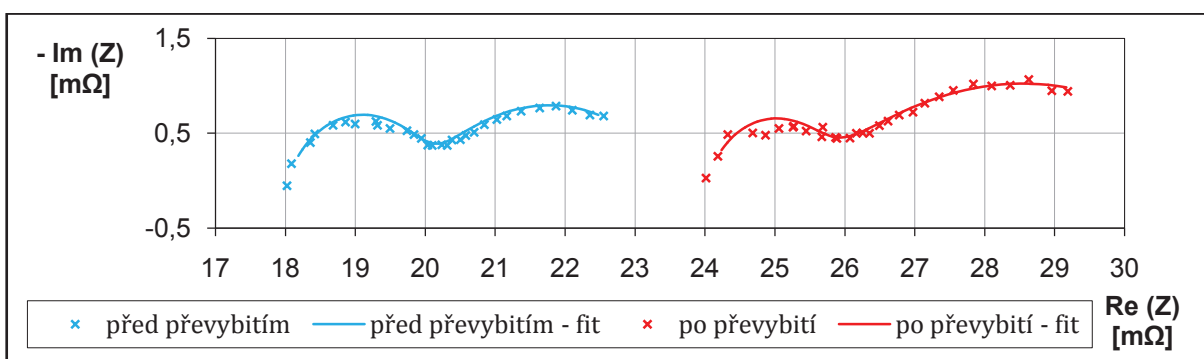
Při následných experimentech došlo k neplánovanému převybití experimentálního článku olověného akumulátoru, na kterém probíhala měření, jehož výsledky jsou uvedeny v předcházející kapitole. Následující grafy zobrazují hodnoty získané před a po této nehodě. Článek byl v obou případech nabit na 70 % své kapacity.

K fitování naměřených průběhů impedance byl použit následující ekvivalentní model, který z fyzikálního hlediska představuje dvě nehomogenní dvouvrstvy:



Obr. 39: Zvolený elektrický ekvivalentní model.

7.3.1 Naměřené a vypočítané hodnoty



Obr. 40: Impedance tvořená hmotou mezi 3. a 4. žebrem.

Tab. 4: Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu pro impedanci hmoty mezi 3. a 4. žebrem experimentální elektrody.

	před	po
Vyhodnocovaný kmitočet [Hz]	188 až 0,002	211 až 0,003
R_1 [mΩ]	18,02	24,01
Q_2 [F·s ^(α-1)]	17,90	10,22
α_2 [-]	0,736	0,782
R_2 [mΩ]	1,977	1,555
Q_3 [F·s ^(α-1)]	1348	607
α_3 [-]	0,525	0,419
R_3 [mΩ]	3,602	5,980
χ^2 [-]	7,97E-04	5,55E-04

Tab. 5: Hodnoty náhradního obvodu s tami pro impedanci mezi 3. a 4. žebrem experimentální elektrody.

	před	po
R_1 [mΩ]	18,02	24,00
C_2 [F]	5,399	3221
R_2 [mΩ]	1,56	1,56
C_3 [F]	5630	3633
R_3 [mΩ]	3,60	5,98

Tab. 6: Hodnoty charakteristické kapacity pro impedanci mezi 3. a 4. žebrem.

	před	po
C_{02} [F]	5,19	3,17
C_{03} [F]	4,85E+03	2,72E+03

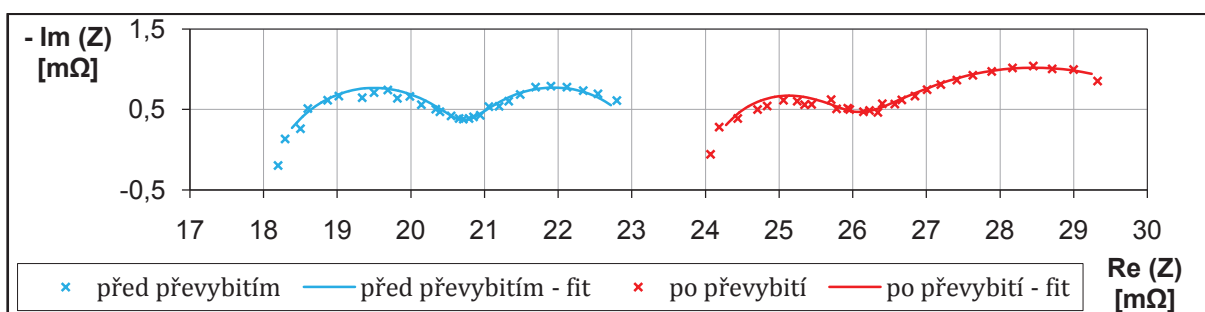
Příklad výpočtu pro tab. 5 (viz vztah č. 7):

