

# 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

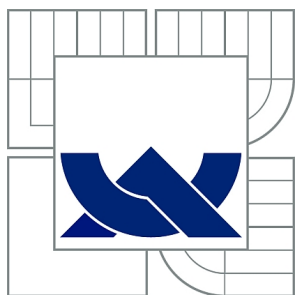
OPTICKÉ STANOVENÍ STAVU NABITÍ PRŮTOKOVÝCH VANADOVÝCH  
ČLÁNKŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

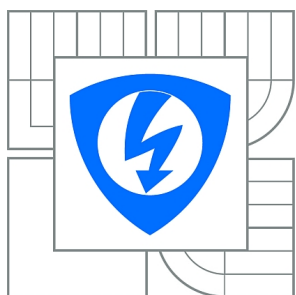
Bc. VOJTĚCH ŠACL

BRNO 2015



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

## OPTICKÉ STANOVENÍ STAVU NABITÍ PRŮTOKOVÝCH VANADOVÝCH ČLÁNKŮ

OPTICAL DETERMINATION OF THE STATE OF CHARGE OF VANADIUM FLOW BATTERY  
CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. VOJTĚCH ŠACL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, Ph.D.

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Vojtěch Šacl

**ID:** 134624

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2014/2015

## NÁZEV TÉMATU:

**Optické stanovení stavu nabití průtokových vanadových článků**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou průtokových vanadových oxidačně redukčních článků. Popište metody nabíjení a vybíjení průtočných článků. Zaměřte se na možnosti sledování velikosti náboje uloženého v takových člancích s ohledem na barvu elektrolytu. Vyberte vhodné optické metody pro sledování stavu nabití. Zvolenými optickými metodami proměřte elektrolyty vanadových průtočných článků v různých stupních nabití a výsledky vyhodnoťte.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 10.2.2015

**Termín odevzdání:** 28.5.2015

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

**Konzultanti diplomové práce:**

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

## **ABSTRAKT**

Zkoumaným předmětem této diplomové práce je studium vlastností vanadového redukčně oxidačního článku (VRB), zejména elektrolytu. Zaměření je aplikováno na stav nabití tohoto článku a jeho měření pomocí optických metod. Při různém stavu nabití se mění oxidační číslo vanadu a s tím i výsledná barva elektrolytu. Pomocí metody spektrofotometrie je tato charakteristická vlastnost vystavena měření. Základem úspěšného měření bylo se seznámit s obsluhou měřícího systému. Úvodní praktické měření bylo provedeno na exemplárních fóliích. Měření vanadového článku byly získány hodnoty absorpance, jež byly použity ke stanovení stavu nabití.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

VRB, vanad, spektrofotometrie, absorpance, transmitance, komplementární barva, voltametrie, IMPS

## **ABSTRACT**

The investigated subject for this diploma thesis is getting know properties of the vanadium redox battery (VRB), especially electrolyte. Specialization is applied to the state of charge of this cell and its measurements using the optical methods. Upon different state of charge is changed oxidation number of vanadium and resultant color of the electrolyte. Using spectrophotometry method that characteristic property is undergone measurement. The basic thing was learning to handle a measurement system. The first practical measurement was executed on example foils. Upon measurement of vanadium cell there was obtained the values of absorption, which they were used for determination of state of charge.

## **KEYWORDS**

VRB, vanadium, spectrophotometry, absorption, transmission, complementary color, voltametry, IMPS

ŠACL, Vojtěch *Optické stanovení stavu nabití průtokových vanadových článků*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2015. 72 s. Vedoucí práce byl prof. doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Optické stanovení stavu nabití průtokových vanadových článků“ 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 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/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno .....

.....

(podpis autora)

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Vítězslavu Novákovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

Brno .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

Úvod	11
<b>1 Technologie současných baterií</b>	<b>12</b>
<b>2 Rozdělení akumulátorů</b>	<b>13</b>
2.1 Alkalické baterie	14
2.2 Palivový článek	14
2.3 Olověný akumulátor	14
<b>3 Vanadový redukčně-oxidační článek</b>	<b>15</b>
3.1 Nabíjení	16
3.2 Vícenásobné zapojení	18
3.3 Kapacita	18
3.3.1 Přesáhnutí kapacity	18
3.4 Historie	19
<b>4 Vlastnosti baterií a akumulátorů</b>	<b>20</b>
4.1 Porovnání životnosti a účinnosti	20
4.2 Základní parametry	21
<b>5 UV/Vis Spektroskopie</b>	<b>23</b>
5.1 Přehled optických veličin	23
5.1.1 Lambertův - Beerův zákon	25
5.2 Spektrofotometr	26
5.2.1 Princip zkoumání	26
5.2.2 Popis zařízení	27
<b>6 Elektrochemické analytické metody</b>	<b>30</b>
6.1 Rozdělení elektrochemických metod	30
6.2 Cyklická voltametrie	30
<b>7 Metoda IMPS</b>	<b>34</b>
<b>8 Popis pracoviště</b>	<b>35</b>
8.1 Popis zařízení	36
<b>9 Měření optických vlastností fólií a filtrů</b>	<b>41</b>
9.1 Parametry zdrojů záření	41
9.1.1 Charakteristika světelného LED zdroje	41

9.1.2	Charakteristika wolframového zdroje . . . . .	42
9.2	Měření připravených filtrů a fólií . . . . .	45
9.2.1	Měření v programu SpectriLight . . . . .	46
<b>10</b>	<b>Měření vanadového článku</b>	<b>50</b>
10.1	1. Měření . . . . .	50
10.1.1	Vyhodnocení výsledků . . . . .	52
10.2	2. Měření . . . . .	58
10.2.1	Vyhodnocení výsledků . . . . .	60
<b>11</b>	<b>Závěr</b>	<b>65</b>
	<b>Literatura</b>	<b>67</b>
	<b>Seznam symbolů, veličin a zkratk</b>	<b>71</b>
<b>A</b>	<b>OBSAH CD</b>	<b>72</b>



# SEZNAM OBRÁZKŮ

3.1	Schéma principu vanadového redukčně-oxidačního článku [9]. . . . .	15
3.2	Graf nabíjení i vybíjení VRB v závislosti na čase [1]. . . . .	17
3.3	Schéma zapojení bloku čtyř článků [1]. . . . .	18
5.1	Diagram všech dostupných záření a jejich vlnové délky [21]. . . . .	23
5.2	Uspořádání spektrofotometru [21]. . . . .	26
5.3	Schéma monochromátoru [24]. . . . .	28
6.1	Zapojení elektrického obvodu pro voltametrii v tříelektrodevém uspořádání [26]. . . . .	31
6.2	Potenciálový pulz ve tvaru rovnoramenného trojúhelníku s délkou jednoho cyklu [28]. . . . .	32
6.3	Voltamogram [28]. . . . .	32
8.1	Ilustrační schéma zapojení systému CIMPS [32]. . . . .	35
8.2	Popis pracovního prostředí a jeho části. . . . .	36
8.3	Fotografie dvou možných světelných zdrojů systému CIMPS. . . . .	37
8.4	Fotografie kyvet pro systém CIMPS. . . . .	37
8.5	Popis elektrochemické stanice Zahner IM6 [33]. . . . .	38
8.6	Fotografie detektoru a analyzátoru pro systém CIMPS. . . . .	40
8.7	Softwarové prostředí k analyzátoru Spectrilight. . . . .	40
9.1	Teoretická křivka intenzity záření LED zdroje. . . . .	41
9.2	Charakteristika intenzity záření LED zdroje na vlnové délce pro různé intenzity. . . . .	42
9.3	Teoretická křivka intenzity záření wolframového zdroje. . . . .	43
9.4	Charakteristika intenzity záření wolframové žárovky na vlnové délce pro různá napětí. . . . .	43
9.5	Charakteristika odečtené intenzity na napětí na zdroji pro vlnovou délku 750 nm. . . . .	44
9.6	Charakteristika odečtené intenzity na nastavené intenzitě na zdroji pro vlnovou délku 750 nm. . . . .	44
9.7	Závislost transmitance na vlnové délce v programu Thales. . . . .	45
9.8	Graf surových dat pro LED zdroj v programu Spectrilight. . . . .	46
9.9	Závislost transmitance na vlnové délce pro LED zdroj v programu SpectriLight. . . . .	47
9.10	Závislost transmitance na vlnové délce pro wolframový zdroj v programu SpectriLight. . . . .	48
9.11	Závislost transmitance na vlnové délce pro wolframový zdroj a malé vlnové délky v programu SpectriLight. . . . .	49
10.1	Vanadový článek v průběhu vybíjení při vlastním měření. . . . .	51

10.2	Závislost absorbance na vlnové délce pro kladnou stranu vzhledem ke stavu nabití. . . . .	56
10.3	Závislost absorbance na vlnové délce pro zápornou stranu vzhledem ke stavu nabití. . . . .	57
10.4	Vybitý vanadový článek při druhém měření. . . . .	58
10.5	Charakteristika absorbance na stavu nabití pro kladnou stranu. . . .	60
10.6	Závislost absorbance na vlnové délce pro kladnou stranu vzhledem ke stavu nabití - druhé měření. . . . .	61
10.7	Charakteristika absorbance na vlnové délce (700 - 750 nm) pro zápornou stranu v druhém měření. . . . .	63
10.8	Závislost absorbance na vlnové délce pro zápornou stranu vzhledem ke stavu nabití - druhé měření. . . . .	64

## SEZNAM TABULEK

1.1	Výpis možného skladování elektrické energie. Tabulka byla převzata z [1] a následně upravena a doplněna. . . . .	12
5.1	Stručný výpis pozorovaných barev a jejich ekvivalentů v podobě absorbovaných barev. Tabulka byla převzata z [23]. . . . .	24
10.1	Tabulka vypočtených nábojů a vybíjecích časů v prvním měření . . .	52
10.2	Vrcholy vlnových délek a absorbance z kladné strany při prvním měření	53
10.3	Vrcholy vlnových délek a absorbance ze záporné strany při prvním měření . . . . .	54
10.4	Tabulka vypočtených nábojů a vybíjecích časů v druhém měření. . .	59
10.5	Tabulka odečtených hodnot absorbance pro kladnou stranu v druhém měření. . . . .	62
10.6	Tabulka odečtených hodnot absorbance pro zápornou stranu v druhém měření. . . . .	63

# ÚVOD

V dnešní době, kdy se lidstvo zajímá o různé možnosti vytvoření elektrické energie, je stavěno velké množství elektráren na obnovitelné zdroje. Obnovitelnými zdroji jsou myšleny sluneční svit, vítr, voda a ostatní. Proto byly vytvořeny fotovoltaické články, větrné elektrárny a případně i vodní nádrže. V poslední době jsou vytvářeny velké sítě fotovoltaických panelů a pole plná větrných turbín. Ovšem tyto výroby elektrické energie jsou závislé na podmínkách, které není možné ovlivnit, a proto také vytvářejí nestabilní elektrický zdroj.

Jako nestabilní elektrický zdroj není moc vhodný pro dnešní nepřetržitou dodávku elektrické energie. Tyto výkyvy je potřeba v jistém smyslu vymazat. Například, pokud je vytvářena v noci elektrická energie pomocí větrných turbín, kde je v nočních hodinách menší odběr elektřiny, je potřeba tuto energii uložit.

Naopak, když není vyráběna elektrická energie, je potřeba ji odněkud dodat. Tyto výkyvy dodávky elektrické energie mohou být také řešeny pomocí zapojení vanadové redukčně-oxidační průtokové baterie. Tato baterie je připojena k síti a ke generátoru elektrické energie. V případě vyžádání elektrické energie je schopna okamžitě dodávat, pokud obsahuje nabití ionty. Naopak pokud je vyráběna nadbytečná elektřina, je uložena do této baterie. V současnosti neexistuje lepší řešení, které by odpovídalo požadavkům pro rychlou reakci na výkyvy dodávky elektřiny od obnovitelných zdrojů. Více vlastností a podrobný popis tohoto typu baterie najdete v kapitole 3.

Cílem této diplomové práce je nejprve se seznámit s principem funkce vanadové redukčně-oxidační průtokové baterie a jejími vlastnostmi. Také se seznámit s metodami zjišťování absorpce vzorku, tedy spektrofotometrie. V praktické části bude provedeno měření elektrolytů vanadového článku, který bude cíleně vybíjen a nabíjen. Tyto výsledky pak povedou k závěru, jestli je možné pomocí optických metod zjišťovat stav nabití ve vanadovém článku.

# 1 TECHNOLOGIE SOUČASNÝCH BATERIÍ

Poměrně nové technologie mají schopnost uložit velké množství energie a flexibilně reagovat na náhlé požadavky okamžitého vzrůstu spotřeby energie. V dnešní době je brán zřetel i na životní prostředí, proto jsou i baterie vyráběny s cílem k minimalizaci přírodních škod. Použití energetických zásobáren poskytuje výhody vzhledem k přenosu elektrické energie. Například využití vytvořené elektřiny je snadno dostupné, když je vyžadována při okamžitých změnách úrovní elektřiny v síti. Zařízení, která reagují rychle a efektivně na náhle změny přenosu energie v širokém měřítku, nahrazují méně efektivní a dražší zařízení.[1]

V tabulce 1 jsou vyjmenovány možnosti uložení elektrické energie. V této tabulce je vyobrazen celkový přehled, jenž je využíván v technickém světě. Jsou zahrnuty i možnosti mimo elektrotechnické odvětví.

Úložný systém	Princip procesu	Požadavky
Stlačený vzduch	Energie je uložena v podobě stlačeného vzduchu, který při uvolnění roztáčí turbínu, jež vytváří elektrickou energii.	
Přečerpávací vodní elektrárna	Voda je v mimošpičkové době přečerpána do horní nádrže. V době použití je voda puštěna do dolní nádrže, kde pomocí gravitace roztáčí turbínu.	Požadovaný vodní tok
Sekundární baterie	Tato technologie pracuje na principu přeměny chemické energie na elektrickou a opačně.	
Supervodivá magnetická energie	Energie je uložena v supervodivém materiálu a při vybíjení je přímo zapojena do elektrické sítě.	Velmi nízká teplota
Setrvačníky	Energie je uložena v kinetické podobě a přeměna probíhá v elektrickém generátoru.	Vyžadováno vakuum

Tab. 1.1: Výpis možného skladování elektrické energie. Tabulka byla převzata z [1] a následně upravena a doplněna.

## 2 ROZDĚLENÍ AKUMULÁTORŮ

Technologie současných baterií mohou být rozděleny podle typu elektrochemických reakcí potřebných pro výrobu elektrické energie. V hlavním dělení jsou rozpoznány dva typy článků, a to **primární** a **sekundární**.

Primární články jsou zpravidla určeny pouze pro vybíjení a po vybití nelze jejich funkci znovu obnovit. Nejjednodušší a nejstarší varianta je nazývána galvanický článek. Energie je získána pomocí reakcí elektrolytu s elektrodami.

Elektrolyt je roztok nebo tavenina vedoucí elektrický proud. Slovem elektrolyt se označuje soustava, obsahující elektrické ionty. Nejčastějšími elektrolyty jsou roztoky iontové sloučeniny s vhodným rozpouštědlem [2].

Elektrody jsou plochy z vhodných kovových materiálů ponořených do elektrolytu, které po připojení vodičů vytvářejí elektrický obvod. Kladná elektroda se nazývá katoda, záporná elektroda je anoda. Na rozhraní elektrody - elektrolyt dochází k chemickým reakcím, kde je chemická energie měněna na elektrickou energii. Reakce trvá tak dlouho, dokud není zinková elektroda zoxidována a kyselina spotřebována [3].

Sekundární články je možné po vybití opětovně nabít. To znamená, že elektrickou energii mohou opět naakumulovat do svého elektrolytu, proto název akumulátor. Tyto články je nejprve potřeba nabít před použitím. Protože je napětí na primárních i sekundárních člancích relativně malé, jsou tyto články sdružovány do baterií pro dosažení vyššího napětí [4].

Příkladem sekundárního článku je například olověný akumulátor, kde energie je uložena v elektrolytu, který cirkuluje na elektrody umístěné v článku a v pevných elektrodách, které jsou součástí článku. Jiný druh zdroje elektrochemické energie jsou palivové články, které mají energii uloženou mimo operační článek.

Dalšími příklady sekundárních článků jsou NiCd niklokadmiový akumulátor nebo NiMH nikel-metal hydridový akumulátor popsáné v [4], nebo v současnosti populární Li-ion a Li-pol akumulátory používané ve spotřební elektrotechnice (mobily, tablety), jež se vyznačují vysokou kapacitou vůči rozměrům. Existuje spousta typů jak primárních článků, tak i sekundárních akumulátorů.

Výsadní postavení má v této práci typ vanadové redukčně-oxidační průtokové baterie, jež je v této práci použita a podrobně popsána v kapitole 3.

## 2.1 Alkalické baterie

Alkalický článek je zdroj elektrické energie, jenž je založen na bázi elektrochemické reakce mezi prvkem zinkem a oxidem manganičitým. Ve srovnání s tradičními bateriemi vytvořenými prvky uhlíkem a zinkem mají tyto větší životnost [4].

Elektrolyt je vytvořen z hydroxidu draselného KOH nebo hydroxidu sodného NaOH. Obal článku byl vyráběn ze železného poniklovaného plechu. V současnosti jsou použity plastové nádoby z důvodu nekorodování a zabránění zkratu. Pólové vývody jsou vyráběny z ocelových poniklovaných svorníků [5]. Postupným vývojem byly objeveny nové varianty složení a konstrukce zlepšující vlastnosti těchto článků. Například je uveden lithiový článek.

## 2.2 Palivový článek

Palivový článek je jednou z možností, jak z chemické energie vytvořit elektrickou energii [6]. Vodíkový palivový článek obsahuje elektrolyt (vodný roztok) a na katodu se přivádí vodík (palivo) a anodu kyslík (okysličovadlo).

Na kladné elektrodě je pomocí katalyzátoru umožněn rozklad vodíku na kladné ionty (protony) a záporné ionty (elektrony). Elektrony, které jsou v elektrodě v přebytku jsou nuceny procházet vnějším okruhem na katodu, čímž vykonávají práci a produkují elektrickou energii. Protony procházejí skrze polymerní vrstvu elektrolytem na katodu. Na katodě jsou slučovány dva kladně nabitě vodíkové ionty s dvěma elektrony a atomem kyslíku. Touto reakcí je vytvořena voda, jež vzhledem k provozním teplotám palivového článku je v podobě páry.

## 2.3 Olověný akumulátor

Olověné akumulátory jsou řazeny jako jedny z nejpoužívanějších sekundárních zdrojů elektrické energie. Jejich výhodou je nízká cena a dostupnost olova. Mezi další výhody patří spolehlivost a vysoké jmenovité napětí [7].

Hlavním principem tohoto typu článku je elektrochemická přeměna, jež pracuje s kovovým olovem a kyselinou sírovou. Typický olověný akumulátor obsahuje elektrody oddělené separátorem vnořeným do elektrolytu kyseliny sírové.

Aktivní materiál na elektrodách v nabitěm stavu je tvořen z kysličníku olovičitého ( $\text{PbO}_2$ ) na kladné straně a šedého houbovitěho olova na záporné části. Ve vybitěm stavu obě elektrody vytvářejí síran olovnatý ( $\text{PbSO}_4$ ). Při nabíjení se hustota elektrolytu zvětšuje, při vybíjení elektrolyt řídne. Je-li článek zapojen do elektrického obvodu se spotřebičem, akumulátor je vybíjen. Článek je nabíjen při zapojení ke zdroji el. proudu o dostatečném napětí [8].

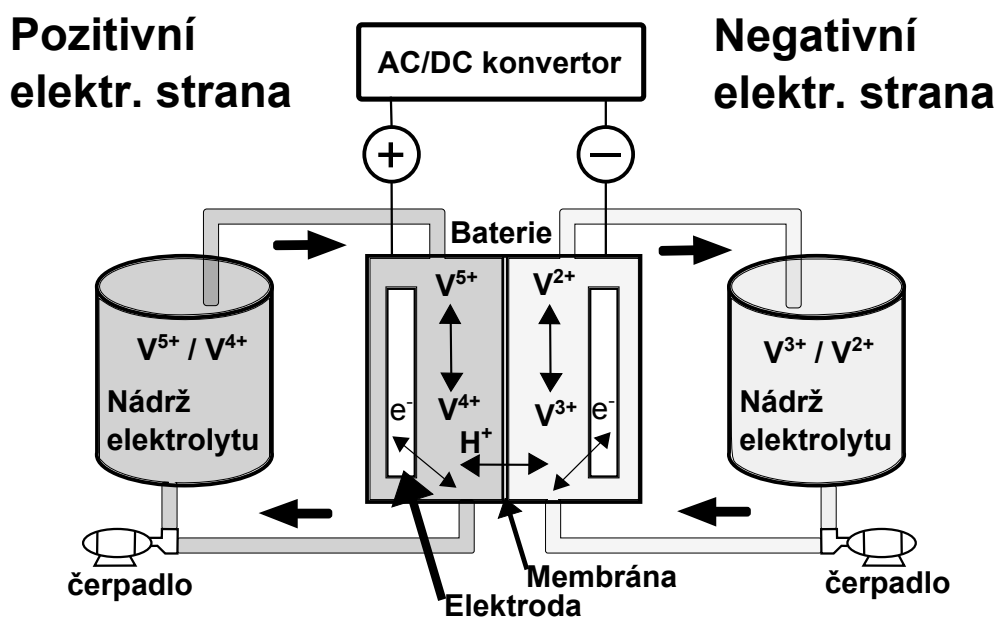
### 3 VANADOVÝ REDUKČNĚ-OXIDAČNÍ ČLÁNEK

Vanadový redukčně-oxidační průtokový článek (VRB), jak v českém překladu přesně zní, je zařazením podle způsobu fungování někde uprostřed mezi olověným článkem a palivovým článkem. Technologie redukčně oxidačních článků není nic nového a na trhu existuje už pár desítek let. Ovšem s prvkem vanad byl vývoj započat před začátkem nového tisíciletí. Více o historii VRB najdete v kapitole historie 3.4.

V těchto chvílích je výzkum na vysoké úrovni a tento typ baterií je komerčně využíván. Přesto není použit v takovém rozsahu, aby s ním byla veřejnost celosvětově obeznámena. Prvek vanad je použit pro své specifické vlastnosti, užitečné pro toto zařízení, jež je vyobrazeno na obrázku 3.1.

Úkolem této práce bude využít jednu s těchto vlastností. Tato vlastnost bude zkoumána a bude navržen systém pro její vyhodnocení.

Tato vlastnost prvku vanad pro naše zkoumané téma je odlišné zbarvení při různých oxidačních číslech. Při oxidačním čísle pět V(V) je barva žlutá, V(IV) je modrá, V(III) je tmavě zelená, V(II) je fialová. Dále jsou vanadové soli rozpustné v kyselém prostředí, v tomto případě v kyselině sírové  $H_2SO_4$ . Takto je vytvořen elektrolyt, jenž ukládá elektrický náboj. VRB obsahuje dva typy elektrolytu, jenž jsou umístěny v oddělených nádržích. V pracovní oblasti (článku), kam jsou tyto elektrolyty přiváděny, jsou odděleny membránou [1].



Obr. 3.1: Schéma principu vanadového redukčně-oxidačního článku [9].



Protonová výměnná membrána PEM je známa také jako polymerní elektrolytová membrána, kde hlavní úkol spočívá v propouštění kladných iontů (v tomto případě  $H^+$ ) oběma směry a udržení zbylých komponentů na jejich stranách. Membrána je vytvořena také tak, že velikost pórů je uzpůsobena velikosti vanadových iontů, kterými nesmí projít. Případné smíchání elektrolytů, ač nežádoucí, neohroží bezpečnost, jelikož reakce obou elektrolytů způsobí pouze nerovnovážnost a celý systém bude pracovat neefektivně. PEM membrána propouští pouze kladné ionty vodíku, které jsou vyvolány reakcí nabíjení nebo vybíjení a jeden z elektrolytů je elektrochemicky oxidován a druhý z elektrolytů je elektrochemicky redukován.

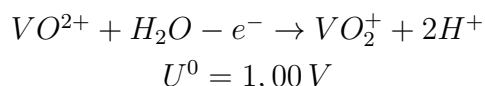
Elektrody jsou ponořeny do elektrolytu, každá na jedné straně membrány. Elektrody jsou vytvořeny z grafitových a uhlíkových materiálů [10].

### 3.1 Nabíjení

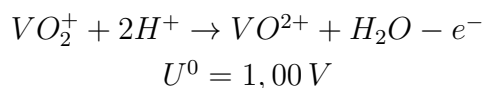
Při nabíjení je, podle obrázku 3.1 na levé straně, v článku vybuzen elektron z atomového obalu vanadu na anodu a prvku vanadu je změněno oxidační číslo z  $V^{4+}$  na  $V^{5+}$  a barva se změní z modré na žlutou. Naopak na pravé straně je přijat elektron na katodu a tento elektron je navázán na vanad a tím se změní oxidační číslo z  $V^{3+}$  na  $V^{2+}$  a barva z tmavě zelené na fialovou. Tuto barevnou změnu je možné opticky sledovat a tak stanovit stav nabití, popř. vybití článku. Při stavu vybíjení je proces opačný. Procesy jsou zobrazeny v rovnicích 3.1 a 3.2, byly převzaty z [11].

#### Levá strana

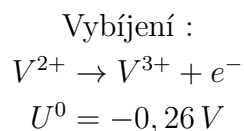
Nabíjení : (3.1)



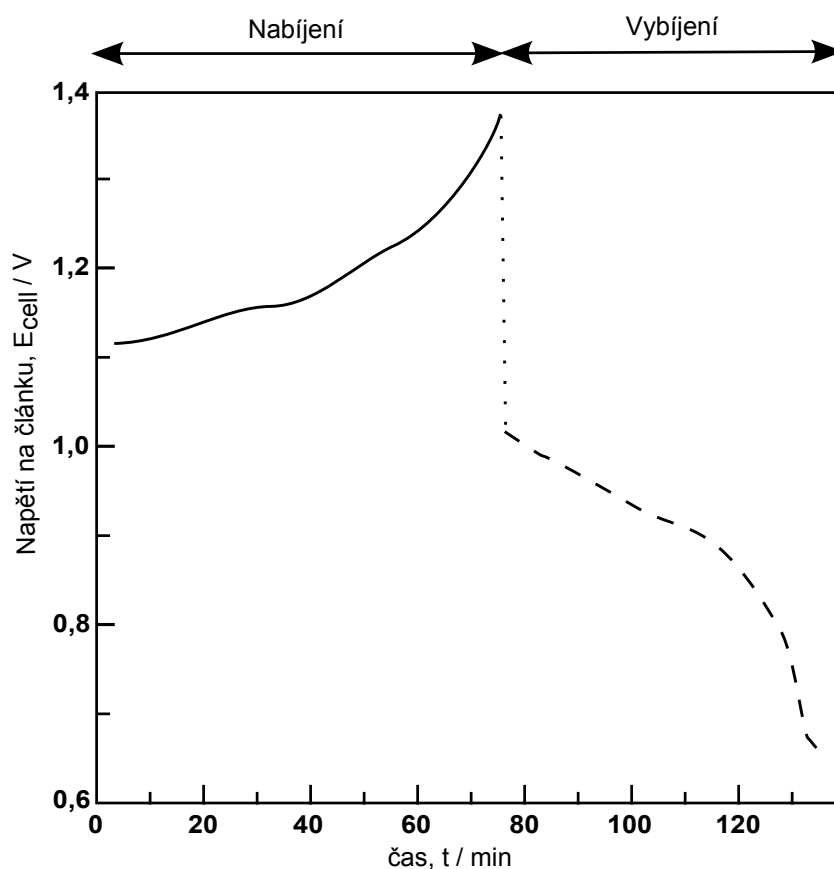
Vybíjení :



### Pravá strana



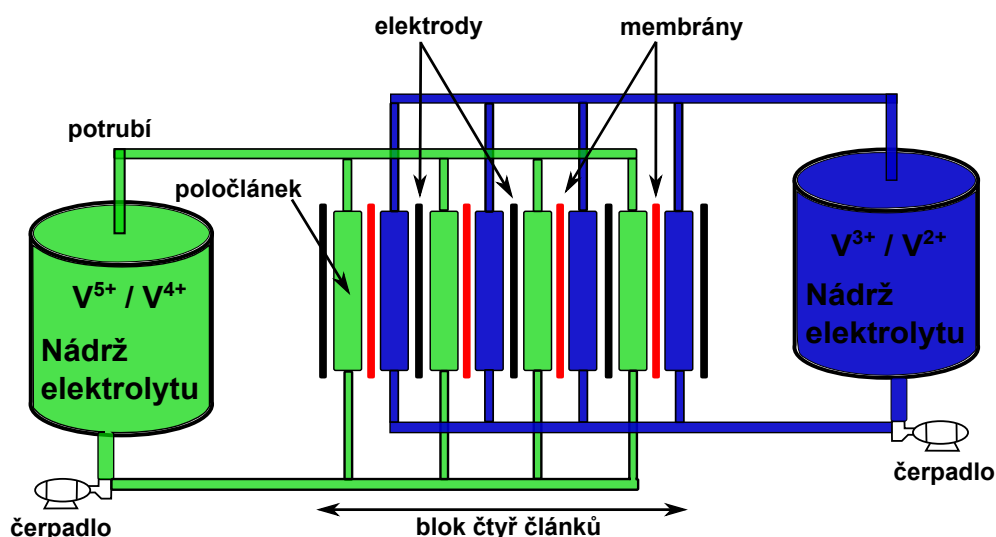
Při změně stavu nabití článku je proměnné napětí článku. Jedná se řádově o desetiny voltu a s větším procentem nabití roste nelineárně křivka výsledného napětí. Nabíjení začíná s vysokým počátečním proudem, který poklesne v průběhu nabíjení na nižší hodnoty. Vysoký počáteční proud způsobí rychlé ohřátí elektrolytu, které bude klesat s postupně snižujícím se proudem. Jestliže začne klesat procházející proud, z Ohmova zákona je patrné, že se zvýší výsledné napětí. Na obrázku 3.2 je zobrazena charakteristika nabíjecího i vybíjecího napětí závislá na čase.



Obr. 3.2: Graf nabíjení i vybíjení VRB v závislosti na čase [1].

## 3.2 Vícenásobné zapojení

Naprázdnou při teplotě 25 °C je článek schopen vytvořit napětí o velikosti 1,26 V. Vytvořený proud je závislý na ploše elektrod. Baterie je proto ve většině případů sestavena z více počtů článků sériově a paralelně do bloků a modulů, jak je zobrazeno na obrázku 3.3. Toto sestavení nám určuje velikost výsledného proudu a napětí. Kde všechny články mohou být dobíjeny elektrolytem ze dvou zásobníků.



Obr. 3.3: Schéma zapojení bloku čtyř článků [1].

## 3.3 Kapacita

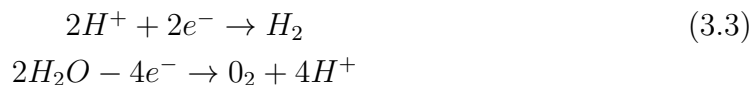
Kapacita vanadového článku je téměř neomezená, záleží totiž na objemu elektrolytů v nádržích. Kapacita vanadového článku může být rozšířena několika způsoby. Buď navýšením objemu nádrží spojené se zvýšením elektrolytu uvnitř, nebo koncentrace vanadových solí v elektrolytu. U zvyšování koncentrace je potřebné nepřesáhnout teplotu a přesycení, které ovlivňuje degradaci elektrolytu a následně účinnost.

Vanadová průtoková baterie je vhodná pro vysokokapacitní systémy. Její důležitost je přikládána k uložení přebytečné energie z obnovitelných zdrojů energie. Naopak, pokud tyto zdroje elektrickou energii nevytváří, celý systém pracuje na principu náhradního zdroje. Provozní náklady jsou minimální a připravenost pro nabíjení či vybíjení je téměř okamžitá.

### 3.3.1 Přesáhnutí kapacity

Pokud je článek ve stavu přebíjení, potom nastanou parazitní reakce na obou stranách článku 3.3. Tento stav by měl být minimalizován, jelikož v tomto stavu dochází

k plynulému proudění elektrolytu a celkovému poklesu účinnosti článku [12].



### 3.4 Historie

Vanadový redukčně - oxidační pár byl poprvé zmíněn v roce 1933 patentem vydaným ve Francii panu P.A.Pissoortu. Brzké studie byly provedeny ve výzkumném středisku NASA v 70. letech 20. století. V těchto studiích byl použit Fe - Ti elektrolyt. Dále byly ve výzkumu použity ostatní redukčně - oxidační páry zahrnující např. Fe - Cr. Tento výzkum v NASA byl ukončen v roce 1984. Okolo roku 1980 rostl v Japonsku zájem o elektrochemické uskladnění elektřiny z přečerpávacích vodních elektráren. V této souvislosti byly zkoumány Fe - Cr redukčně-oxidační systémy v kyselině chlorovodíkové v Elektrotechnické laboratoři (ETL) v Japonsku [11].

V Itálii roku 1978 byla oživena myšlenka použití prvku vanadu, ovšem bez významného vývoje. První známá úspěšná demonstrace a komerční odzkoušení vanadové redukčně - oxidační průtokové baterie bylo provedeno na University of New South Wales v Austrálii v roce 1986. Tento pokus byl patentován pro paní Skyllas-Kazacos. V té době se v Austrálii rozšířil zájem o vanad a posunul tuto zemi na první místo mezi výrobci. V současné době jsou největší výrobci prvku vanadu země Čína, Rusko a Jihoafrická republika [11].

Následně byly v Japonsku vynalezeny nové technologie k získání vanadu jako vedlejšího produktu ze surových olejových rafinérií a ze sazí těžkých paliv. Dále je možné získat vanad z titanové produkce. Tímto získal vanad velkou pozornost a byl pozorován. V roce 1989 byl vanad použit jako náhrada prvků Fe - Cr v redukčně - oxidačním článku. Testování bylo provozováno v letech 1996 až 2000 a komerční využití začalo v roce 2001 [11].

V poslední dekádě byl vývoj zaměřen na redukčně - oxidační průtokové systémy a proběhlo jejich rozšíření do různých zemí. Současné aplikace nejsou limitovány ve vyrovnání zátěže a stability výkonu z obnovitelných zdrojů, jenž nedodávají konstantní výkon v časových horizontech. Tyto systémy byly úspěšně testovány pro kompenzaci poklesu napětí i jako zdroje nouzového napájení [11].

## 4 VLASTNOSTI BATERIÍ A AKUMULÁTORŮ

### 4.1 Porovnání životnosti a účinnosti

Životnost akumulátorů se liší podle druhu. Např. u většiny elektrochemických akumulátorů se pohybuje řádově ve stovkách nebo tisících nabíjecích/vybíjecích cyklů. Po tuto dobu vybíjení a nabíjení postupně klesá kapacita akumulátoru kvůli chemické korozi jeho elektrod. Na životnost má značný vliv způsob vybíjení a nabíjení a také provozní teplota.

Výhodami alkalických článků jsou minimální požadavky na údržbu, dlouhá skladovatelnost, možnost rychlého nabíjení a velkých vybíjecích proudů. Životnost je udávána mezi 500 až 1000 cyklů [13].

Životnost olověného akumulátoru je jen několik let a několik set cyklů. Musí být zabráněno vybití pod určitou hodnotu [14].

Během činnosti palivového článku se elektrody téměř nepotřebovávají a jejich chemické složení se nemění. Palivový článek se tedy nevybívá. Pokud jsou do něho aktivní látky přiváděny trvale, může pracovat prakticky bez časového omezení. Výrobci udávají vysokou životnost až desetitisíce hodin [15]. Vzhledem k nepřítomnosti pohyblivých částí se systém vyznačuje tichým chodem.

Ve vanadovém článku je zajištěna dlouhá životnost systému. Důvodem je pouze jednoduchá změna ve valenční vrstvě atomu vanadu a tím nedochází k degradaci elektrolytu. Žádné vybíjení v nádrži (pouze nepatrné v operačním článku). Očekávaná životnost může dosáhnout i 20 let [1].

Účinností se rozumí efektivnost, s jakou je akumulátor schopen el. energii akumulovat. Účinnost klesá s rostoucí intenzitou nabíjecího a vybíjecího proudu a s poklesem teplot. Proto se účinnost udává při jmenovitých provozních podmínkách.

Alkalické články mohou dosahovat účinnosti až 73 %, ovšem toto číslo je pouze při použití hned po nabití [13]. Typická účinnost je tedy v rozsahu 55 - 65 %.

Účinnost elektrochemické přeměny u olověných článků je okolo 85 % [14].

Účinnost palivového článku je různorodá, záleží na použité technologii. Účinnost u vodíkového palivového článku se blíží 100 %. Do vztahu pro čistou el. účinnost palivového článku je nutné navíc zahrnout ještě účinnost invertoru pro transformaci stejnosměrného proudu na střídavý. Celková účinnost dosahuje (96 -98 %) [16].

Udávaná hodnota účinnosti u vanadového redukčně - oxidačního článku je až 85 % (v laboratorních podmínkách dokonce 90 %) [17].

## 4.2 Základní parametry

### Napětí akumulátoru

Je udáváno ve voltech (V) a závisí na počtu článků baterie. Hodnota napětí je přičítána s každým přidaným pracovním článkem v baterii. U vanadového redukčně - oxidačního průtokového článku je napětí v rozsahu 1,2 – 1,6 V, tudíž při zapojení série čtyř článků je výsledné napětí čtyřnásobné [18]. Standardní napětí při 25 °C je 1,26 V při koncentraci 1 mol/l vyjádřené z rovnic chemických reakcí. Napětí na akumulátoru dosahuje při nabíjení a vybíjení jiných hodnot, sleduje totiž tzv. nabíjecí a vybíjecí křivku, která má poněkud odlišný průběh a také závisí na skutečných koncentracích elektrolytů.

### Proud

Je udáván v ampérech (A), popřípadě v menších jednotkách miliampérech (mA). Elektrický proud určuje množství náboje, které může projít za jednotku času. Velikost proudu je závislá na ploše elektrod. Čím je větší aktivní plocha elektrod v elektrolytu, tím je vyšší proud. Také závisí, zda je proud nabíjecího nebo vybíjecího typu [14].

### Vnitřní odpor akumulátoru

Ideální akumulátor má nulový vnitřní odpor a byl by schopen dodat jakýkoliv proud bez poklesu svorkového napětí. Čím nižší vnitřní odpor, tím může protékat větší proud podle Ohmova zákona. Odpor je udáván v ohmech ( $\Omega$ ). Vnitřní odpor stoupá s vybitím akumulátoru. Podle vnitřního odporu akumulátoru je určen jeho typ. Tvrdý zdroj má malý vnitřní odpor a jeho svorkové napětí s rostoucí zátěží klesá jen málo. Měkký zdroj má velký vnitřní odpor a svorkové napětí klesá velmi rychle [19].

### Samovybíjení

Záleží na každém typu akumulátoru, jenž různými chemickými reakcemi a uložením energie do jiných prvků způsobuje rozličné parametry vybíjení. Samovybíjení se zvyšuje stářím akumulátoru a je silně závislé na okolní teplotě. Skladovaným akumulátorům vysoká teplota neprospívá [14].

Ve vanadovém redukčně - oxidačním průtokovém článku je energie uložena v podobě elektronů vázaných k atomům vanadu, tudíž v nádržích se neobjevují žádné

chemické reakce a neexistuje žádné samovybíjení. Proto je tento typ vhodný pro dlouhodobé uložení elektrické energie [20].

## Výkonové poměry

Tato vlastnost nám vyjadřuje jakým poměrem je skladována energie, kolik akumulátor poskytne velikosti kapacity na jednotku hmotnosti či jednotku objemu. Závisí na složení elektrolytu, v našem případě množství vanadových solí je přimícháno do kyseliny sírové. Podle tabulky v [9] jsou hodnoty 20 Wh na 1 litr objemu, ovšem jedná se o výzkum.