$$C_{02} = \left[Q_2 \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{\alpha_2 - 1} \right]^{\frac{1}{\alpha_2}} = \left[17,90 \cdot \left(\frac{1}{18,02 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{1,977 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,736 - 1} \right]^{\frac{1}{0,736}}$$

$$= 5,19 \text{ F}$$

$$C_{03} = \left[Q_3 \cdot \left(\frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_3} \right)^{\alpha_3 - 1} \right]^{\frac{1}{\alpha_3}}$$

$$= \left[17,90 \cdot \left(\frac{1}{(18,02 + 1,977) \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{3,600 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,525 - 1} \right]^{\frac{1}{0,525}} = 4,85 \cdot 10^3 \text{ F}$$



Obr. 41: Průběhy znázorňující celkovou impedanci mezi 3. a 4. žebrem (2. krok)

Tab. 7: Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu pro průběhy na obrázku č. 41.

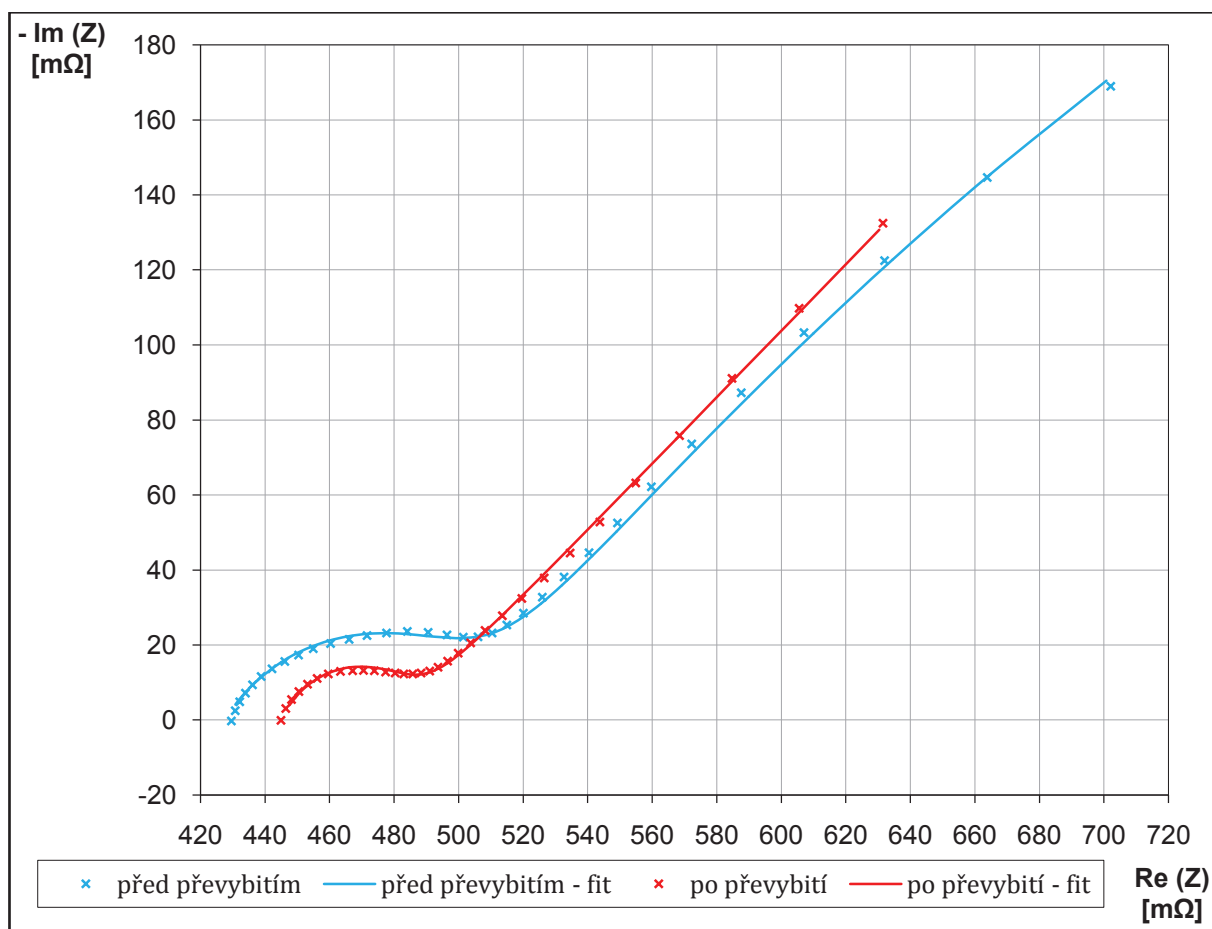
	před	po
Vyhodnocovaný kmitočet [Hz]	188 až 0,002	211 až 0,002
R_1 [mΩ]	18,20	24,07
Q_2 [F·s ^(α-1)]	22,94	13,18
α_2 [-]	0,682	0,745
R_2 [mΩ]	2,525	1,755
Q_3 [F·s ^(α-1)]	2749	710
α_3 [-]	0,688	0,464
R_3 [mΩ]	2,514	5,317
χ^2 [-]	1,34E-03	5,54E-04