## Jmenovitá kapacita akumulátorů

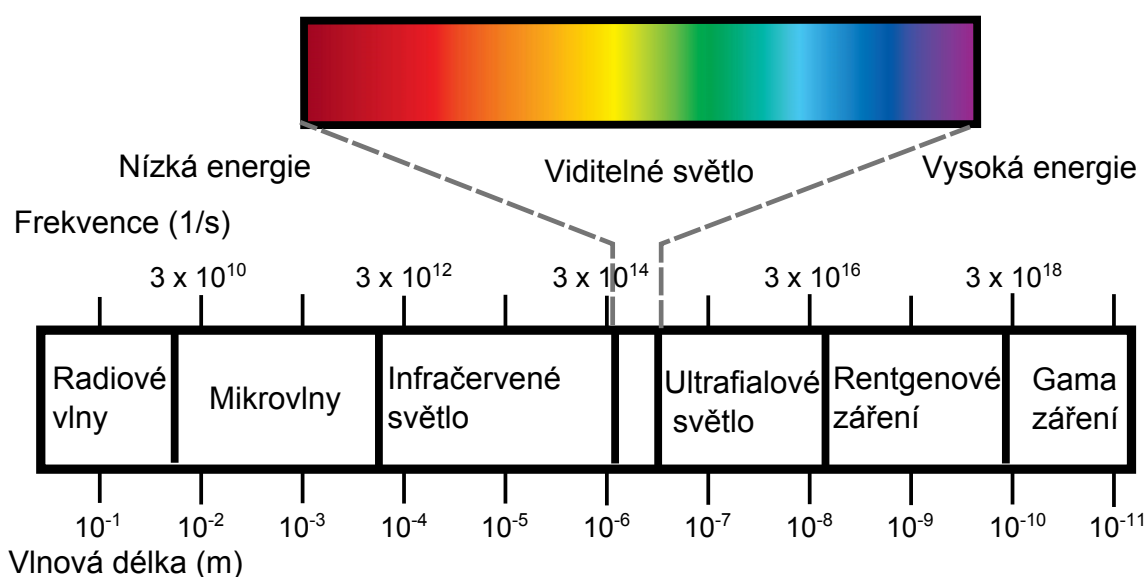
Čím větší udávaná kapacita článku (u typu VRB jsou to zásobníky elektrolytu), tím více energie je schopen akumulátor naakumulovat a následně vydat. Je udáván v ampérhodinách (Ah), u menších typů baterií je to hodnota miliampérhodina (mAh) [14]. Kapacita se označuje symbolem „C“ a je udávána pro zatížení jmenovitým proudem po dobu 20 nebo 10 hodin. Příklad zápisu kapacity bude vypadat nějak takto:  $C_{20} = 65 \text{ Ah}$ , jenž může vyjádřit i že akumulátor bude vybit proudem 3,25 A po dobu 20 hodin.

Jelikož je elektrická energie v bateriích uváděna jako náboj, který určená baterie udrží v sobě, předpokládalo by se použít jednotku coulomb charakteristickou pro náboj. Pro náboj  $Q$  platí rovnice  $Q = I \cdot t$ . Tudíž kapacita může být také chápána jako proud  $I$ , který je zdroj schopen dodávat po dobu  $t$ . Proto je kapacita udávána v Ah, jež jsou jednotky proudu a času a jsou pro zákazníka více představitelné [14].

Součástí technických dat jsou vybíjecí křivky definující kapacitu při různém proudovém odběru, jelikož ten závisí na velikosti zatížení.

## 5 UV/VIS SPEKTROSKOPIE

Záření přicházející ze Slunce na zeměkouli je rozdělováno na ultrafialové, viditelné, infračervené spektrum. Existují i další typy záření, jež jsou zobrazeny v obrázku 5.1. Člověk je schopen rozpoznat vlastními smysly určitá spektra záření. Lidské oko je smysl zachycující viditelné světlo. Lidská kůže naopak rozpozná ultrafialové záření formou zahřívání. Viditelné světlo je spektrum s vlnovou délkou od přibližně 400 nm pro červené světlo až po fialovou barvu s vlnovou délkou okolo 700 nm [21]. Toto viditelné světlo je možné spatřit při lomu světla (nejčastěji duha na obloze láme světlo za příčiny přechodu ze vzduchu do vody).



Obr. 5.1: Diagram všech dostupných záření a jejich vlnové délky [21].

Ultrafialová/viditelná spektroskopie se zkratkou (UV/Vis) je používána pro získání absorpčního spektra pro sloučeniny různých prvků. Může se jednat o pevné látky, kapaliny i plynné látky. Konkrétní vlastnost, která se zjišťuje touto metodou je absorpce světelného záření a elektromagnetické záření. Pokrytí UV/Vis metody pokrývá velikost od 1,5 do 6,2 eV s vlnovou délkou od 200 nm do 800 nm.

### 5.1 Přehled optických veličin

Je-li pozorovaná látka osvětlena, může dojít k průchodu světla látkou. Pro určité látky může nastat situace, kdy je část světelného spektra procházejícího prvkem pohlcena. Jestliže látka absorbuje záření určité vlnové délky, je vnímáno to záření procházející látkou až k našemu oku. Tedy to, které nebylo látkou absorbováno.



Pokud látka absorbuje veškeré dopadající záření, vnímáme jí jako černou, jestliže veškeré viditelné světlo propouští, je vnímána jako bezbarvá. Pokud ovšem látka absorbuje jen záření některých vlnových délek ve viditelné oblasti, je barevná.

### Barevnost látek

Průhledná látka se specifickou barvou vzhledem ke svým vlastnostem absorbuje barvu jí přiřazenou. Pokud látka absorbuje určitou barevnou část tohoto záření (odpovídá určité vlnové délce), zbývající spektrální oblasti tvoří výslednou barvu roztoku, která se nazývá jako komplementární [22]. V tabulce 5.1 je vypsán seznam pozorovaných barev a jejich ekvivalentů v podobě absorbovaného světla s rozsahem vlnových délek.

Pozorovaná barva	Barva absorbovaného světla	Vlnová délka absorbovaného světla (nm)
Žlutá	Fialová	380 - 435
Oranžová	Modrá	435-490
Červená	Zelená	490 - 560
Fialová	Žlutá	490 - 560
Modrá	Oranžová	560 - 640
Zelená	Červená	640 - 760

Tab. 5.1: Stručný výpis pozorovaných barev a jejich ekvivalentů v podobě absorbovaných barev. Tabulka byla převzata z [23].

Pokud pozorovaný prvek neobsahuje pouze jednoznačný vrchol, ale křivka je složena z více vrcholů, může se jednat o směs složenou.

### Transmittance

Pokud je měřena intenzita světla při vloženém vzorku, může být zaznamenán pokles intenzity na detektoru. Tudíž vstupující paprsek je intenzivnější než vystupující. Výsledný podíl mezi intenzitou zdroje a intenzitou přijatou detektorem je nazýván transmittance a nabývá hodnot 0 až 1. Nejčastěji je však udáván v procentech [22].

$$T = \frac{I_v}{I_r} \cdot 100 (\%) \quad (5.1)$$

$T$  – transmittance

$I_v$  – intenzita světelného záření procházejícího vzorkem

$I_r$  – intenzita světelného záření procházejícího referenčním skenem (bez vzorku)

Referenční sken je proměřená charakteristika pro prázdnou kyvetu. V případě filtrů a fólií není žádný vzorek zasazen do držáku, tudíž je změřena intenzita zdroje světla.

## Absorbance

Absorbance je logaritmus transmitance. Kde závislost transmitance na koncentraci je exponenciální, proto je těžké sestavit kalibrační křivku pro vlastní měření. Výsledná křivka po zlogaritmování bude lineární.

$$A = -\log T = -\log \frac{I_v}{I_r} = \log \frac{I_r}{I_v} \quad (5.2)$$

$A$  – absorbance

$T$  – transmitance

Vlnová délka nejvyšší hodnoty vrcholu křivky se označuje jako  $\lambda_{max}$ . Hodnota  $\lambda_{max}$  je nejvhodnější vlnová délka pro stanovení absorbance.

**Extinkce** se značením  $E$  je v literatuře používána jako druhá možnost označení absorbance.

Závislost absorbance na koncentraci, tloušťce vrstvy a molární absorpčním koeficientu je nazýván Lambertův - Beerův zákon.

### 5.1.1 Lambertův - Beerův zákon

Lambertův - Beerův zákon platí pro monochromatické elektromagnetické záření a obor nízkých koncentrací [24]. Pro kvantitativní analýzu je potřebné vybrat určitou vlnovou délku, při níž stanovovaná látka bude silně absorbovat (nejlépe maximum absorpčního spektra) a případné interferující látky mají absorpci minimální.

Hodnota absorbance  $A$  při vlnové délce  $\lambda$  je přímo úměrná látkové koncentraci  $c$ . V případě jedné absorbující látky je dán tento vztah:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot b \cdot c = k \cdot c \quad (5.3)$$

$k$  - konstanta úměrnosti

$b$  - tloušťka vrstvy (cm)

$\epsilon_\lambda$  - molární absorpční koeficient při dané vlnové délce ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

Spektrofotometrické stanovení je obvykle řešeno srovnávacím způsobem, kde velikost molárního absorpčního koeficientu stanovované látky při zvolené vlnové délce je většinou neznámá. Tudíž je měřena vedle vzorku i velikost standardního roztoku.

## 5.2 Spektrofotometr

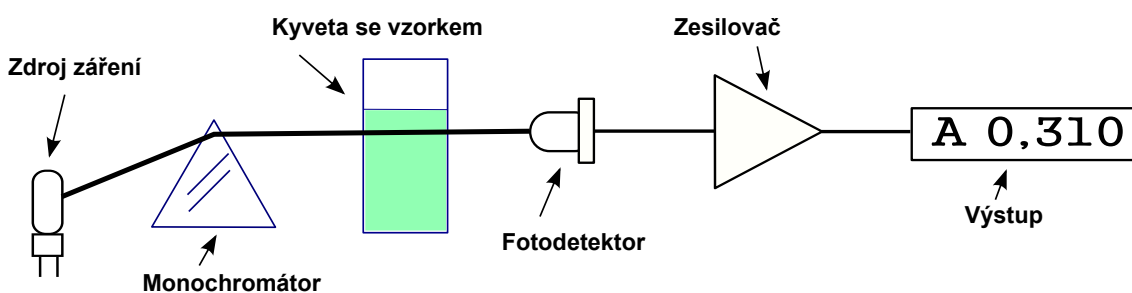
Pro měření absorbance vzorku se používá UV/Vis spektroskopie. Je možné měřit veličiny jako transmittance i turbidance. Tyto metody jsou měřeny na přístroji zvaném spektrofotometr, který měří při mnoha vlnových délkách.

Existuje i jednodušší zařízení zvané fotometr, jenž měří při jedné nebo jen několika přesně definovaných vlnových délkách monochromatického světla. Lze tedy měřit pouze na těch vlnových délkách, které v tomto přístroji filtry umožní oddělit. Spektrofotometry používají zpravidla mřížkový monochromátor, který dovoluje měnit vlnovou délku měření v širokém rozsahu, tudíž jsou technicky složitější a vespělejší [21].

### 5.2.1 Princip zkoumání

Zdroj záření vysílá určité vyzářené spektrum s omezeným rozsahem vlnových délek. Toto spektrum je dále zpracováno a pomocí filtru nebo monochromátoru je vybírána jen jeho určitá část.

Tato část je vedena na zkoumaný vzorek. Zkoumaná látka je ve většině případů vložena do kyvety a prosvícena zářením z monochromátoru nebo filtru. Za kyvetou je umístěn detektor, který přijímá propuštěné záření a vyhodnocuje jeho výslednou intenzitu. Na výstupu detektoru je potom elektrický signál, jenž je úměrný energii, která dopadla na detektor. Následně je tato informace převáděna pro uživatelsky přívětivější podobu a zobrazena.



Obr. 5.2: Uspořádání spektrofotometru [21].

Základním principem spektrofotometru (obrázek 5.2) je, že pro využití absorpčních vlastností látek k měření jejich koncentrace v dané substanci vybírá nějakou vhodnou malou část elektromagnetického spektra, ve které se absorpční vlastnosti sledované látky nejvíce projeví.

## 5.2.2 Popis zařízení

### Zdroj záření

Jako zdroj záření je vhodná žárovka nebo výbojka. Halogenové žárovky poskytují záření o spojitém spektru pouze ve viditelné a infračervené oblasti, ultrafialová oblast nelze použít v tomto případě.

Žárovky ovšem vyzařují 90% své energie v infračerveném spektru [21]. Zvýšení podílu viditelného záření a malého podílu UV lze dosáhnout zvýšením napájecího napětí (teploty vlákna), což však snižuje významně jejich životnost. Proto jsou jako zdroje ultrafialového světla používány vodíkové nebo deuteriové výbojky.

### Monochromátor

Vyzářené širokospektrální světlo ze zdroje se následně upravuje monochromátorem. Nejjednodušším typem monochromátoru je zařazení vhodného interferenčního filtru do optické dráhy. Dnes dostupné jsou filtry prakticky pro každou vlnovou délku ultrafialové nebo viditelné oblasti.

Je rozlišováno několik druhů interferenčních filtrů, jejichž vhodnou kombinací je možné sestavit požadovaný filtr. Filtr s horní propustí propouští pouze světlo o vlnové délce větší než je požadovaná horní mez. Naopak filtr s dolní propustí propouští světlo kratších vlnových délek než je určitá mez. Třetí možností je pásmová propust, která propouští určitý rozsah vlnových délek.

- **Hranol**

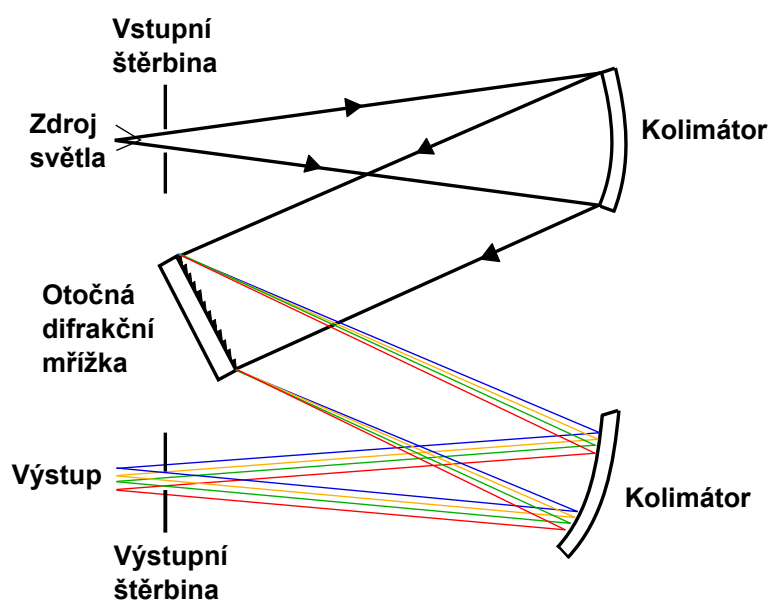
Disperze světla za pomoci hranolů se využívá již pouze u starších přístrojů a spočívá v lomu světla a rozložení na vlnové délky. Různé vlnové délky světla se po průchodu hranolem lámou pod různými úhly. Hodnota indexu lomu se stoupající vlnovou délkou klesá[25].

- **Difrakční mřížka**

Difrakční mřížka je destička obsahující řadu rovnoběžných vrypů, které jsou stejně velké a stejně vzdálené od sebe. Pro různé spektrální oblasti jsou vyráběny mřížky s různým počtem vrypů. Počet vrypů pro ultrafialovou a viditelnou oblast se pohybuje až kolem několika tisíc na jeden milimetr mřížky.

Při dopadu světla na difrakční mřížku dochází k difrakci, světlo je ohýbáno na štěrbinách, jež jsou realizované vrypy.

Schéma monochromátoru je zobrazeno na obrázku 5.3. Světlo vstupuje do monochromátoru, kde je kolimátorem zaměřeno na rozptylový prvek. Jako monochromátor ve spektrofotometru je většinou v současné době použita difrakční mřížka, jejímž nakláněním lze plynule měnit aktuální rozsah vlnové délky. Pomocí optických zrcadel se paprsek s vybranou vlnovou délkou zaostří na štěrbinu. V přímé úměře je intenzita vycházejícího záření na velikosti štěrbinu. Naopak čím širší je štěrbinu, tím menší je specifičnost měření, protože procházející spektrum je širší. Toto také způsobí méně přesné dodržení požadované délky s větší intenzitou.



Obr. 5.3: Schéma monochromátoru [24].

## Vzorek

Mezi monochromátor a detektor je umístěn studovaný vzorek. Většinou se pracuje s roztoky, jež jsou vkládány do kyvet s optickou dráhou 1 cm [21]. Vzorek je osvětlen dodaným světlem, toto světelné spektrum vzorkem prochází a dojde k jisté změně ve spektru dodaného světla. Následně je procházející světlo zachycováno na detektoru.

Kyvety se vkládají do kyvetátoru, jež zajistí jejich přesnou polohu. Také je možné do kyvetátoru vložit více kyvet pro rychlejší postup měření vícero prvků. Kyvety mohou být vyrobeny z různých materiálů, ovšem pro měření ve viditelné části spektra jsou používány kyvety z optického skla.

## Detektor

Světlo vycházející ze vzorku dopadá na detektor, jenž je tvořen fotoelektrickým prvkem, zejména fotodiodou. Intenzita dopadajícího záření je vyhodnocena elektrickými systémy převodníků a je porovnávána se slepým vzorkem. Výslednou hodnotou je získána absorbance vzorku.

Přesnost měření ovlivňuje doba, během které se absorbance měří. Čím delší je měření, tím přesnější bude výsledná hodnota (neplatí pro fotocitlivou látku, jež při delším osvětlení vybledne a může změnit své vlastnosti). Při prodlužování doby měření je získáno více hodnot, z kterých je však následně náročnější vytvořit výslednou hodnotu.

Výsledná hodnota je určitým způsobem převedena do srozumitelného tvaru a vyjádřena určitým způsobem (graficky) osobě provádějící studii.

Tento zjednodušující popis byl zaměřen na jednopaprskový spektrofotometr. V případě dvoupraskového spektrofotometru je měření prováděno dvěma paprsky, kde první prochází studovaným vzorkem a druhý slepým vzorkem. Tento typ je vybaven dvěma detektory a výsledná hodnota je přepočtem těchto dvou detektorů.

## 6 ELEKTROCHEMICKÉ ANALYTICKÉ METODY

Elektrochemické analytické metody vycházejí z poznatků odvětví fyzikální chemie. Hlavním tématem těchto metod je studium závislosti elektrochemického chování roztoků na jejich složení a koncentraci. Jako předmět zkoumání slouží elektrochemický článek, kde je uvnitř roztok v kontaktu s elektrodami. Na elektrody jsou připojeny zařízení pro měření elektrických veličin (proud, kapacita, napětí).

### 6.1 Rozdělení elektrochemických metod

#### Metody založené na elektrodovém ději

##### *Vybrané příklady*

- Elektrochemický článek je v rovnovážném stavu (potenciometrie) [26].
- Elektrochemickým článkem prochází elektrický proud (elektrolytické metody).
  - Koncentrace látky se s elektrolýzou prakticky nemění (voltametrie).
  - Úplná přeměna látky pomocí elektrolýzy.

#### Metody založené na měření elektrických vlastností roztoků

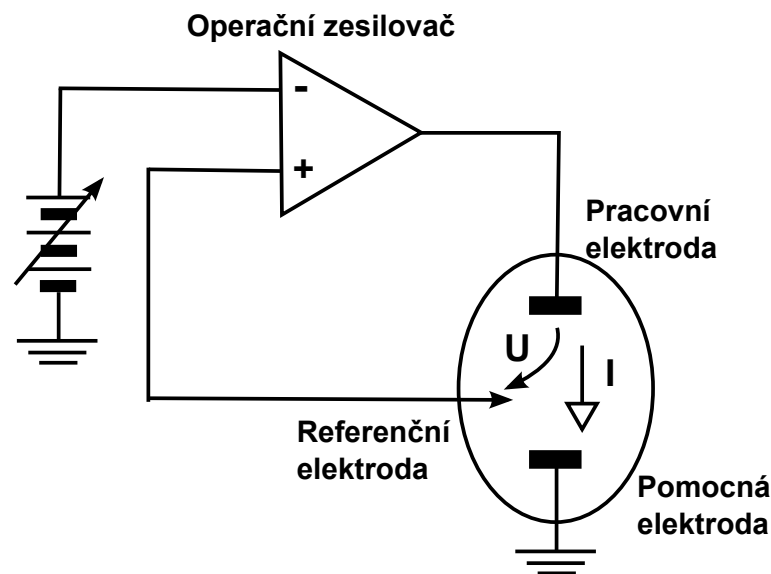
##### *Vybrané příklady*

- Měřená hodnota je vodivost roztoků (konduktometrie).
- Měřená hodnota je kapacita (dielektrimetrie).
- ... a další

### 6.2 Cyklická voltametrie

V elektrochemii lze použít kupříkladu lineární polarizaci a nebo cyklickou voltametrii. Protože obě metody jsou si velice blízké (cyklická metoda je celý cyklus redukční i oxidační části, kde se vracíme na začátek, kdežto lineární je pouze jedna polovina cyklu), tento výpis se věnuje pouze cyklické voltametrii. Schéma zapojení voltametrie je na obrázku 6.1. Proud teče mezi pomocnou a pracovní elektrodou, naopak potenciál je odečítán mezi referenční a pracovní elektrodou.

Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních měřících metod. Voltametrie, jež je odvozena z polarografie, při které prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Polarografie pracuje s rtuťovou kapkovou elektrodou, která je neustále obnovována. Zatímco voltametrie pracuje se stále pevnou elektrodou.



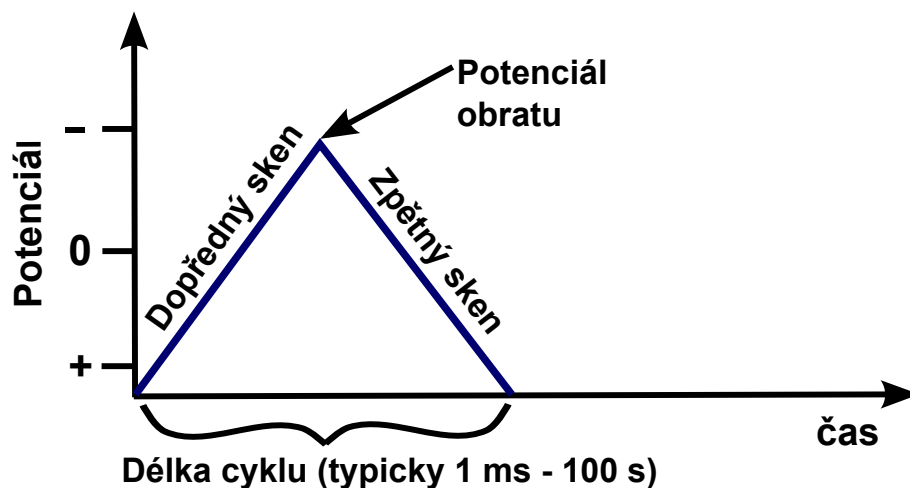
Obr. 6.1: Zapojení elektrického obvodu pro voltametrii v tříelektrodovém uspořádání [26].

Tento druh měření se stal běžný typem současného elektrochemického laboratorního výzkumu. Mezi hlavní příčiny tohoto rozvoje patří dokonalý matematický popis potenciodynamických křivek, a také rozvoj experimentálních zařízení spravovaných počítačem pro sběr dat [27]. Proto je dnes možné rychle změřit základní charakteristiky studovaného systému zaměřeného především na mechanismy elektrodových dějů a jejich kinetické parametry.

Metoda měří polarizační křivky. Mezi dvě elektrody ponořené do elektrolytu je přiveden potenciál, jenž je v definovaném čase měněn a je měřen procházející proud.

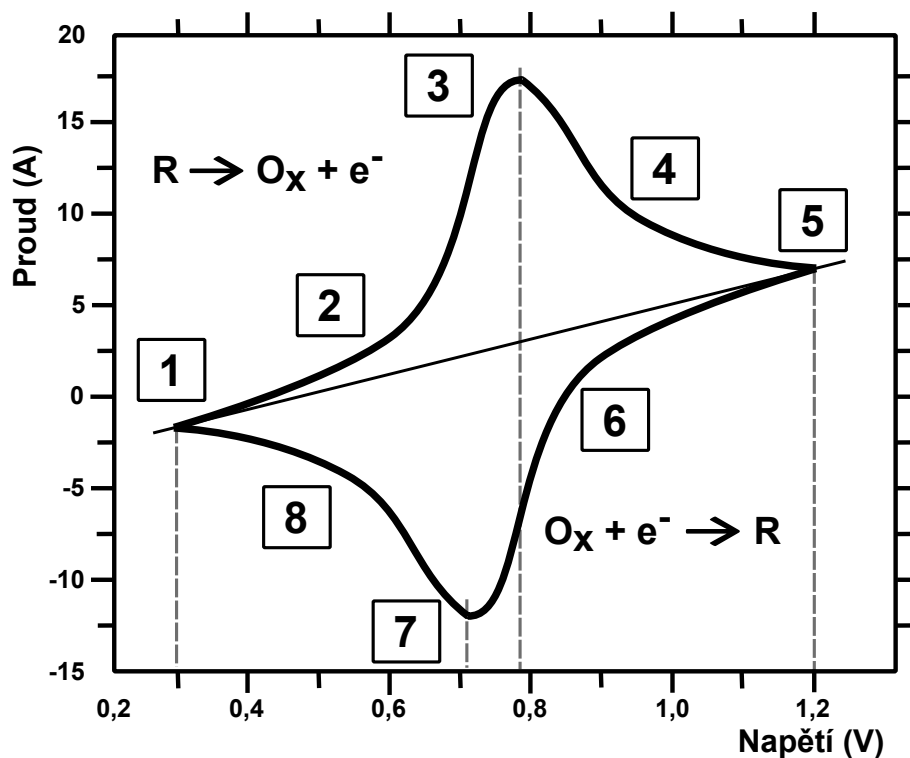
Potenciál je zpravidla lineárně navyšován od počáteční hodnoty ke zlomové hodnotě (vyobrazeno na obrázku 6.2), kterou si výhodně zvolíme pro účel pokusu. Stanovuje nám vyčerpání oxidové formy, jež je popsána v grafu níže. Tento postup je popsán jako tzv. dopředný (forward) scan [28]. Poté je potenciál snižován (opět lineárně) do hodnoty v koncovém bodě a je vytvořen zpětný (backward) scan [28]. Koncový potenciál bývá zpravidla stejně velký jako počáteční. Těmito dvěma kroky byl vytvořen jeden cyklus.





Obr. 6.2: Potenciálový pulz ve tvaru rovnoramenného trojúhelníku s délkou jednoho cyklu [28].

Tato závislost proudu na napětí je nazývána voltamogram 6.3. Podle požadavků je vytvořen s jedním nebo s více cykly.



Obr. 6.3: Voltamogram [28].

Typický voltamogram může být rozdělen pro snadnější popis na více částí, jelikož každé části odpovídá nějaký elektrochemický děj. Na začátku (číslo 1) neteče článkem žádný proud a tedy neprobíhá žádný elektrochemický děj. Ve druhé části (číslo 2) se proud dostává do kladných hodnot a probíhá oxidační proces látky, kterou stanovujeme. Na vrcholu (číslo 3) anodický proud dosáhne nejvyšší hodnoty.

Poté anodický proud klesá z důvodu postupného vyčerpání formy analytu, která se oxidovala (číslo 4). V polovině měření (ke konci prvního půlcyklu) je potenciál v poloze zlomového bodu (číslo 5) a je změněna orientace směru polarizace [26].

Po této změně nastává redukční proces látky vytvořené během prvního půlcyklu (číslo 6) a dosahuje maximálního proudu (číslo 7). Přibližováním do koncového potenciálu klesá katodický proud (číslo 8) a tím i vyčerpání oxidované formy. Plocha pod maximy je úměrná množství látky, jež byla podrobena oxidačnímu nebo redukčnímu procesu. Tímto postupem byl vytvořen první cyklus a měření je možné opakovat [26].

Nastavitelnými parametry jsou rychlost změny potenciálu a jeho meze [27]. Ovlivňovat je možné i vlastnosti elektrolytu, mezi které patří teplota a koncentrace jak základního elektrolytu, tak elektroaktivní látky.

Cyklická voltametrie je využívána ke studiu elektrochemických vlastností elektrolytů a také pro zkoumání elektrochemických vlastností na rozhraní elektroda - elektrolyt.

## 7 METODA IMPS

Metoda IMPS, jejíž zkratka znamená spektroskopie pro měření modulovaného signálu procházejícího materiálem, vyhodnocuje výsledné rozdíly elektrických vlastností studovaných prvků [29]. Tato metoda pracuje s výsledným foto-proudem. Existuje varianta IMVS, ovšem ta jako výsledek vyjadřuje foto-napětí [29].

### Metoda EIS

Metoda EIS (elektrochemická impedanční spektroskopie) je experimentální metoda vhodná pro výzkum objemových a mezifázových elektrických vlastností zkoumaného systému [30]. Používá se ke studii dějů na rozhraní různých materiálů (elektrolyt/elektrody) a dále také jevů spojených s transportem nabitých částic v elektrolytu. Princip spočívá v buzení zkoumaného systému malým napětím o širokém rozsahu střídavých frekvencí. Při průchodu střídavého signálu klade měřený systém komplexní odpor průchodu proudu, což se projeví jako elektrická impedance. Vyhodnocení této impedance lze použít k charakterizaci měřeného systému.

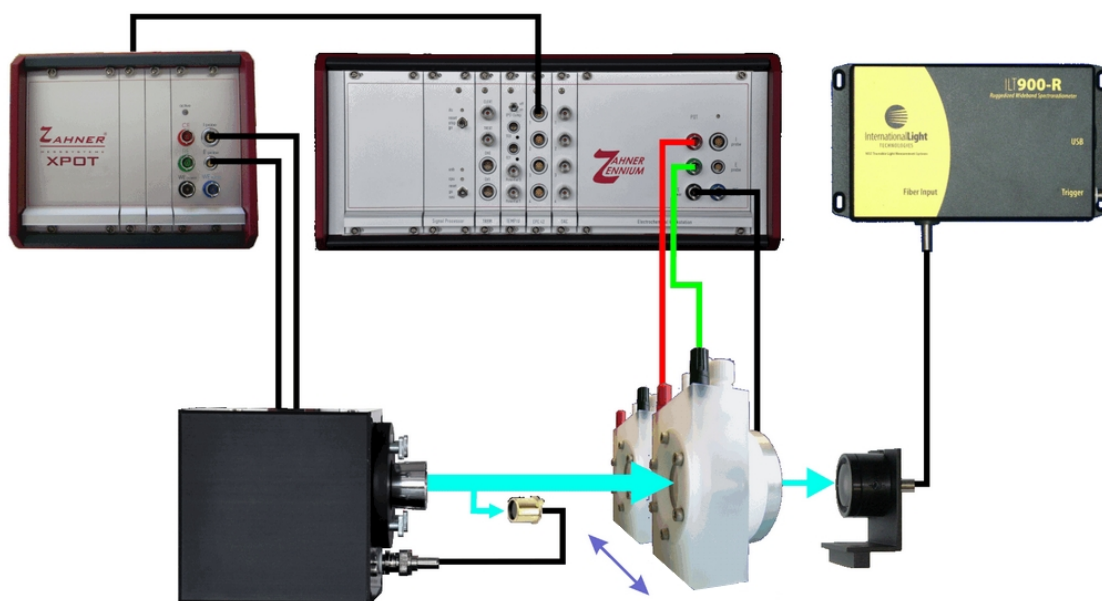
Metoda IMPS je schopna změřit výslednou barevnou charakteristiku daného vzorku, jenž byl osvětlen. V závislosti na vyslaném světelném signálu dané frekvence se jeho modulace pozmění podle dané struktury prvku a to tak, že různě zbarvená látka, například vanad s oxidačním číslem čtyři, pozmění vyslaný signál jinak než vanad s oxidačním číslem pět. Běžným použitím metody IMPS je proměření v rozsahu frekvencí prošlým vzorkem, kde výsledkem je zkreslení signálu [29]. Toto zkreslení je způsobeno absorpcí světla prvku konkrétní barvy. Podle zkreslení je určena látka nebo její vlastnosti. Je možné použít místo rozsahu frekvencí pouze jednu frekvenci vyjádřenou světlem, která nám prvek prosvítí a v závislosti na absorpci pohlceného světla je určena koncentrace prvku.

## 8 POPIS PRACOVNÍHO MÍSTNOSTI

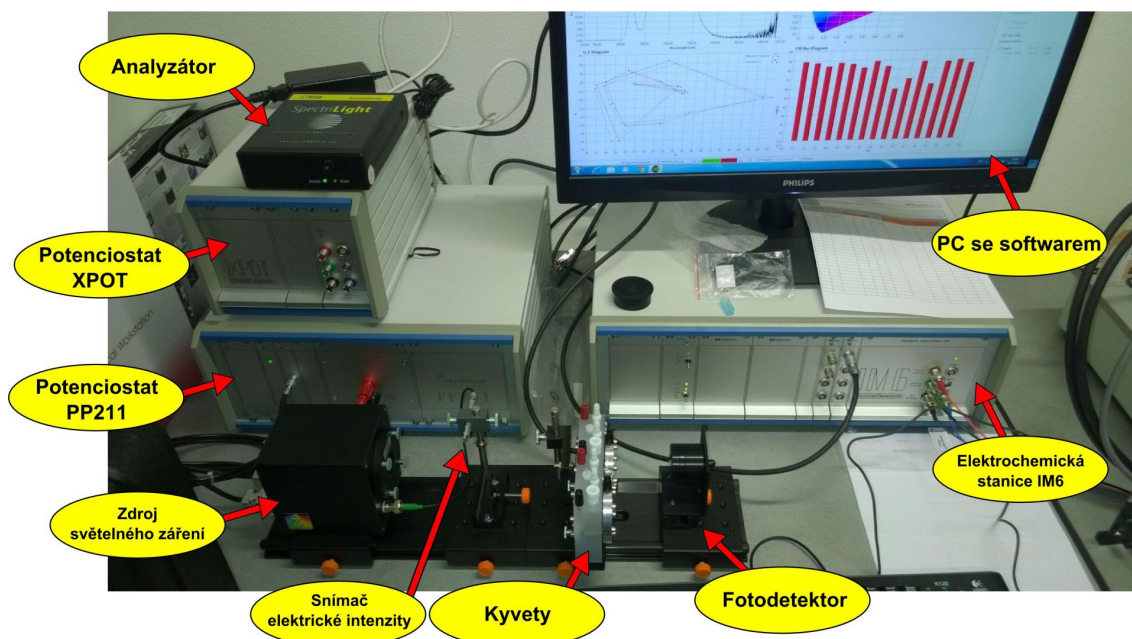
Pracoviště pro měření této diplomové práce se nachází na Technické 10 na Ústavu elektrotechnologie Vysokého učení technického v Brně. Přístroje, jež budou použity pro splnění této práce, jsou umístěny v laboratoři elektrometrické s označením N.3.61. Nejdůležitějším článkem, kde budou vzorky vanadu měřeny a vyhodnocovány, je soustava přístrojů Zahner CIMPS [31].

Tyto přístroje slouží k charakterizaci optických a energetických vlastností určitých prvků, zejména foto-aktivních materiálů. Pracují s metodou IMPS 7. Většina sestavy je právě určena pro měření IMPS. Ovšem k detekování je použit speciální fotodetektor. Ten je používán ke studování vzorků tradiční metodou UV/Vis absorpční spektroskopie 5.

Přístrojová soustava je složena z potenciostatu, jenž slouží jako zdroj elektrické energie a přivádí elektřinu do zdroje světelného záření. Následně je světelný tok naměřován na dvě kyvety, z nichž jedna zpravidla obsahuje standardní roztok a druhá kyveta obsahuje zkoumanou látku. Posledním článkem je samotný detektor, jenž detekuje průchozí světelné spektrum kyvetou a dopadající na světelný senzor, jak je zobrazeno na schématu na obrázku 8.1. Reálný pohled konkrétní měřicí stanice je na obrázku 8.2.



Obr. 8.1: Ilustrační schéma zapojení systému CIMPS [32].



Obr. 8.2: Popis pracovního prostředí a jeho části.

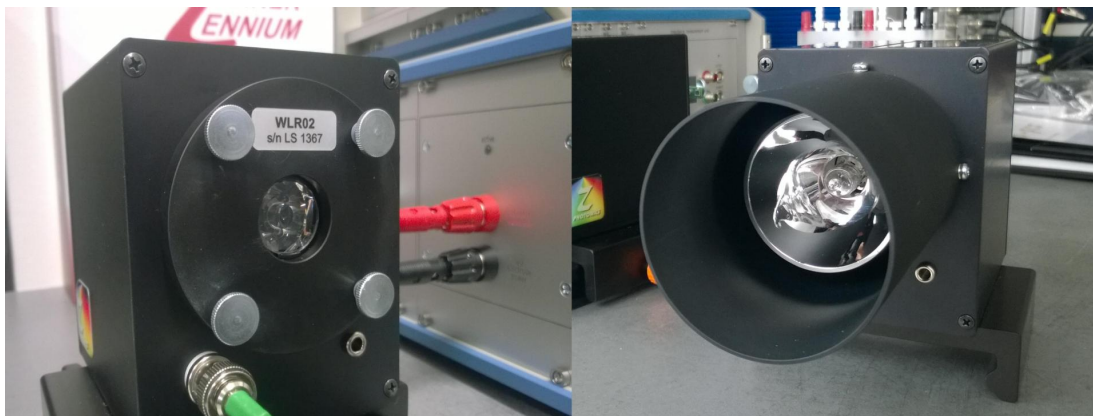
## 8.1 Popis zařízení

### Světelný zdroj

Přístroj používá k vyjádření světelné intenzity velikost napětí na světelném zdroji, konkrétně LED nebo wolframové žárovce (popřípadě deuterivé výbojce). V levé části obrázku 8.3 je vyobrazena LE dioda jako zdroj světelného záření, v pravé části je to wolframová žárovka. Pro použití LE diody je rozdíl v porovnání s laserem v tom, že není vyžadována velká modulační energie. Wolframová žárovka oproti LED vytvoří širší světelné spektrum s vyšším výkonem.

Tento světelný zdroj je napájen z potenciostatu Zahner PP211, jenž se ovládá jako řízený zdroj světla a jehož výstupní hodnoty jsou 10 A a 20 V. Ke světelnému zdroji je zapojen snímač pro měření intenzity světla. Tento snímač vrací hodnotu intenzity světla do zdroje, čímž zpětnou vazbou s potenciostatem umí regulovat výkon světelného zdroje. Výsledkem je neměnná a přesně vyzářená část spektra. Regulovat výkon je možné i přes software v počítači.

K dispozici je ještě méně výkonný potenciostat Zahner XPOT, jenž poskytuje proud pouze 500 mA a výstupní napětí až 25 V. K tomuto potenciostatu je možné zapojit pouze zdroj světelného záření z LED [32].

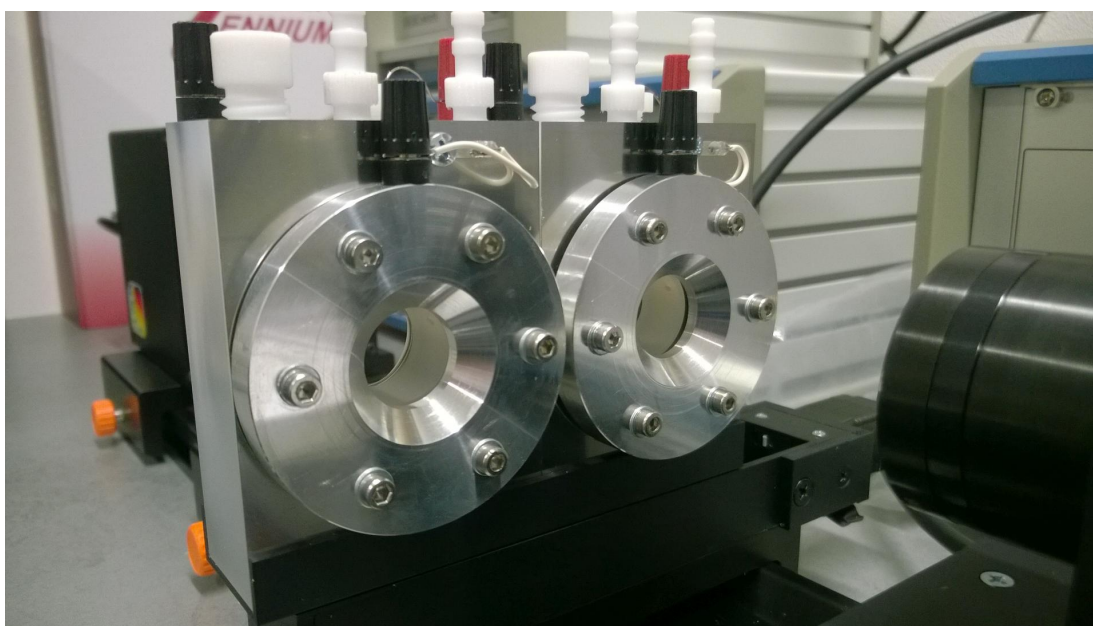


Obr. 8.3: Fotografie dvou možných světelných zdrojů systému CIMPS.