Tab. 8: Hodnoty náhradního obvodu s pseudokapacitami pro průběhy znázorněné na obrázku č. 41.

	před	po
R_1 [mΩ]	18,20	24,07
C_2 [F]	6,078	5,874
R_2 [mΩ]	2,53	7,16
C_3 [F]	6605	9,63E+06
R_3 [mΩ]	2,51	5317

Tab. 9: Hodnoty charakteristické kapacity průběhů znázorněné na obrázku č. 41.

	před	po
C_{02} [F]	5,71	3,55
C_{03} [F]	6,28E+03	2,65E+03



Obr. 42: Impedance celého článku.

Tab. 10: Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu pro průběhy měřené na celém článku.

	před	po
Vyhodnocovaný kmitočet [Hz]	412 až 0,003	455 až 0,003
R_1 [mΩ]	427,3	444,8
Q_2 [F·s ^(α-1)]	1,755	0,879
α_2 [-]	0,596	0,702
R_2 [mΩ]	0,078	38,460
Q_3 [F·s ^(α-1)]	41,61	31,87
α_3 [-]	0,536	0,462
R_3 [Ω]	1534	4,034E+12
χ^2 [-]	2,01E-03	2,33E-03

Tab. 11: Hodnoty náhradního obvodu s pseudokapacitami pro průběhy měřené na celém článku.

	před	po
R_1 [mΩ]	0,4273	0,4448
C_2 [F]	0,4559	0,2087
R_2 [mΩ]	0,078	0,03846
C_3 [F]	1520	8,58E+17
R_3 [mΩ]	1,534	4,03E+17

Tab. 12: Hodnoty charakteristické kapacity pro průběhy měřené na celém článku.

	před	po
C_{02} [F]	4,23E-03	2,02E-01
C_{03} [F]	5,04E+02	7,67E+02

7.3.2 Diskuze měření

Na průbězích znázorňujících impedanci aktivní hmoty jsou patné dvě nehomogenní dvouvrstvy, které by mohly být tvořeny rozhraními mezi samotnou aktivní hmotou, elektrolytem a krystaly síranu olovnatého. S ohledem na toto zjištění byl volen ekvivalentní model. Vyčíslením parametrů jeho jednotlivých prvků byly získány hodnoty uvedené v příslušných tabulkách. Z nich je patrné, že vlivem převybití došlo k nárůstu hodnoty odporu R_1 , ale k poklesu charakteristické kapacity C_{02} v prvním i ve druhém kroku čtyřbodové rozdílové metody střídavým proudem o 2 F.

Hodnota charakteristické kapacity C_{03} měřená na kladné elektrodě ve druhém kroku zmíněné čtyřbodové metody je podstatně větší než u kroku prvního. Převybitím se však tento rozdíl zmenšil. To však může být způsobeno chybou měření na nižších kmitočtech, neboť po odečtu jednotlivých kroků a určení impedanční charakteristiky dvouvrstvy na rozhraní žebra a aktivní hmoty byl výsledkem opět pouze jeden bod.

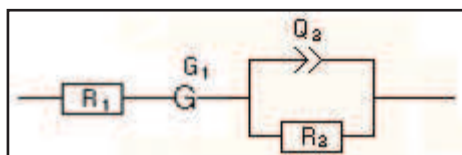
U charakteristik měřených na celém článku, k jejichž fitování byl použit stejný obvod, došlo také k nárůstu odporu R_1 a výraznému poklesu charakteristické kapacity C_{02} . Avšak vzrostla kapacita C_{03} , takže průběh měřený na nízkých kmitočtech odpovídal po převybití zkoumaného článku spíše Warburgově impedanci, než původně zvolené paralelní kombinaci odporu a CPE.