## Kyvety

Vybraná část spektra je následně směřována do jedné z kyvet. Kyvety mohou být připojeny konektory ve vrchní části k elektrochemické stanici IM6. Průchodem elektrické energie z IM6 mohou být nastavovány a pozměňovány vlastnosti vzorků uvnitř kyvet. Kyvety jsou posunovány elektrickým motůrkem, který je schopen posunout kyvetu do správné polohy 8.4.

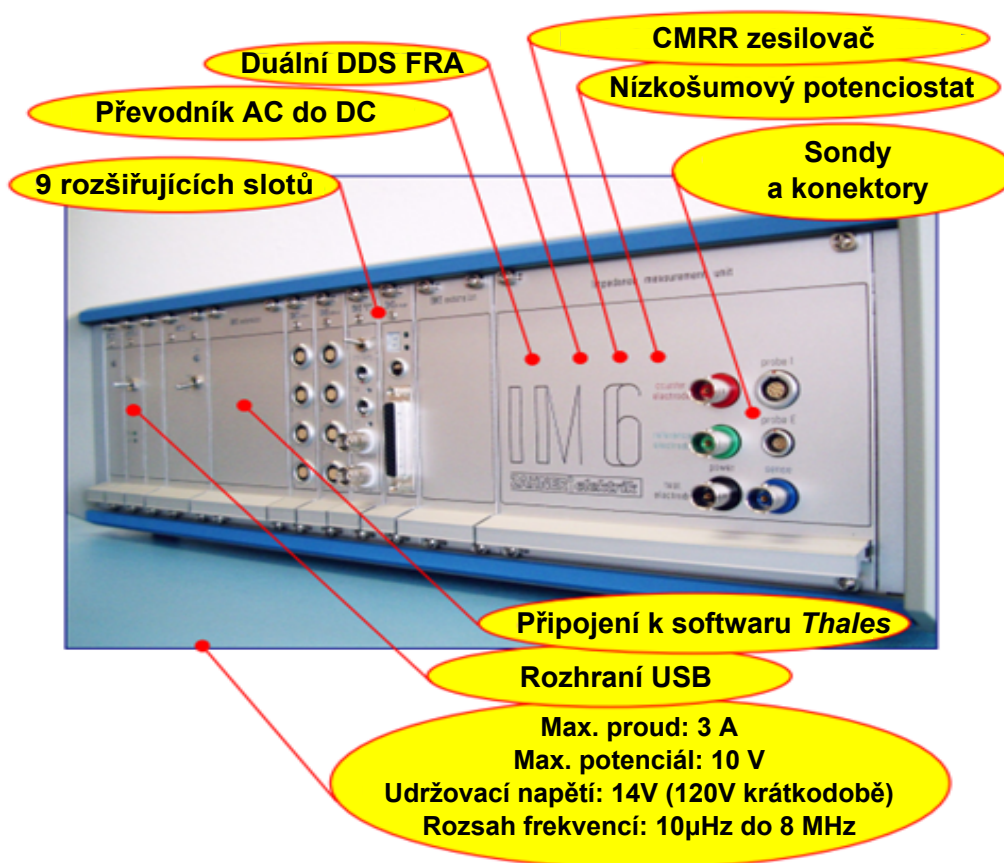
Jedna kyveta je referenční, druhá měřicí a proto se vyměňují na odečet pozadí. Kyvety jsou vyrobeny z chemicky odolného polymeru vůči kyselinám. Sklíčko uprostřed kyvet je vyrobeno z křemenného skla kvůli propustnosti UV záření. Propuštěné spektrum záření dopadá na detektor k výsledné analýze.



Obr. 8.4: Fotografie kyvet pro systém CIMPS.

## Elektrochemická stanice IM6

Elektrochemická stanice IM6 je hlavní základ celé stanice CIMPS. Odtud jsou ovládány přídatné moduly jako například zdroje elektrické energie. Také jsou zde vyvedeny konektory pro ovládání vlastností v kyvetách. Tento přístroj obsahuje 9 rozšiřujících slotů a rozhraní USB 8.5. Elektrochemická stanice může být připojena k počítači, kde je nainstalován obsluhující software. Pomocí tohoto softwaru je zjednodušeno nastavení parametrů měření a celkové vyhodnocování a zobrazení výsledků osobě provádějící výzkum. Elektrochemická stanice je schopna měřit některé metody, k ostatním potřebuje přídatné moduly [32]. Základním měřením je impedanční spektroskopie. K měření UV/VIS spektroskopie je k dispozici jiný typ detektoru.



Obr. 8.5: Popis elektrochemické stanice Zahner IM6 [33].

## Fotoelektrochemické metody měřené na systému CIMPS

- SC fill-factor účinnost
- Maximální výkon

- Spektrum intenzity záření v závislosti na fotoproudu (IMPS)
- Kontrolované IMPS
- Spektrum intenzity záření v závislosti na fotonapětí (IMVS)
- Kontrolované IMVS
- Měření přechodné intenzity světla
- Měření v závislosti na čase
- Stejnoseměrné napětí v závislosti na velikosti přenosové funkce
- Voltametrie s přerušovaným vyzařováním světla
- Měření odezvy fotoproudu na rychle se měnící světelné záření
- Měření odezvy fotonapětí na rychle se měnící světelné záření

### **Spektroelektrochemické metody měřené na systému CIMPS**

- Závislost absorpce spektra na napětí
- Závislost absorpce spektra na proudu
- Závislost absorpce spektra na čase
- Voltampérová charakteristika v závislosti na vyzářeném světle
- Závislost fotoproudu na vlnové délce
- Účinnost přeměny fotonu na elektrickou energii
- Průběžné měření transmitance / reflektance v závislosti na frekvenci
- Stacionární měření závislosti transmitance / reflektance na nabíjení
- Stacionární měření závislosti transmitance / reflektance na napětí
- Stacionární měření závislosti transmitance / reflektance na čase
- Analýza světelného spektra

### **Detektor**

Tímto detektorem je soustava Spectrilight ILT950 od společnosti International Light Technologies. Soustava se skládá z detektoru a analyzátoru. Detektor je čočka s matnicí upevněna za kyvetami (levá část obrázku 8.6). Tato čočka přijímá prostoupené světlo z kyvety a usměřňuje ho do optického kabelu. Optický kabel spojuje detektor a analyzátor. Analyzátozem se rozumí mikroelektronické součásti pro zpracování signálů v uzavřeném plastovém obalu (pravá část obrázku 8.6). Více o zpracování signálů se dozvíte v kapitole 5. Analyzátor je propojen s PC pomocí USB kabelu a data jsou zobrazena v příslušném softwaru.



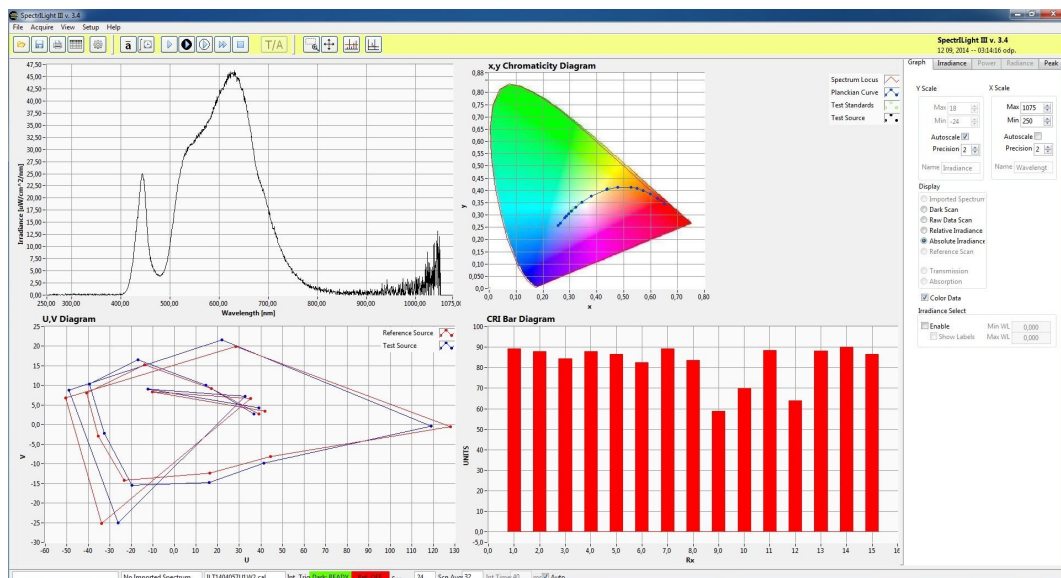


Obr. 8.6: Fotografie detektoru a analyzátoru pro systém CIMPS.

## Software

Elektrochemická stanice IM6 používá software Thales, jenž je běžně dodáván k soustavě CIMPS. V prostředí softwaru je možné si upravovat pracovní prostředí, konkrétně intenzitu světelného zdroje, úpravu vlastností vzorků v kyvetách a další [32].

K fotodetektoru Spectrilight je dodáván samostatný software, jenž zobrazuje výsledné hodnoty z analyzátoru. Výsledná křivka, jež nás zajímá, je vliv absorpance na vlnové délce. Reálné zobrazení programu je na obrázku 8.7.



Obr. 8.7: Softwarové prostředí k analyzátoru Spectrilight.

## 9 MĚŘENÍ OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ FÓLIÍ A FILTRŮ

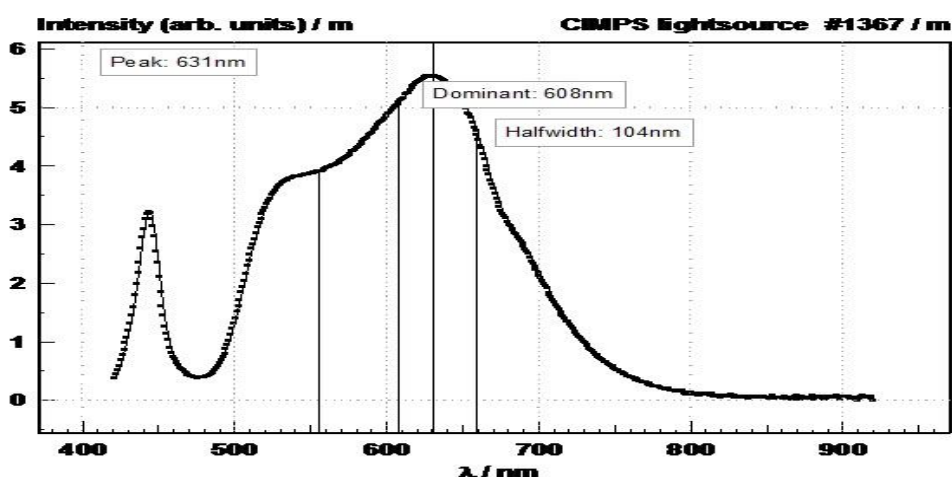
Pro měření na systému Zahner CIMPS byl dodán software Zahner Thales, jenž byl obsluhován na připojeném počítačovém systému. Celý systém byl zapojen a zprovozněn pomocí zákaznického manuálu [32]. Také celý systém CIMPS s detektorem SpectriLight byl zkalibrován a nastaven pro první použití [32]. Pro dosažení nejpřesnějších grafů byl zvolen rozsah vlnových délek od 430 do 730 nm, tak aby spektrum bylo korespondující s vlnovými délkami viditelného světla a defaultním nastavením programu Thales.

### 9.1 Parametry zdrojů záření

#### 9.1.1 Charakteristika světelného LED zdroje

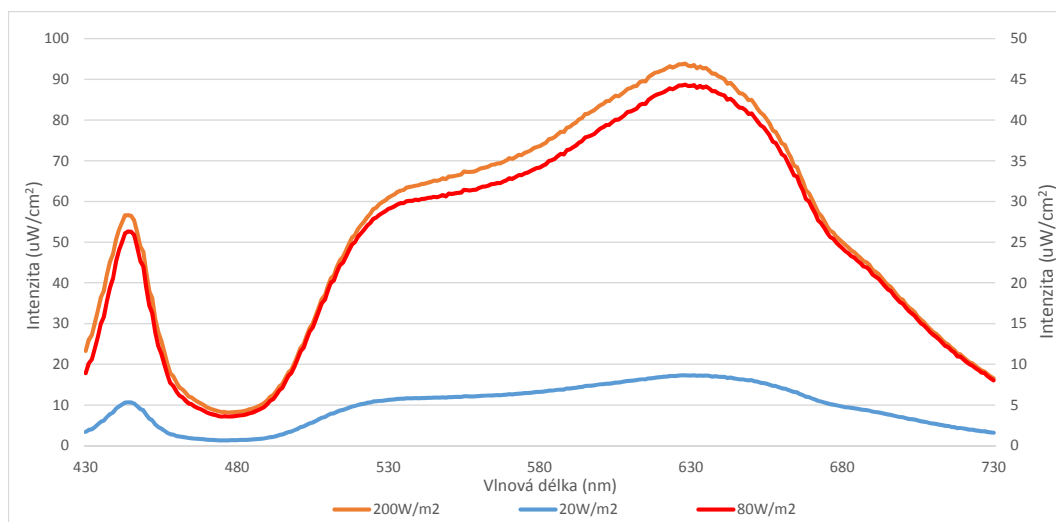
K vlastnímu měření byla nastavena vstupní intenzita zdrojů světla pomocí dodaného obslužného softwaru. Používán byl LED zdroj, jehož rozpětí výkonu je 0 až  $420 \text{ W/m}^2$ . Samotný zdroj byl kalibrován čidlem, které autonomně kontrolovalo nastavenou hodnotu. Proto nejdříve nastala situace, že zdroj byl přetížen a byl vypnut. Aby tomuto stavu bylo zamezeno, byla vybrána referenční hodnota pro veškeré měření vzorků. Tato hodnota byla nastavena na  $80 \text{ W/m}^2$ .

V elektronické specifikaci systému CIMPS byla nalezena charakteristika teoretické intenzity vyzařované ze zdroje. Tato charakteristika je zobrazena na obrázku 9.1.



Obr. 9.1: Teoretická křivka intenzity záření LED zdroje.

Pro porovnání teoretických hodnot s praktickými byla vytvořena charakteristika 9.2 se třemi měřeními v závislosti na velikosti intenzity světelného zdroje. Měřené hodnoty jsou  $20 \text{ W/m}^2$ ,  $80 \text{ W/m}^2$  a  $200 \text{ W/m}^2$ , kde svislá osa na levé straně je měřítkem pro  $200 \text{ W/m}^2$  a svislá osa na pravé straně je měřítkem pro hodnoty  $20 \text{ W/m}^2$  a  $80 \text{ W/m}^2$ . S referenční hodnotou  $80 \text{ W/m}^2$  bylo dále počítáno v případech výpočtů absorpance.

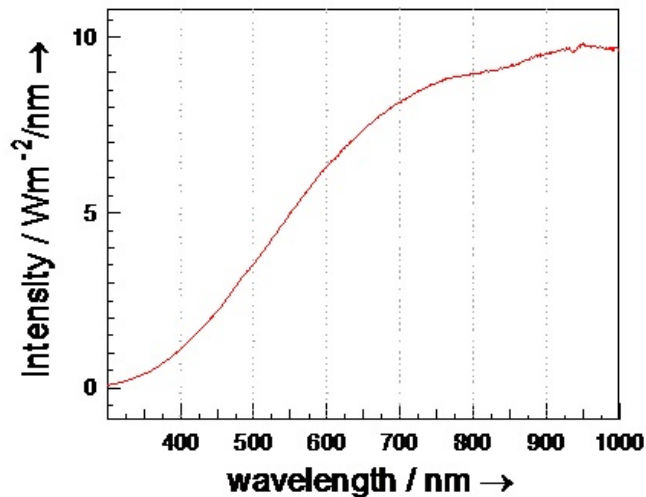


Obr. 9.2: Charakteristika intenzity záření LED zdroje na vlnové délce pro různé intenzity.

### 9.1.2 Charakteristika wolframového zdroje

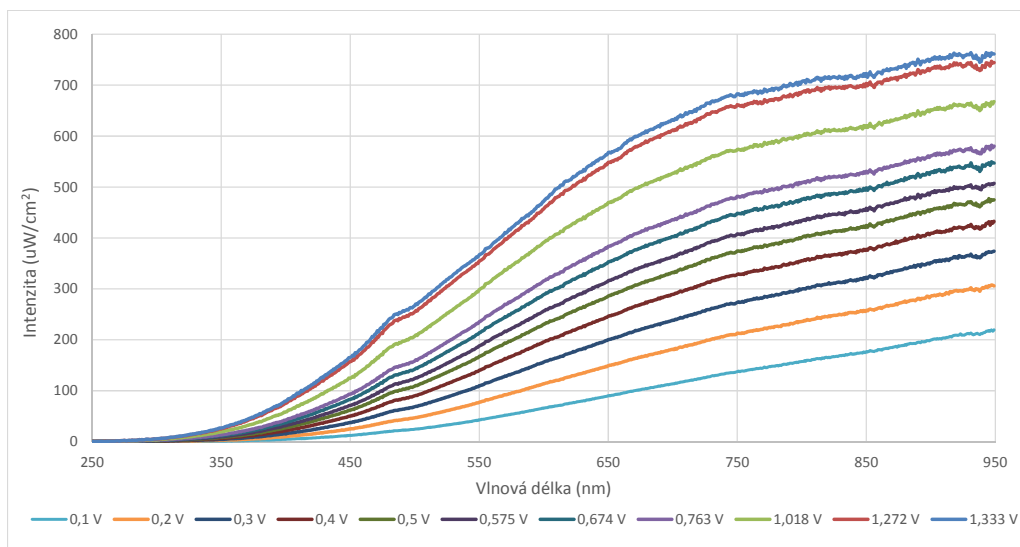
K systému CIMPS byl dodán i druhý typ světelného zdroje. Tímto typem je myšlena wolframová lampa. Tato lampa je vybavena rozpětím výkonu od 0 do  $5238 \text{ W/m}^2$ . Vzhledem k použití kalibračního čidla byla povolena minimální hodnota  $2650 \text{ W/m}^2$ . V podrobnějším nastavení samotného zdroje se nacházel parametr vstupního napětí, kde bylo možné proměřit intenzitu menší než  $2650 \text{ W/m}^2$ .

Ve specifikaci byla nalezena charakteristika teoretické intenzity pro wolframový zdroj záření, jenž je vyobrazen na obrázku 9.3. Pro samotné měření vzorků byla použita referenční hodnota  $3300 \text{ W/m}^2$ .



Obr. 9.3: Teoretická křivka intenzity záření wolframového zdroje.

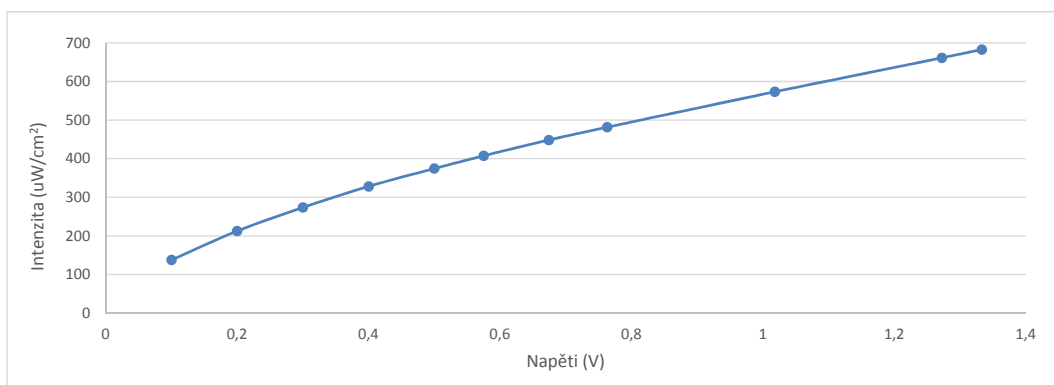
Tento zdroj je specifický pro větší rozsah v infračervené oblasti. Proto bylo přihlédnuto k tomuto faktoru a rozsah vlnových délek při vytvoření charakteristiky zdroje byl upraven do infračervené oblasti na hodnotu 950 nm. Výsledný graf je vyobrazen na obrázku 9.4, kde se naměřené křivky shodují s teoretickou předlohou. Pro vytvoření grafu bylo nastaveno jedenáct hodnot napětí, kde nejvyšší hodnota napětí 1,333 V odpovídá nejvyšší povolené intenzitě záření 5238 W/m<sup>2</sup>.