Celkově tedy můžeme říci, že převybitím vzrostl vnitřní odpor a poklesla charakteristická kapacita zkoumaného článku. To mohlo být způsobeno rozrušením kapacitní dvouvrstvy tvořené žebrem a aktivní hmotou.

7.4 Různá koncentrace TiO_2 v aktivní hmotě záporné elektrody

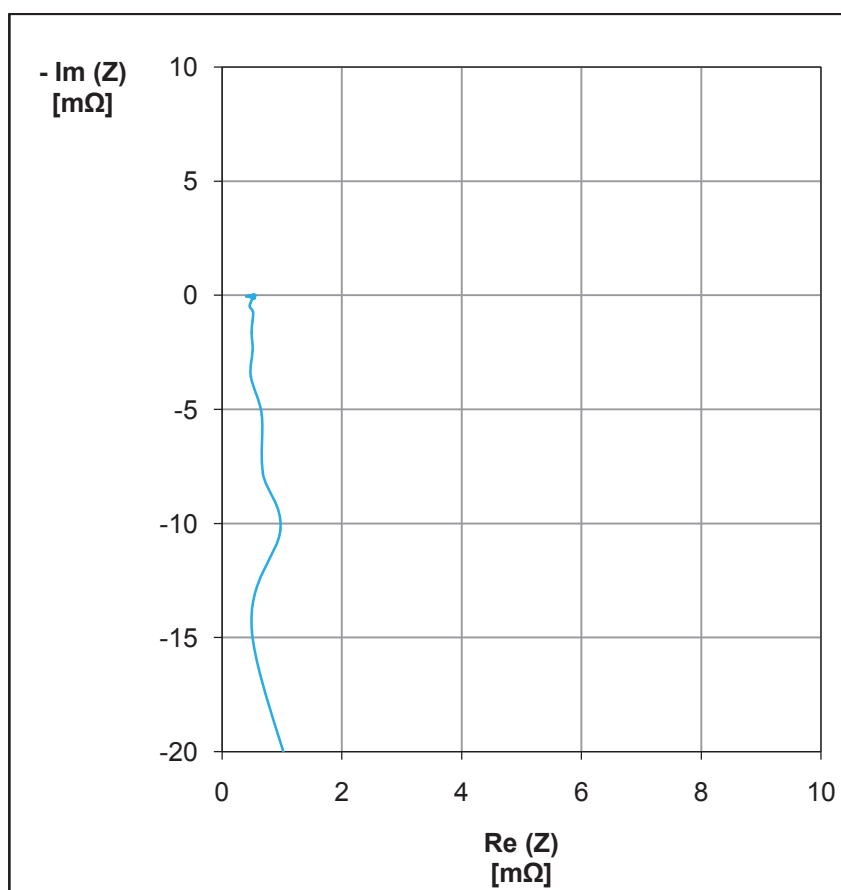
Cílem tohoto experimentu bylo určení vlivu různých koncentrací oxidu titaničitého v aktivní hmotě záporné elektrody na impedanční charakteristiku. Vlastní měření probíhalo na čtyřech experimentálních člancích olovných akumulátorů složených z protielektrod a záporných experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebor, jejichž aktivní hmoty o velikosti 2 x 5,5 x 0,7 cm se vzájemně lišily obsahem oxidu titaničitého. Byly zvoleny tyto koncentrace: 0,78 %; 1,40 %; 2,65 % a 5,15 %.

K vyhodnocení fitování byl použit následující ekvivalentní model, ve kterém prvek G_1 představuje Gerischerovu impedanci, jenž podle teorie představuje elektrochemické děje, ke kterým docházelo v objemu zkoumaného článku.