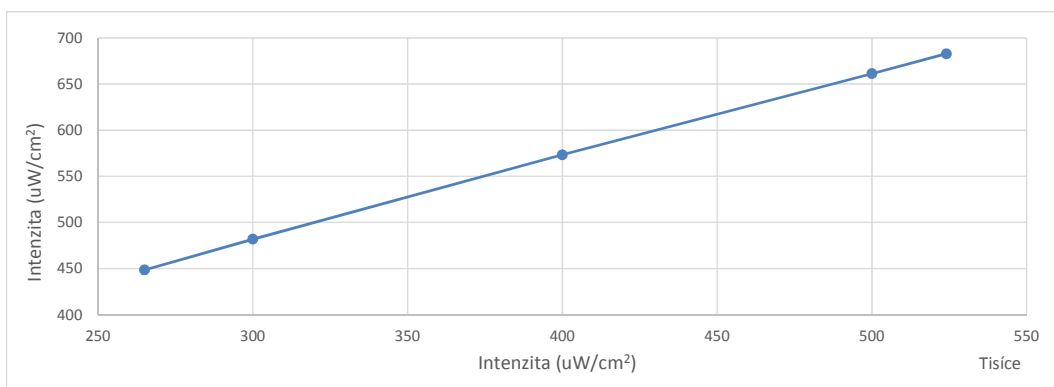
Obr. 9.4: Charakteristika intenzity záření wolframové žárovky na vlnové délce pro různá napětí.

S rostoucím vstupním napětím se nelineárně zvětšuje intenzita dopadajícího světla na detektor. Pro tuto charakteristiku byla vybrána vlnová délka o hodnotě 750 nm 9.5.

V následující charakteristice 9.6 jsou porovnávány hodnoty intenzity světla nastaveného na zdroji a odečteného detektorem. Pro tuto charakteristiku bylo vytvořeno méně bodů vzhledem k předchozímu popisu nastavení světelné intenzity limitující na hodnotě 2650 W/m<sup>2</sup>. Křivka je v tomto případě lineárně rostoucí.



Obr. 9.5: Charakteristika odečtené intenzity na napětí na zdroji pro vlnovou délku 750 nm.

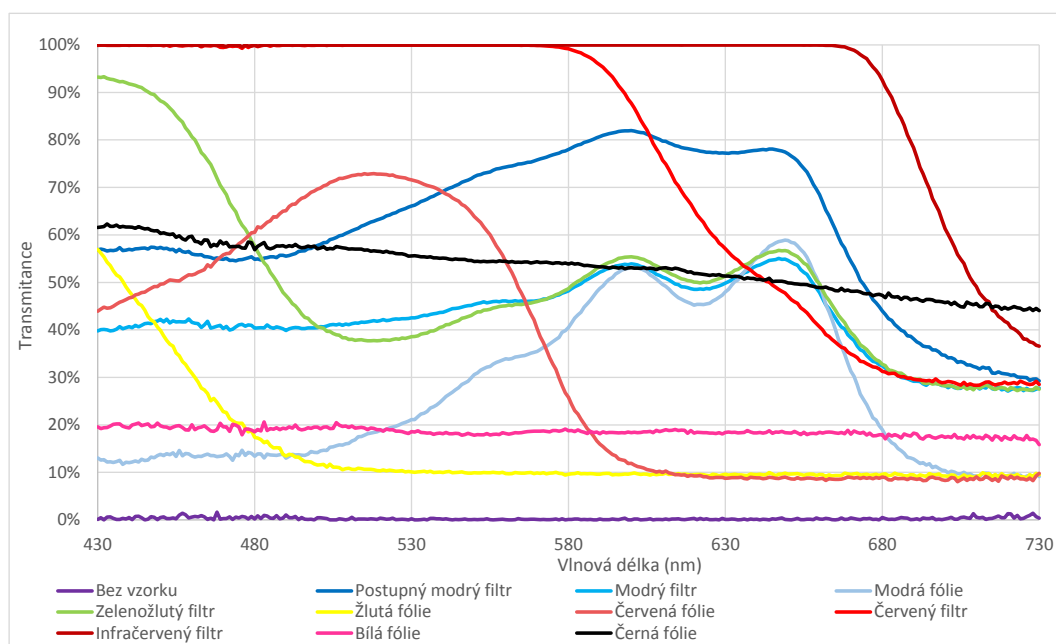


Obr. 9.6: Charakteristika odečtené intenzity na nastavené intenzitě na zdroji pro vlnovou délku 750 nm.

## 9.2 Měření připravených filtrů a fólií

V úvodních měřeních byl použit program Thales. Prvním krokem pro začátek měření bylo nezbytné vytvoření tzv. Dark skenu, jenž byl pořízen při vypnutém světelném zdroji. Druhým krokem byl pořízen tzv. Reference sken, kdy byl světelný zdroj rozsvícen. Při splnění nezbytných počátečních dvou kroků byl vzorek zasazen do držáku mezi světelný zdroj a detektor.

Výsledná transmittance byla počítána automatickými procesy v programu dělením aktuálního vzorku s referenčním vzorkem. Výsledné hodnoty byly uváděny v procentech, kde 100% znamenalo nejvyšší transmittanci a 0% naopak žádnou transmittanci vzorku. Toto bylo dokázáno proměřením transmittance pro žádný vzorek a výsledná hodnota je teoreticky nulová, jak je vyobrazeno na následujícím grafu 9.7.



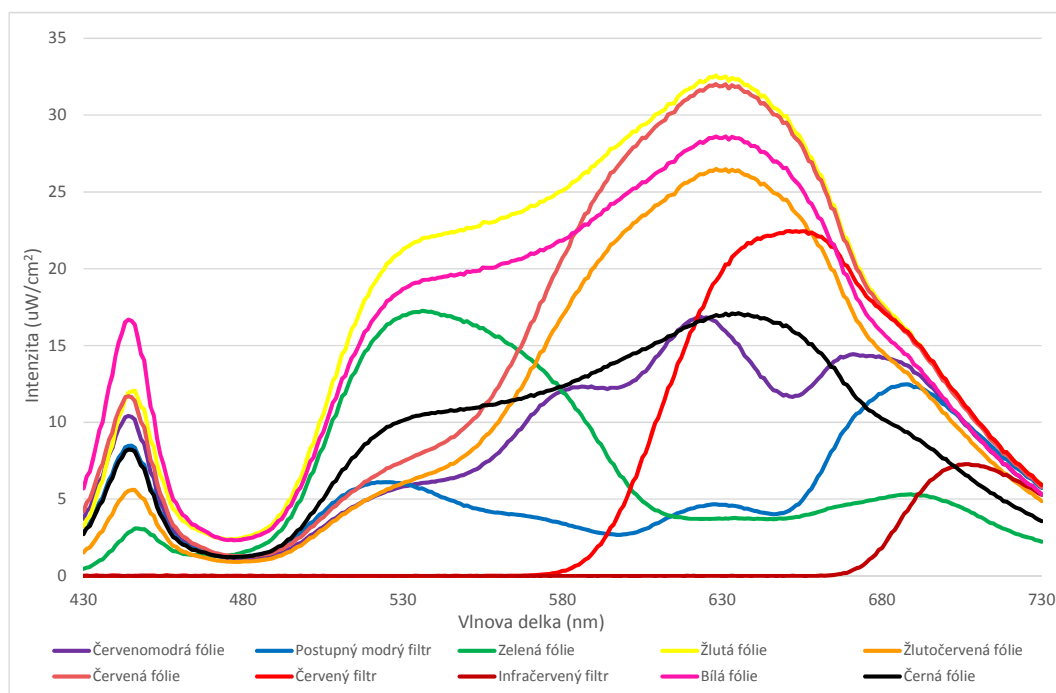
Obr. 9.7: Závislost transmittance na vlnové délce v programu Thales.

V tomto grafu je patrný úkaz, kdy například v žluté fólii je pohlcováno v největší míře modré světelné spektrum, jak je teoreticky popsáno v kapitole 5.1. V některých případech je vzorek skládán z vícero barev, proto je křivka složena z více vrcholů. V případě čiré fólie je světlo v celém měřeném spektru transmittováno ve stejném měřítku a u černě tónované fólie je křivka lineárně klesající s větším poměrem transmittovaného světla oproti čiré fólii.

## 9.2.1 Měření v programu SpectriLight

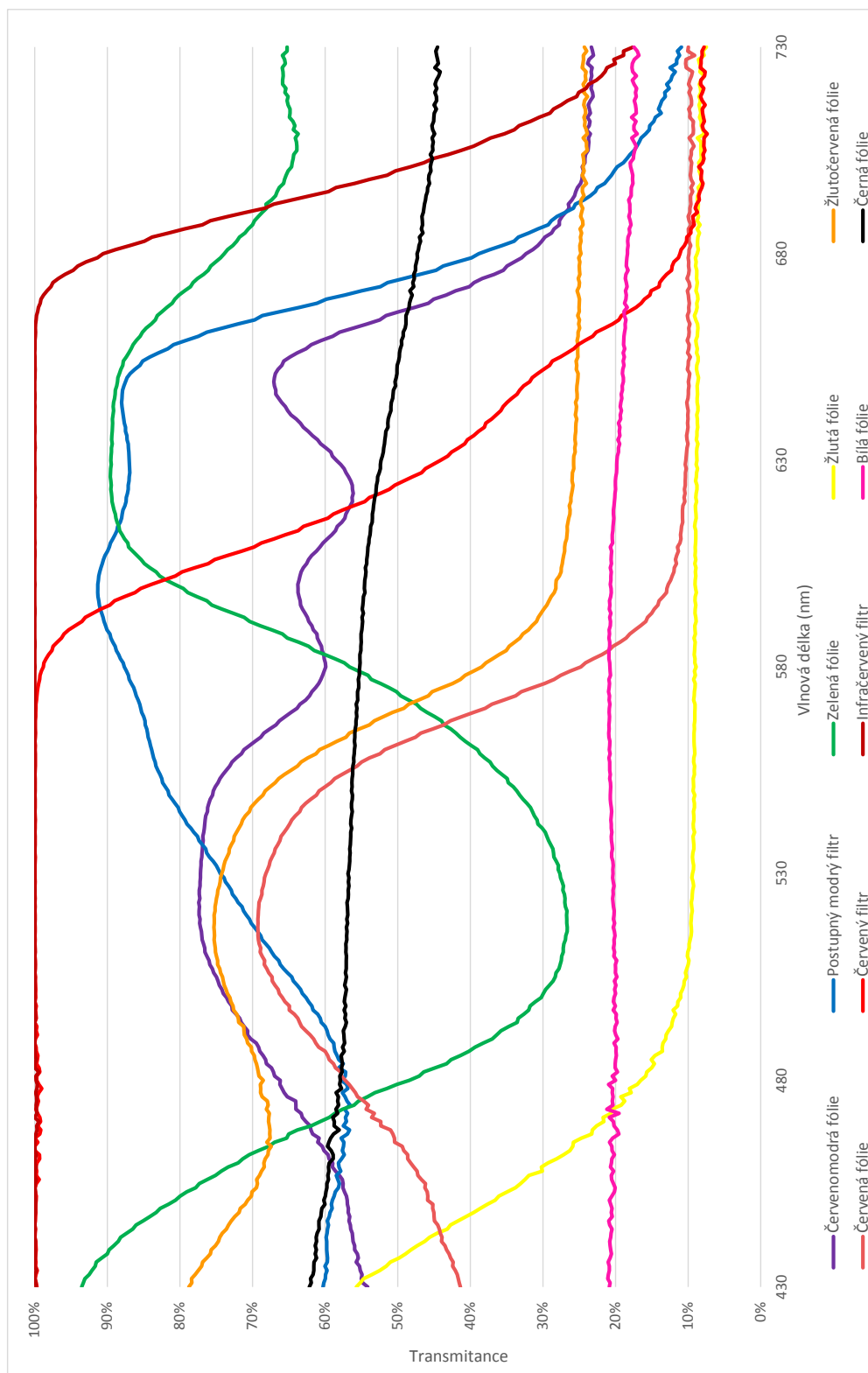
Z důvodu špatného čtení kalibračního souboru přestal program Thales pracovat správně, nebylo tudíž možné provést Reference sken, proto ani samotné měření transmittance, popř. absorbance. Z tohoto důvodu byl použit druhý z obslužných programů SpectriLight. Tento software získává data pouze z detektoru a neumožňuje komunikovat se světelným zdrojem. Proto pro nastavení zdroje byl stále použit program Thales, jehož funkčnost při nastavování parametrů nebyla ovlivněna.

Program SpectriLight pracuje s intenzitou záření, jejíž jednotkou je  $W/m^2$  a exportuje data do Excel souboru. Jednotlivé vzorky jsou ukládány do samostatných Excel souborů. Tato surová data byla zpracována do jednoho grafu, viz 9.8, kde je možné porovnat různé vlastnosti použitých vzorků. Ovšem toto grafické vyjádření bylo nutné matematicky upravit.



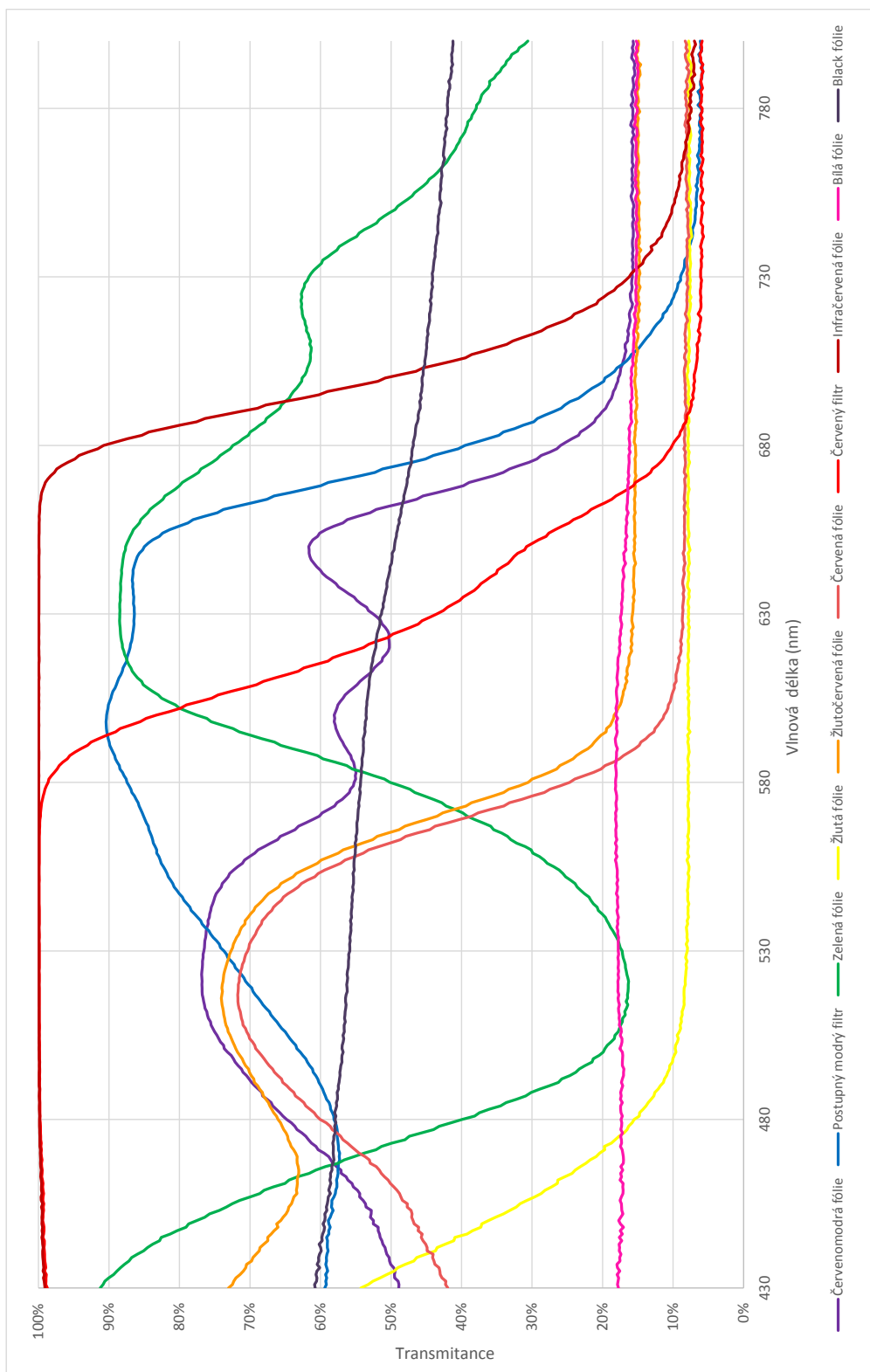
Obr. 9.8: Graf surových dat pro LED zdroj v programu Spectrilight.

Z těchto dat byl sestaven graf, jenž je opět podílem intenzity LED zdroje s přijatou intenzitou zdroje k detektoru. Tento přepočet byl vytvořen manuálně a výsledné křivky zobrazené na obrázku 9.9 jsou velmi podobné křivkám z programu Thales 9.7. S přihlédnutím na nefunkčnost programu Thales a na podobné výsledné hodnoty, spolupráce se softwarem SpectriLight bude pokračovat.



Obr. 9.9: Závislost transmittance na vlnové délce pro LED zdroj v programu Spectri-Light.



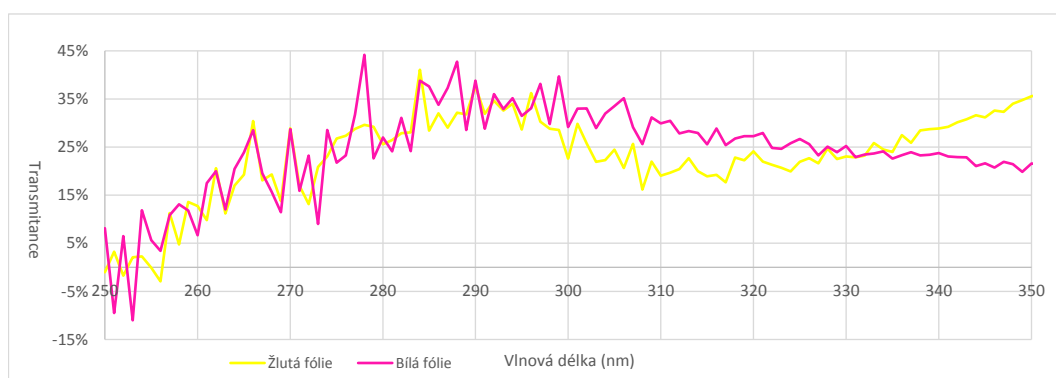


Obr. 9.10: Závislost transmittance na vlnové délce pro wolframový zdroj v programu SpectriLight.

Z důvodu prošetření všech možností, jak pozorovat správnou transmitanci nebo absorbanci na vlnové délce, byl použit i wolframový zdroj. Zde byly použity stejné vzorky jako v předešlých měřeních a výsledkem je vytvořený graf transmitance na vlnové délce 9.10.

Pro měření s wolframovým zdrojem byl použit rozsah vlnových délek od 430 do 800 nm. Křivky mají podobný průběh s průběhy z charakteristiky s LED zdrojem, kde každá pozorovaná barva mění svoje vlastnosti podle předpokladů z předchozích měření.

Program SpectriLight vlastní měřicí rozsah vlnové délky od 250 nm do 950 nm. Pro prošetření chování wolframového zdroje s detektorem v menších vlnových délkách byla vytvořena charakteristika 9.11. Pro všechny vzorky se v rozsahu od 250 nm až 350 nm objevilo citelné chvění. Pro dostačující znázornění byly zvoleny pouze dva vzorky.