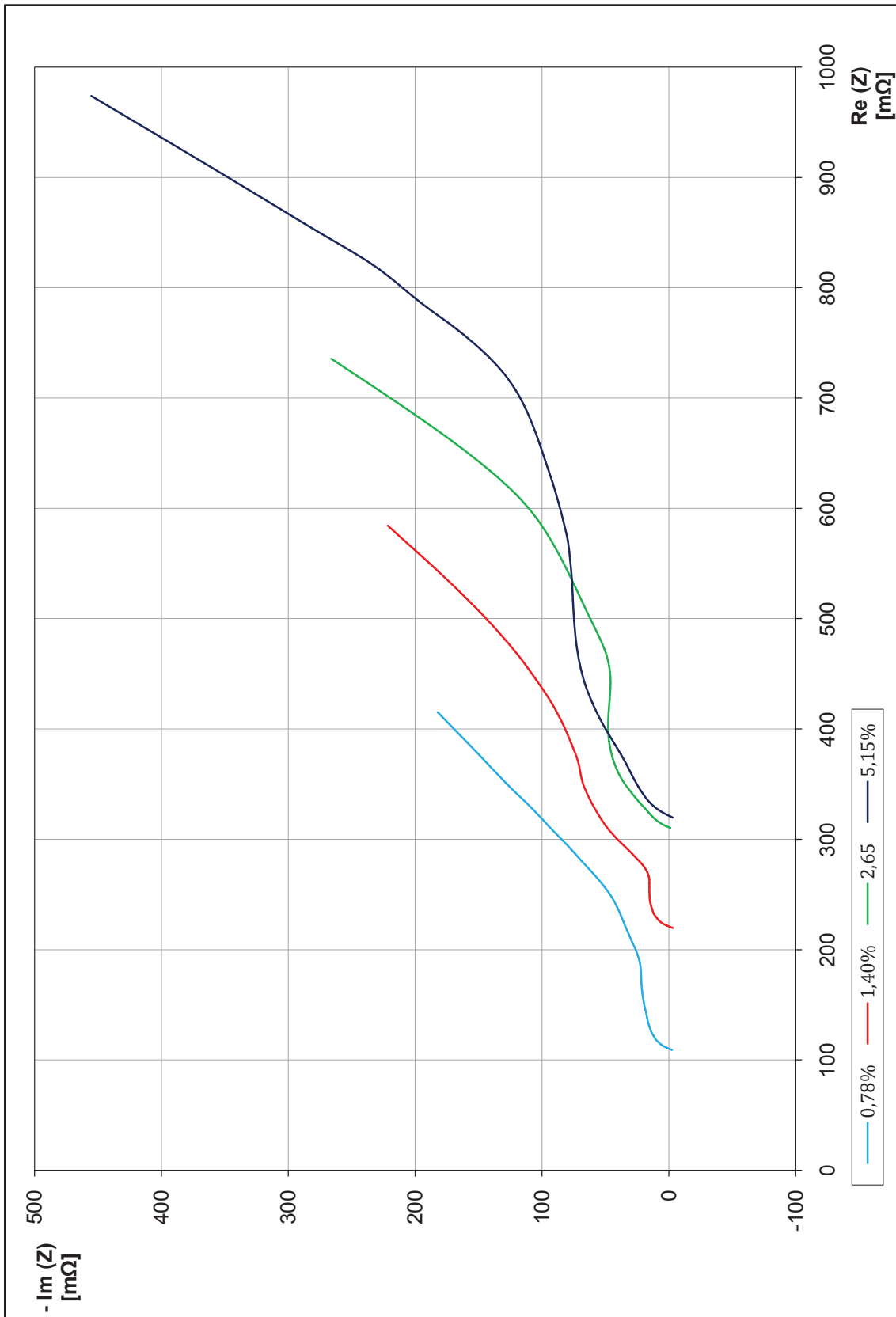


Obr. 43: Zvolený elektrický ekvivalentní model.

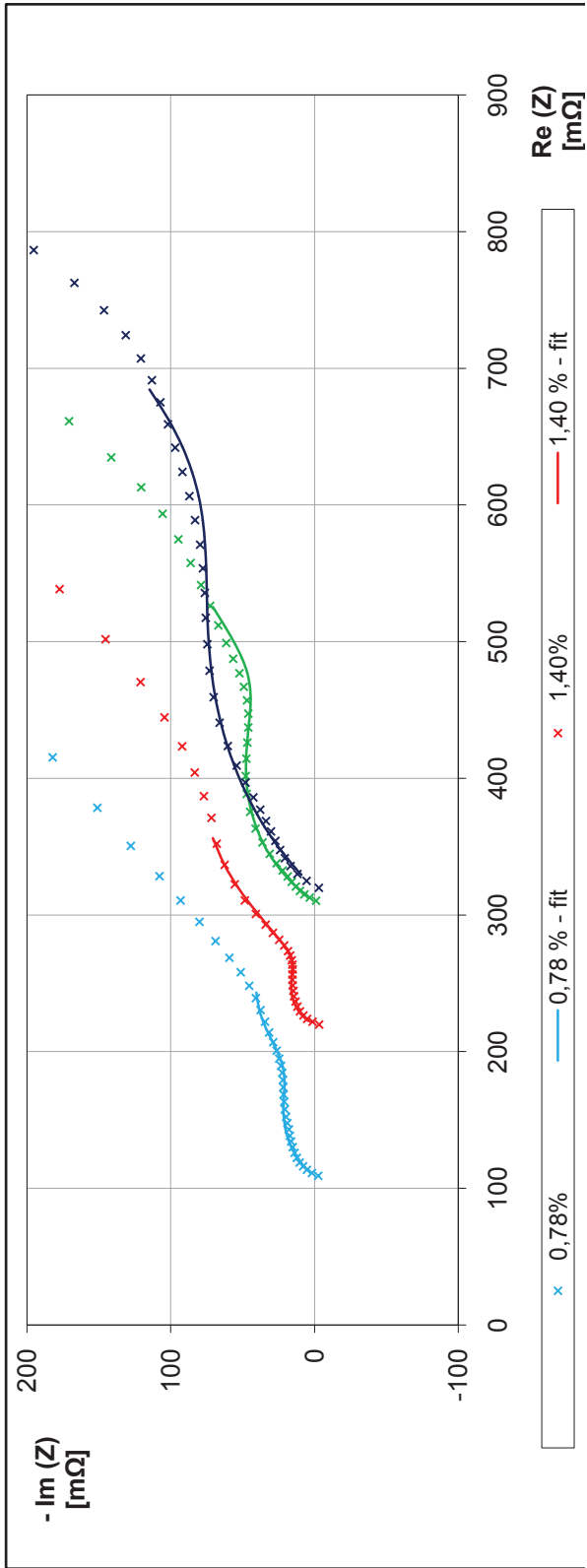
7.4.1 Naměřené a vypočítané hodnoty



Obr. 44: Impedance měřená mezi žebry záporné elektrody s příměsí 0,78 % TiO_2 .



Obr. 45: Impedance článků s různou koncentrací TiO_2 v aktivní hmotě záporné elektrody.



Obr. 46: Detail fitu části impedančních charakteristik článků s různou koncentrací příměsi TiO_2 v aktivní hmotě záporné elektrody.

Tab. 13: Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu pro průběhy měřené na článcích.

Koncentrace TiO_2 [%]	0,78	1,40	2,65	5,15
Vyhodnocovaný kmitočet [Hz]	1342 až 0,050	906 až 0,050	906 až 0,050	1983 až 0,050
R_1 [Ω]	0,109	0,2198	0,310	0,320
R_{G1} [Ω]	0,109	0,216	0,316	597,2
τ_{G1} [s]	6,542	9,891	35,38	6,44E+07
Q_2 [$F \cdot s^{(\alpha-1)}$]	1,019	0,4532	0,8228	0,7184
α_2 [-]	0,566	0,721	0,619	0,494
R_2 [Ω]	75,32	40,37	150,9	296,4
κ^2 [-]	0,0109	2,36E-03	1,90E-03	4,88E-03

Tab. 14: Hodnoty náhradního obvodu s pseudokapacitami pro průběhy měřené na celých článcích.

Koncentrace TiO_2 [%]	0,78	1,40	2,65	5,15
R_1 [Ω]	9,411	0,2198	0,3104	0,3197
τ_{G1} [s]	6,542	9,891	35,38	6,44E+07
C_2 [F]	0,142	0,09613	0,2273	0,1476
R_2 [Ω]	0,07532	0,04037	0,1509	0,2964

Tab. 15: Hodnoty charakteristické kapacity a odporu R_k , tvořeného především dvouvrstvou na rozhraní žebra a aktivní hmoty záporné elektrody.

Koncentrace TiO_2 [%]	0,78	1,40	2,65	5,15
C_{02} [F]	11,27	1,24	2,99	3,48
R_k [mΩ]	1,77	1,36	1,53	1,91

7.4.2 Diskuze měření

Z naměřených průběhů je na první pohled patrné, že s rostoucí koncentrací oxidu titaničitého rostla také hodnota vnitřního odporu, kterou ve zvoleném ekvivalentním modelu představuje prvek R_1 . Při koncentraci 2,65 % však již bylo pravděpodobně dosaženo nasycení a následné zvýšení na 5,11 % se již výraznější změnou tohoto odporu neprojevalo.

Průběh znázorňující impedanci hmoty mezi třetím a čtvrtým žebrem ukazuje, že použitím čtyřbodové rozdílové metody střídavým proudem na záporné elektrodě nezískáme více informací, než stejnosměrnými měřeními, neboť výsledný průběh po odstranění induktivní složky vodičů představuje pouze jediný bod. To je pravděpodobně způsobeno vysokou vodivostí aktivní hmoty.