Obr. 9.11: Závislost transmitance na vlnové délce pro wolframový zdroj a malé vlnové délky v programu SpectriLight.

Po uvážení veškerých průběhů, bylo rozhodnuto používat v následujících měření LED zdroj.

## 10 MĚŘENÍ VANADOVÉHO ČLÁNKU

Pro měřicí účely stavu nabití, popřípadě stavu vybití, byla vytvořena jednoúčelová cela, jež byla sestavena ze dvou kádinek spojených nízko propustnou membránou. Membrána umožňovala pomalé mísení elektrolytů, tak aby byla zajištěna redukce a oxidace vanadu. Tato membrána není totožná s expertní membránou používanou v komerční vanadové baterii. Proto propouští nejenom kladné ionty  $H^+$ , ale je prováděno i omezené míchání elektrolytu.

Toto sestavení nezpůsobuje komplikace vzhledem k použití stejných elektrolytů na obou stranách. Ovšem dochází k rychlejšímu vybití (promíchání elektrolytů a uvolňování kyslíku a vodíku do ovzduší).

V elektrolytech byly vloženy platinové elektrody. Tyto elektrody byly napojeny na laboratorní systém ModuLab od společnosti Solartron analytical. Tento systém s obslužným PC softwarem zajistil nabíjení a vybíjení konstantním proudem. Pomocí softwaru SpectriLight byla data transmitance a absorbance vygenerována automaticky, proto jsou následující grafy a hodnoty uváděny v jednotkách absorbance a veškeré předchozí výpočty transmitance nebyly použity.

### 10.1 1. Měření

V obou kádinkách byl použit stejný elektrolyt. Elektrolytem byla 0,3 molární směs vanadové soli  $VOSO_4$  s 3 molární kyselinou sírovou  $H_2SO_4$ . Celkový objem elektrolytu byl roven hodnotě 100 ml a byl rozložen rovnoměrně do obou stran. Zbarvení základního elektrolytu bylo světle modré až tyrkysově.

Tento článek byl na začátku měření nabit na plnou kapacitu. V kladné části (kádinka vpravo na obrázku 10.1) se vanadový roztok jevil ve výrazně žlutém zbarvení. Elektrolyt v záporné (levá strana) straně se jevil tmavě modrým odstínem. Článek byl nabíjen elektrodami připojenými ke zdroji stejnosměrného napětí o velikosti kladného proudu 100 mA.



Obr. 10.1: Vanadový článěk v průběhu vybíjení při vlastním měření.

V průběhu vybíjení bylo vytvořeno jedenáct vzorků. Od plné kapacity, tedy sto procent, po kroku deseti procent vybití až k úplnému vybití celého článku. Pro vzorky byl odebrán vždy 1 ml elektrolytu z kladné i záporné strany. S tímto úbytkem elektrolytu bylo počítáno pro stanovení času jednotlivých kroků vybíjení.

Dále také při postupném vybíjení klesal náboj v elektrolytu, který musel být také použit pro výpočet. Vybíjení probíhalo záporným proudem o hodnotě 75 mA. Výpis celkových nábojů je uveden v tabulce 10.1 s použitými rovnicemi 10.1.

### Výpočty nábojů a časů pro vybíjení

96 452 A.s jedno molárního roztoku v 1 l objemu

$$96\,452 \cdot 0,3 \text{ mol} \cdot 0,1 \text{ l} = 2863,56 \text{ A.s}$$

0,3 molární roztok

$$1447 \cdot 0,98 = 1418 \text{ A.s}$$

0,98 - poměr aktuálního k původnímu objemu

$$1447 \cdot 0,98 \cdot 0,9 = 1276 \text{ A.s} \quad (10.1)$$

0,9 = 90 % stav nabití

$$1447 \cdot 0,96 \cdot 0,9 = 1250 \text{ A.s}$$

$$(1418 - 1276) / 0,075 \doteq 1890 \text{ s}$$

0,075 A - vybíjecí proud

Stav nabití elektrolytu (%)	Náboj elektrolytu (A.s)	Objem elektrolytu (ml)	Čas potřebný k vybití 10 % náboje (s)
100	1447	50	1890
	1418	49	
90	1276	49	1852
	1250	48	
80	1111	48	1774
	1064	46	
70	931	46	1736
	911	45	
60	781	45	1697
	764	44	
50	637	44	1659
	622	43	
40	498	43	1620
	486	42	
30	365	42	1582
	356	41	
20	237	41	1543
	231	40	
10	116	40	1504
	113	39	
0	0	39	

Tab. 10.1: Tabulka vypočtených nábojů a vybíjecích časů v prvním měření

Odebrané vzorky elektrolytů byly ředěny kyselinou sírovou v poměru 1ml vzorku ku 6ml kyseliny sírové pro účel naplnění kvety.

Pro každý vzorek bylo změřeno absorpční spektrum. Tato absorpční spektra byla zpracována do společných grafů, kde vzorky z kladné strany jsou zobrazeny v grafu 10.2 a vzorky ze záporné strany v grafu 10.3.

### 10.1.1 Vyhodnocení výsledků

Pro určení hodnot absorpance v různých stavech nabití vzhledem k roztřepení křivky byl vybrán jen malý rozsah vlnových délek blížících se k vrcholu a matematickou funkcí vypočítán průměr. Tyto výsledky byly vypsány v tabulkách níže.

## Kladná strana

Ve vzorcích z kladné strany je patrná změna barvy v závislosti na stav nabití. Pro 100 % nabití byla barva výrazně žlutá a absorbovaná barva pro tuto komplementární barvu byla ve vlnových délkách od 400 nm po 460 nm. Toto rozmezí vlnových délek odpovídá modré barvě.

Snižováním náboje se zbarvení elektrolytu měnilo a elektrolyt nabýval sytě zelené barvy. Komplementárním ekvivalentem pro zelenou barvu je barva červená. Červená barva odpovídá vlnovým délkám mezi 640 a 760 nm podle teoretických poznatků. S těmito teoretickými poznatky souhlasí i naměřené hodnoty. Ve většině případů obsahuje absorpční světelné spektrum dva vrcholy, jenž znázorňují prvek vanadu v určitých oxidačních stavech. Čím větší stupeň nabití, tím se absorpance zmenšovala.

Stav nabití elektrolytu (%)	Vrchol (nm)	Absorbance (-)
0	417	0,082
	745	0,200
10	417	0,088
	745	0,170
20	417	0,102
	745	0,142
30	417	0,089
	745	0,121
40	420	0,084
	740	0,087
50	417	0,132
	745	0,089
60	418	0,132
	733	0,058
70	422	0,142
	745	0,052
80	420	0,148
	730	0,005
90	418	0,152
100	419	0,123

Tab. 10.2: Vrcholy vlnových délek a absorpance z kladné strany při prvním měření

S postupným vybíjením absorpance klesala a vrcholy byly v rozmezí vlnových délek 415 až 423 nm. Naopak v rozmezí vlnových délek 570 až 800 nm absorpance rostla, kde vrcholy absorpance se nacházely v rozmezí 730 až 745 nm.

### Záporná strana

Ve vzorcích ze záporné strany byla pozorována v závislosti na klesajícím stavu nabití výrazná změna barvy elektrolytu. Při 100 % stavu nabití byla barva zředěného elektrolytu s kyselinou sírovou tmavě modrá. Čím více byl článek vybíjen, tím více modrá barva zesvětlovala.

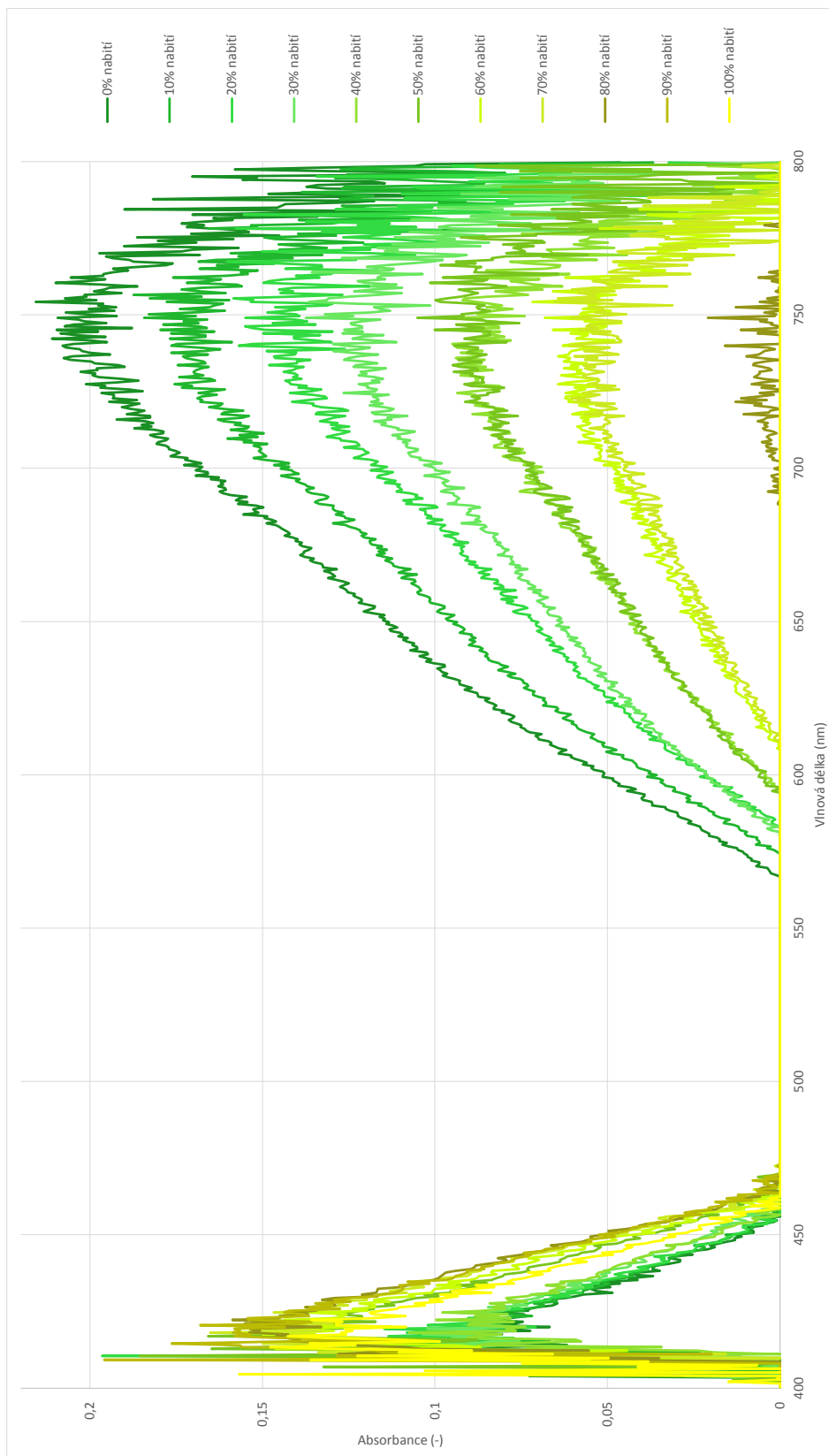
Stav nabití elektrolytu (%)	Vrchol (nm)	Absorbance (-)
0	745	0,415
10	421	0,030
	745	0,443
20	421	0,025
	739	0,287
30	419	0,062
	750	0,277
40	422	0,086
	742	0,261
50	421	0,115
	635	0,227
	745	0,230
60	421	0,124
	630	0,197
70	421	0,158
	625	0,219
80	417	0,195
	620	0,219
90	423	0,216
	615	0,194
100	415	0,274
	610	0,202

Tab. 10.3: Vrcholy vlnových délek a absorpance ze záporné strany při prvním měření

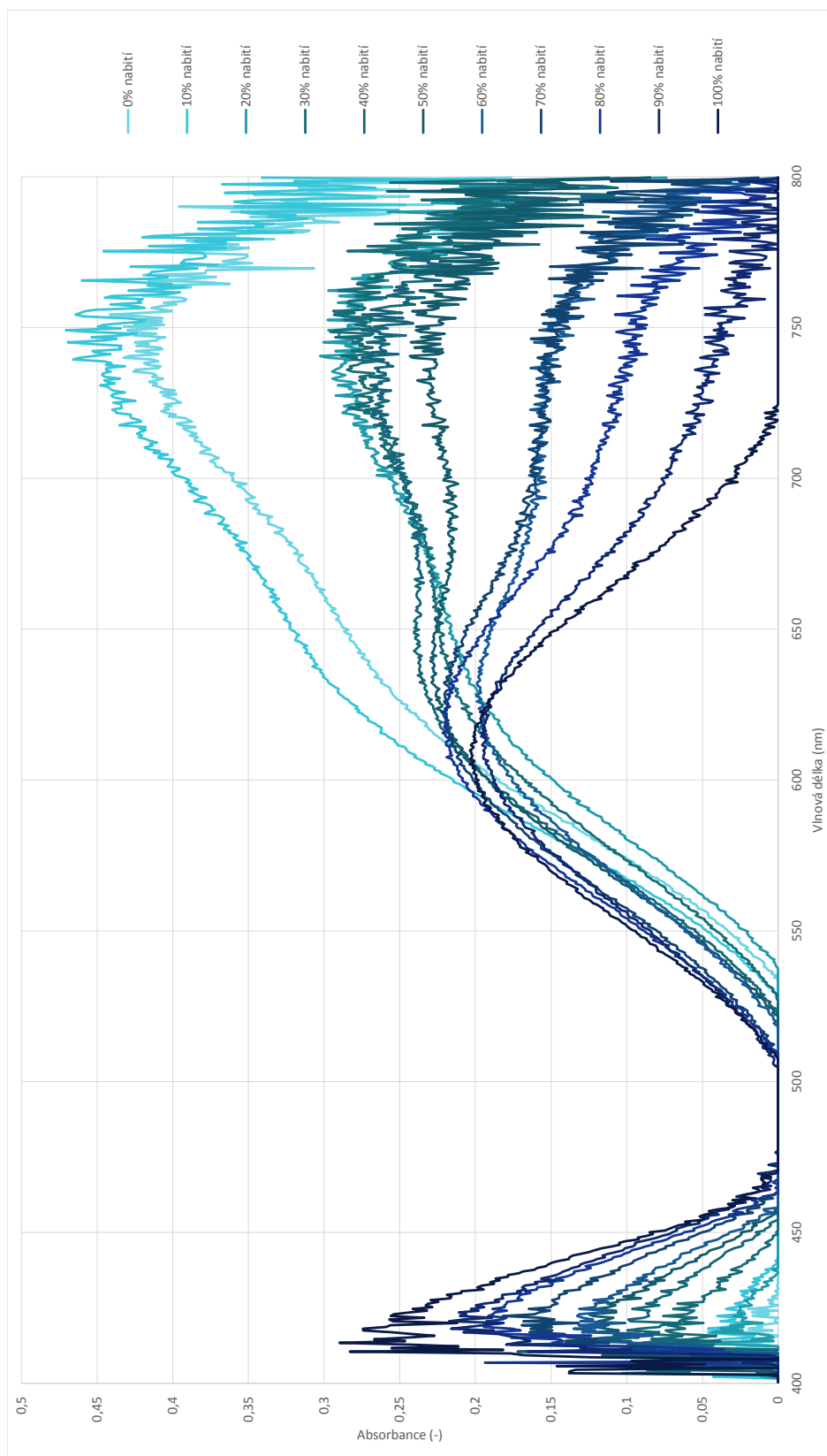
Na záporné straně s postupným vybíjením absorbance v rozmezí vlnových délek 400 až 460 nm klesala, kde vrchol absorbance se nacházel mezi 415 až 423 nm. Při stavech nabití od 100 % do 50 % byl patrný vrchol v rozmezí vlnových délek od 610 do 635 nm. V tomto rozmezí ovšem křivky nekorelují se stavem nabití. Pro menší stavy nabití nebyly určeny vrcholy v tomto vlnovém rozmezí, protože zlom s postupným vybíjením zanikal. Avšak těmto menším stavům nabití bylo možné nalézt vrcholy v oblasti vlnové délky 745 nm.

Křivky měly spoustu hodnot rovných nulové absorbanci, což bylo způsobeno chybným měřením. Tyto chyby byly projevem použití dvou různých kyvet, tudíž špatným nastavením referenčního vzorku. Dále se s těmito daty nepracovalo.





Obr. 10.2: Závislost absorbance na vlnové délce pro kladnou stranu vzhledem ke stavu nabití.



Obr. 10.3: Závislost absorbance na vlnové délce pro zápornou stranu vzhledem ke stavu nabití.

## 10.2 2. Měření

Jelikož křivky v předchozích grafech měly v určitých vlnových délkách hodnotu nula a jejich průběh vykazoval náznak hodnot menších než nula, bylo nové měření zaměřeno na odhalení tohoto jevu a jeho odstranění.

Vzhledem k referenčnímu vzorku bylo zjištěno, že výsledná hodnota transmitance měřených vzorků pro určité vlnové délky přesahovala 100 %, konkrétně až na hodnoty 110 %. Obslužný program následně vypočítal absorbance jako logaritmus transmitancí. Tyto hodnoty by byly pod osou, tudíž záporné. Logaritmus neumožňuje získat záporné hodnoty, proto jsou výsledné hodnoty rovny nule.

Bylo zjištěno, že tento negativní jev byl způsoben použitím doplňku do kyvet. Kyvety dodané společností Zahner jsou totožné, ovšem do zadní strany kyvety bylo nezbytné dodat čirá sklíčka. Tato sklíčka nebyla totožná a měla různé vlastnosti. Toto byla příčina nekvalitních výsledků. Proto pro druhé měření byla použita pouze jedna kyveta, a to jak pro úvodní referenční nastavení, tak pro samotné měření odebraných vzorků.

Měření probíhalo stejným způsobem jako předchozí měření. Rozdílným faktorem mezi oběma měřeními byl různý počáteční objem elektrolytu.

Z důvodu úbytku vanadového elektrolytu při prvním měření musela být spočtena nová celková kapacita článku. Základní objem u druhého měření se rovnal 45 ml vzhledem k základnímu objemu u prvního měření. Ten byl odhadnut na 50 ml, ovšem odhad nebyl správný. I to byl důvod, proč první měření nevykázalo zdařilé výsledky. Barva základního elektrolytu na kladné straně nebyla totožná s původní jasně žlutou barvou prvku v prvním měření. Toho bylo způsobeno chemickými reakcemi s ovzduším.



Obr. 10.4: Vybitý vanadový článek při druhém měření.

Podle výpočtů celkového náboje a nabíjecího proudu 100 ml byl článek připojen ke zdroji stejnosměrného napětí dostatečnou dobu, aby byl nabit na plnou kapacitu. S touto hodnotou byly vypočteny vybíjecí časy s vybíjecím proudem 75 mA. Měření probíhalo v jedenácti vzorcích od plné 100 % kapacity až po úplné vybití. Vzorky byly odebírány z obou stran článku a byly ředěny kyselinou sírovou. Pohled na vybitý vanadový článek je na obrázku 10.4. Celkový objem po odebrání veškerých vzorků byl vypočten na 34 ml.

### Výpočty nábojů a časů pro vybití

Stav nabití elektrolytu (%)	Náboj elektrolytu (A.s)	Objem elektrolytu (ml)	Čas potřebný k vybití 10 % náboje (s)
100	1302	45	1693
	1273	44	
90	1146	44	1653
	1120	43	
80	996	43	1627
	972	42	
70	850	42	1573
	830	41	
60	712	41	1533
	694	40	
50	579	40	1493
	564	39	
40	452	39	1453
	439	38	
30	330	38	1427
	321	37	
20	214	37	1387
	208	36	
10	104	36	1347
	101	35	
0	0	35	

Tab. 10.4: Tabulka vypočtených nábojů a vybíjecích časů v druhém měření.