Z tabulky č. 15 je patrné, že se zvyšováním koncentrace oxidu titaničitého rostla také charakteristická kapacita dvouvrstvy C_{02} v modelu. Výjimku však tvořil článek s obsahem 0,78 %, u kterého byla pozorovaná charakteristická kapacita nejvyšší. To však může být způsobeno chybou měření

Všechny zkoumané články vykazovali tzv. Gerischerovu impedanci, která představuje chemické děje, k nimž v průběhu experimentu docházelo. Čím vyšší byla koncentrace TiO_2 , tím vyšší byla i hodnota této impedance.

Vzhledem k tomu, že zkoumané články se vzájemně odlišovaly pouze koncentrací oxidu titaničitého, můžeme říci, že čím větší byla koncentrace TiO_2 , tím větší byl i vnitřní odpor, dokud nedošlo k nasycení. Zároveň rostla také kapacita článku. Oproti průběhům získaným dřívějšími experimenty prováděnými na člancích bez TiO_2 zde byl pozorován nový náhradní prvek - Gerischerova impedance. Z toho vyplývá, že její přítomnost i velikost lze pravděpodobně připsat přítomnosti oxidu titaničitého.

Do budoucna je v plánu tento experiment zopakovat, avšak s referentní elektrodou, která snad pomůže objasnit děje, k nimž na jednotlivých elektrodách článků dochází.

8 Závěr

V teoretickém úvodu této práce je stručně popsán princip olověného akumulátoru, na kterém byla prováděna a následně vyhodnocována měření elektrochemickou impedanční spektroskopii. Jedná se o metodu spočívající ve vyhodnocování odezvy zkoumaného systému na harmonický signál o různých kmitočtech. Výsledné impedanční charakteristiky byly poté fitovány pomocí zvolených náhradních obvodů, jejichž prvky jsou popsány v teoretické části.

Před započítím veškerých měření bylo nejprve nutné určit dobu potřebnou k ustálení zkoumaného článku, aby nedošlo k znehodnocení získaných dat vlivem probíhající difuzních jevů. Jako dostatečná se ukázala doba 60 minut pro zápornou a 90 minut pro kladnou elektrodu, kdy změna napětí měřeného na článku činila méně než $10 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$.

Cílem prvního experimentu uvedeného v této práci bylo ověřit reprodukovatelnost výsledků opakovaně provedených měření, neboť bylo možné, že bude zkoumaný článek ovlivněn průchodem budicího signálu. Výsledky ukazují, že dochází jen k malé změně, kterou lze zanedbat.

Při dalším experimentu byly zkoumány změny, ke kterým došlo neplánovaným převybitím experimentálního článku. Z naměřených a následně vyhodnocených dat vyplývá, že vlivem převybití došlo u zkoumaného článku k nárůstu vnitřního odporu a pravděpodobně i k rozrušení korozní vrstvy mezi žebrem a aktivní hmotou kladné elektrody.

Při posledním experimentu byl zkoumán vliv různých koncentrací oxidu titaničitého v aktivní hmotě záporné elektrody. Protože však impedance její hmoty je řádově větší než u kladné elektrody, nebylo možné použít čtyřbodovou rozdílovou metodu střídavým proudem, jako u výše popsaných experimentů. Kvůli tomu byly vyhodnocovány jen průběhy naměřené na celých článcích.

Vzhledem k tomu, že zkoumané články se vzájemně odlišovaly pouze koncentrací oxidu titaničitého, můžeme říci, že čím větší byla koncentrace TiO_2 , tím větší byl i vnitřní odpor. Zároveň rostla také kapacita článku. Oproti průběhům získaných dřívějšími experimenty byl u všech článků obsahujících oxid titaničitý pozorován nový náhradní prvek - Gerischerova impedance. Z toho vyplývá, že její přítomnost i velikost lze pravděpodobně připsat oxidu titaničitému.

V budoucnu bych se rád zabýval zkoumáním této problematiky a obecně problematikou olověných akumulátorů v navazujícím doktorském studiu.

9 Zdroje:

- [1] ABRAHAM, P. Studium PSoC režimu ve VRLA člancích olověného akumulátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 58 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Bača Ph.D.
- [2] BODEN, D.P. – LOOSEMORE, D. V. – SPENCE, M. A. – WOJCINKI T. D. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of power sources*. 2010, vol. 195, no. 14, p. 4470-4493.
- [3] BOUKAMP, B. A. - VERBRAEKEN, M. - BLANK, D. H. A. - HOLTAPPELS, P. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance?. *Journal of power sources*. 2006, vol. 177, no. 26 - 32, p. 2539-2541.
- [4] CÓRDOBA-TORRES, P. - MESQUITA, T. J. - DEVOS, O. - TRIBOLLET, B. - ROCHE, V. - NOGUEIRA, R. P. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and Q in electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of power sources*. 2012.
- [5] DOLEŽAL, Ivo. Palivové články: princip, konstrukce, vlastnosti a využití [online]. [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: www.powerwiki.cz/attach/APE/palivo.doc
- [6] EC/Lab Software User's Manual – Version 10.x – 2010. 181 s.
- [7] *GAMRY: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2010, 17 s. [cit. 2012-5-3]. Dostupné z: <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>
- [8] HAMMERBAUER, Jiří. *Olověné akumulátory*. 2005 [online], 20s. [cit. 2010-11-30]. Dostupné z: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>

- [9] JORCIN, J. B. - ORAZEM, M. E., NADINE, P. - TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of power sources*. 2006, vol. 51, no. 8 - 9, p. 1473-1479.
- [10] MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of power sources*. 1999, vol. 51, no. 8-9, p. 1376-1388.
- [11] PAVLOV, D. – NIKOLOV, P. – ROGACHEV, T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance. *Journal of power sources*. 2011, vol. 196, no. 11, p. 5155-5167.
- [12] Sekundární elektrochemické články [online]. [cit. 2012-05-13].
Dostupné z: www.elektrochemie.zcu.cz/download.php?id=91
- [13] 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.
- [14] VACULÍK, S. Zjišťování charakteristik olověného akumulátoru impedančním měřením. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Abraham.
- [15] VANĚK, Milan; KŘIVÍK, Petr; NOVÁK, Vítězslav. *Alternativní zdroje energie*. Brno, 2006. 165 s.
- [16] VSP instalation and Configuration Manual. 63 s.
- [17] *Vsp Multi-channel Potentiostat / Galvanostat / Fra* [online]. [cit. 2011-04-12].
Dostupné z:
<http://hgpraveen.en.busytrade.com/products/info/945067/Vsp-Multi-channel-Potentiostat--Galvanostat--Fra.html>

Seznam symbolů, veličin a zkratek

PSoC	Partial State of Charge, režim částečného nabití	
ALABC	Advancer Lead-Acid Battery Consortium, mezinárodní konsorcium ALABC	
CPE	Constant phase element, prvek s konstantní fází	
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, elektrochemická impedanční spektroskopie	
Li-ion	Lithium-ion batteries, lithium-iontové baterie	
Li-pol	Lithium-polymer batteries, lithium-polymerové baterie	
NiCd	Nickel-Cadmium batteries, Nikl-kadmiové baterie	
NiFe	Nickel-iron batteries, Nikl-železné baterie	
NiNH	Nickel-Metal Hydride Cell, Nikl-metal hydridový článek	
PCL - 3	Premature Capacity Loss, efekt předčasné ztráty kapacity	
A	Plocha elektrod	[cm ²]
C	Kapacitance	[F]
C ₀	Charakteristická kapacitance	[F]
f	Frekvence	[Hz]
L	Induktance	[H]
Q	Parametr prvku s konstantní fází	[F · s ^{-(1-α)}]
R	Odpor	[Ω]
R _{ct}	Polarizační odpor	[Ω]
R _d	Difuzní odpor	[Ω]
R _e	Odpor elektrolytu	[Ω]
R _G	Charakteristický odpor Gerischerovi impedance	[Ω]
R _{pi}	Odpor přívodů	[Ω]
Z _{ki}	Korozivní vrstva	[Ω]
Z _{meas(i)}	Impedance měřená na daném kmitočtu i	[Ω]

Z_{mi-i+1}	Impedance aktivní hmoty	[Ω]
Z_{param} (fi, param)	Impedance zvoleného ekvivalentního modelu na kmitočtu i	[Ω]
α	Exponent prvku s konstantní fází	[-]
κ^2	Parametr určující chybu měření	[-]
σ	Warburgův koeficient	
σ_i	Směrodatná odchylka	[Ω]
τ_d	Časová konstanta difuze	[s]
τ_G	Charakteristická časová konstanta Gerischerovy impedance	[s]
ω	Úhlová rychlost	[rad · s ⁻¹]