## 10.2.1 Vyhodnocení výsledků

### Kladná strana

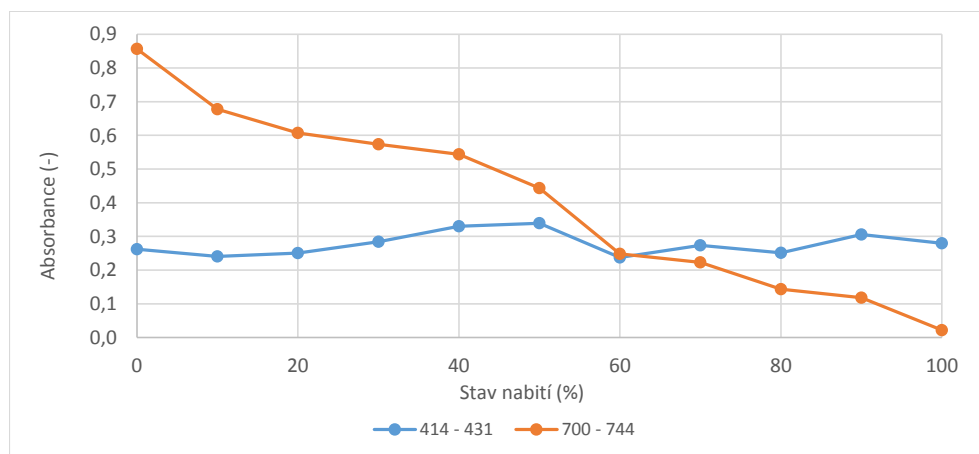
Elektrolyt v kladné části s postupným vybíjením měnil barvu ze žluté přes zelenou na zelenomodrou. V případě 100 % nabití byla největší absorbance v oblasti absorbovaného modrého světla. Tato část světelného spektra je odpovědná pro komplementární žlutou barvu. Toto tvrzení odpovídá teoretickým poznatkům.

Čím více byl elektrolyt vybíjen, tím se zvyšoval podíl zelené barvy v elektrolytu, jež bylo projevováno v měření nárůstem absorpčního spektra ve vlnových délkách v rozmezí od 500 po 800 nm, jak je možné vidět na grafu 10.6. Největší absorbance nastala vždy ve vlnových délkách od 715 po 736 nm. Značný nárůst absorbance je pro vlnové délky odpovídající červené barvě, jejíž komplementární barvou je zelená. I toto tvrzení odpovídá teoretickým poznatkům.

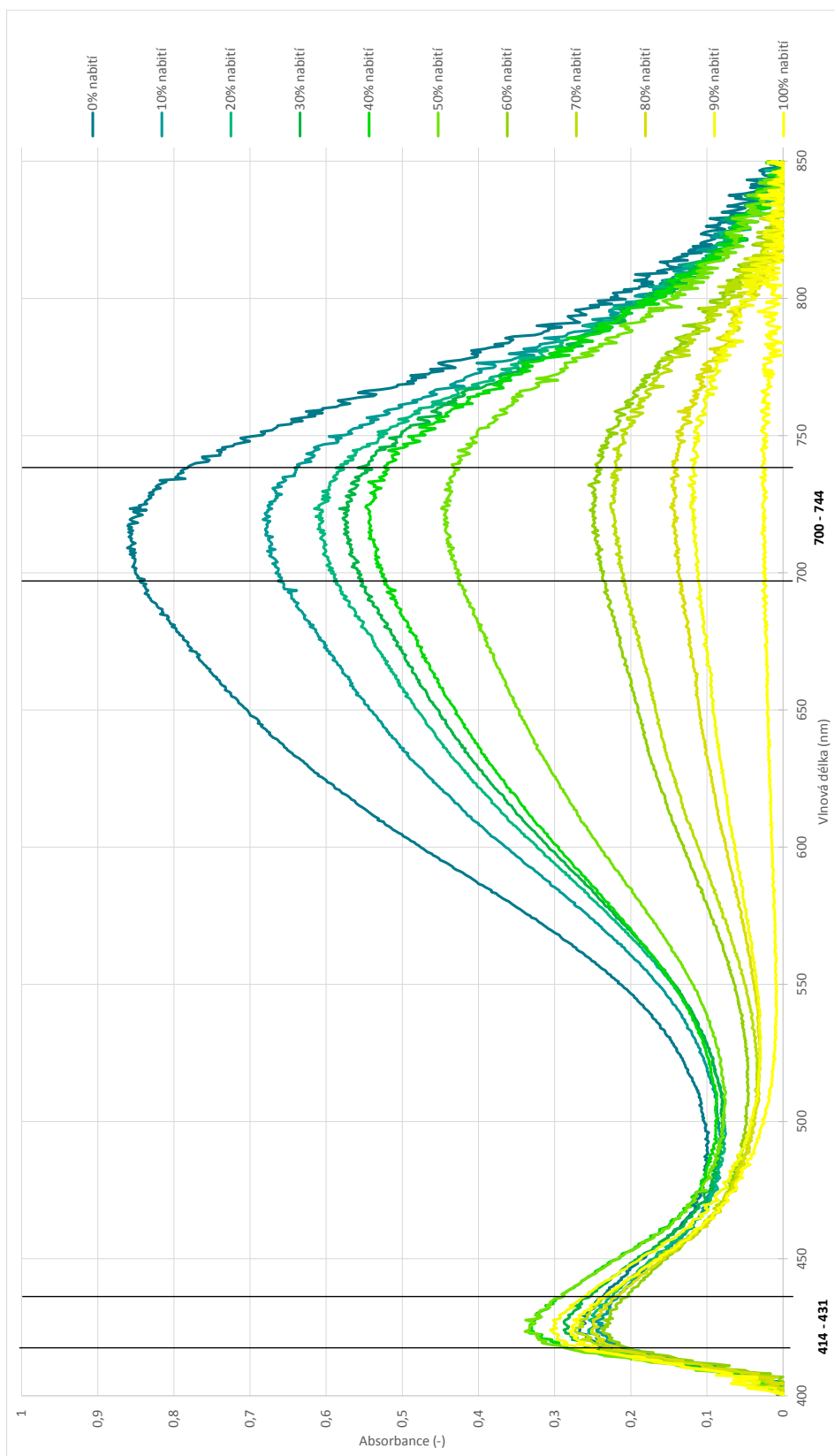
Roztok je složen z vanadů s různými oxidačními stavy, proto vrchol absorbance není pouze jeden. Z tohoto důvodu jsou ve většině křivek dva i více vrcholů, popřípadě zlomů.

V tabulce 10.2.1 jsou odečtené absorbance pro dvě rozmezí vlnových délek, jež charakterizují určitý oxidační stav vanadu v elektrolytu.

Z hodnot obou vybraných rozmezí byl vytvořen graf 10.5, jež nám popisuje chování změny absorbance na stavu nabití. V prvním případě se jedná o rozmezí 414 – 431 nm. Reálnější stanovení stavu nabití se jeví u křivky v rozmezí 700 až 744 nm. Tato křivka lépe charakterizuje jednotlivé stupně nabití. Hodnoty absorbancí jsou závislé na vytvořených měřených vzorcích. Zejména na totožné koncentraci změřených vzorků a budoucích vzorků, jež se nesmí lišit. Z jednotlivých hodnot je pak možné určit stav nabití vanadového článku.



Obr. 10.5: Charakteristika absorbance na stavu nabití pro kladnou stranu.



Obr. 10.6: Závislost absorbance na vlnové délce pro kladnou stranu vzhledem ke stavu nabití - druhé měření.

	Rozmezí vlnových délek s největší absorbancí (nm)	
	414 - 431	700 - 744
Stav nabití (%)	Odečtená absorbance (-)	
0	0,262	0,856
10	0,240	0,678
20	0,251	0,607
30	0,284	0,573
40	0,330	0,544
50	0,339	0,443
60	0,238	0,248
70	0,274	0,223
80	0,251	0,143
90	0,306	0,118
100	0,280	0,022

Tab. 10.5: Tabulka odečtených hodnot absorbance pro kladnou stranu v druhém měření.

### Záporná strana

Elektrolyt v záporné části vanadového článku při 100 % nabití byl tmavě modrého charakteru. Při tomto nabití obsahovala křivka dva výrazné vrcholy a to v rozmezí 417 – 436 nm a 600 - 650 nm.

Při nulovém nabití je barva elektrolytu na záporné straně rovna výrazné tyrkysové, jež odpovídá oranžové až červené absorbované barvě, jak je možné vidět na grafu 10.8. Toto tvrzení odpovídá teoretickým předpokladům.

Proto vzhledem k vybíjení elektrolytu byla barva elektrolytu postupně zesvětlována. Také vrcholy křivek se s postupným vybíjením měnily. V rozmezí 417 – 436 nm se absorbance snižovala, až na část od 40 % po 70 %, kde se sice mění hodnoty absorbance, ale nekorelují se stavem nabití. Tyto hodnoty jsou vyznačeny v tabulce 10.2.1 tučně.

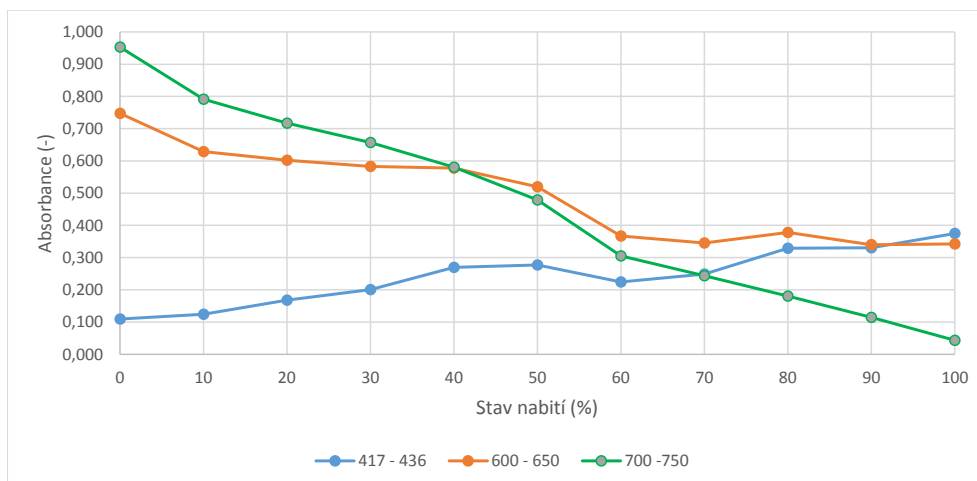
V rozmezí vlnových délek 600 – 650 nm, kde se také vyskytovaly vrcholy křivek, zlom s postupným vybíjením zanikal. Absorbance se s postupným vybíjením zvětšovala, ovšem pro hodnoty stavu nabití 60 % a 70 % je absorbance v nepoměru s předpokládaným lineárním průběhem.

Třetí vrcholy byly odečteny ve vlnových délkách 700 – 750 nm. Posloupnost známých velikostí absorbance měla jednoznačný klesající průběh vzhledem k rostoucímu stavu nabití. Z absorpčních hodnot byl vytvořen graf 10.7 a zobrazuje téměř lineární závislost mezi absorbancí a stavem nabití.

Z tohoto grafu jsou rozpoznatelné stavy nabití, jenž je možné je použít v dalších měřeních. Jak bylo zmíněno výše, problém nastává, pokud je koncentrace měřeného vzorku jiná než v této práci. Poté jsou hodnoty absorpance odlišné a neporovnatelné.

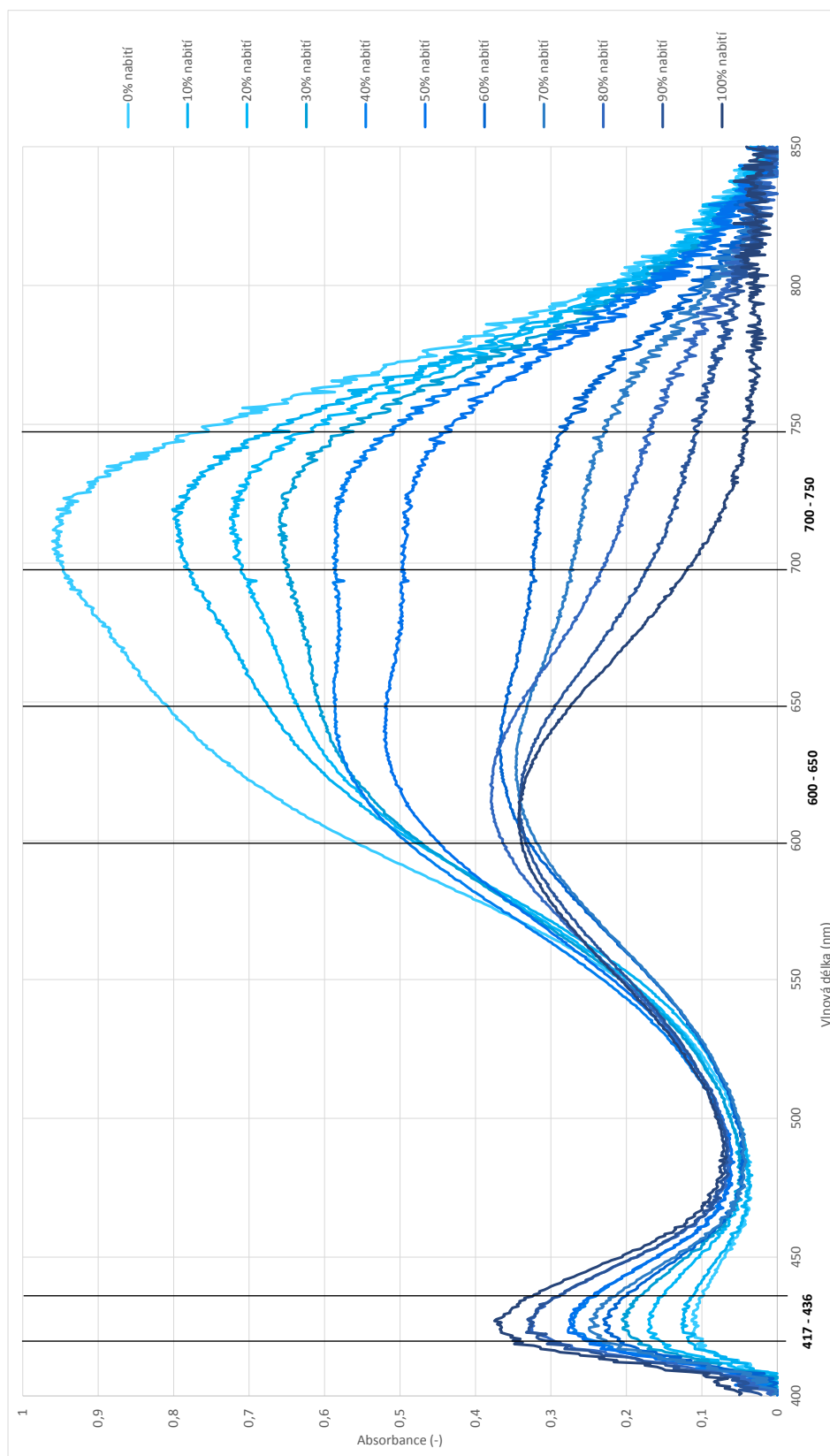
	Rozmezí vlnových délek s největší absorpací (nm)		
	417 - 436	600 - 650	700 - 750
Stav nabití (%)	Odečtená absorpance (-)		
0	0,110	0,747	0,953
10	0,124	0,629	0,791
20	0,168	0,602	0,717
30	0,201	0,583	0,657
40	<b>0,270</b>	0,578	0,581
50	<b>0,277</b>	0,519	0,479
60	<b>0,225</b>	<b>0,367</b>	0,305
70	<b>0,249</b>	<b>0,346</b>	0,244
80	0,329	0,378	0,181
90	0,331	0,340	0,115
100	0,375	0,342	0,044

Tab. 10.6: Tabulka odečtených hodnot absorpance pro zápornou stranu v druhém měření.



Obr. 10.7: Charakteristika absorpance na vlnové délce (700 - 750 nm) pro zápornou stranu v druhém měření.





Obr. 10.8: Závislost absorbance na vlnové délce pro zápornou stranu vzhledem ke stavu nabití - druhé měření.

## 11 ZÁVĚR

Jedním z cílů diplomové práce bylo seznámit se s problematikou dostupných baterií a detailněji prostudovat vanadový průtokový článek. Dále se zaměřit na využití specifických vlastností vanadu, zejména k optickému stanovení stavu nabití. Tyto stavy nabití poté změřit pomocí optické metody a výsledky vyhodnotit.

Pro určování optických vlastností vanadu byla vybrána metoda Ultrafialová / viditelná spektroskopie. Jelikož elektrolyt s vanadovou solí vykazuje určitou barevnost vzhledem k procházejícímu barevnému spektru, byla tato změna detekována a analyzována.

Pomocí systému Zahner CIMPS a jeho funkci pro měření absorbance byly vzorky vanadového elektrolytu měřeny.

Nejprve měření probíhalo na připravených exemplárních fóliích a filtrech. Tyto vzorky měly různou barvu a úkolem bylo prověřit jejich absorpční schopnosti. Také sloužily k celkovému porozumění systému Zahner CIMPS a dodanému softwaru. Těmito měřeními byly získány poznatky ohledně absorbovaných barev, jejich komplementárních barev a příslušných vlnových délkách. Kde každý vzorek absorboval v jiném rozmezí vlnových délek a také komplementární barva byla pro každý vzorek specifická.

Následně byl vytvořen experimentální článek s vanadovými elektrolyty. Tento článek byl podroben nabíjení a vybíjení. V určitých stupních vybití byl elektrolyt odebírán z obou stran elektrolytu a podroben spektrofotometrii.

Měření muselo být opakováno dvakrát z důvodu nepřesvědčivých výsledků v prvním měření. Při prvním vyhodnocení se projevíly neuspokojivé výsledky vzhledem k použití rozdílného referenčního vzorku a celého zkreslení výsledných křivek a hodnot absorbancí.

Při druhém měření už tato chyba byla odstraněna a výsledky jsou pozitivnější. Z grafů byly patrné vrcholy křivek, jež charakterizují určitý stav nabití.

Pro kladnou stranu elektrolytu se v měření objevily dvě rozmezí vlnových délek, kde se vyskytuje vrchol absorbance. Jsou to rozmezí 414 až 431 nm a 700 až 744 nm. V těchto rozmezích byly odečteny absorbance, jež charakterizují různé stavy nabití.

Pro zápornou stranu elektrolytu se v měření objevily tři rozmezí vlnových délek. Tyto rozmezí jsou mezi vlnovými délkami 417 – 436 nm, 600 – 650 nm, 700 – 750 nm. Každá měřená křivka v různých stupních nabití vykazuje vrchol v těchto rozmezích. Vrcholem je určitá hodnota absorbance, jež popisuje konkrétní křivku, tedy stav nabití elektrolytu.

Tyto vrcholy s určitými absorbancemi dosáhneme pouze při stejném postupu měření. To znamená, že odebírané vzorky z elektrolytu musejí být namíchány ve stejném poměru s kyselinou sírovou. Pakliže poměr bude jiný, i celková absorbance dosáhne

jiných hodnot. Příslušné vlnové délky se v tomto případě měnit nebudou a zůstanou ve vytyčeném rozmezí.

Pokud se koncentrace elektrolytu bude lišit od použitého elektrolytu v této práci, opět se naměřená absorbance nebude shodovat s výsledky vyjádřenými v této práci.

Výsledné absorbance byly odečítány vždy při poklesu stavu nabití o deset procent. Proto hodnoty absorbancí byly vcelku jednoznačně určitelné, až na některé výjimky, kdy ke stanovení stavu nabití bych doporučil použít hodnoty ze dvou nebo tří vrcholů z konkrétní křivky.

V elektrotechnice je rozlišení stupňů nabití po deseti procentech nepraktické. Praktickým způsobem by bylo rozlišení po jednotkách procent nebo přesněji. V tomto případě budou hodnoty absorbance velice blízko sobě, a tak by záleželo na přesnosti měřících prvků a na celkové kvalitě měření.

Dále by bylo vhodné se zabývat otázkou, jak toto měření aplikovat na komerčně používaný vanadový článek. Pro tento případ nepřipadá v úvahu odebrat vzorky a následně je měřit. V závislosti na velké koncentraci vanadových solí v elektrolytu by byl technicky obtížně řešen zdroj světelného spektra, jenž by umožnil prosvícení elektrolytu.

Závěrem je nutné říci, že metoda optického sledování stavu nabití u vanadových průtokových článků je možná, ale před prvním reálným použitím je potřeba vyřešit otázky zmíněné výše.

## LITERATURA

- [1] PONCE de Leon, C., et al. *Redox flow cells for energy conversion* [online]. 2006, [cit. 29. 10. 2014]. Dostupné z URL: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530600437X#>>.
- [2] POJER, S., *Vliv solí na vlastnosti aprotických elektrolytů* [online]. [Brno], 2013, Diplomová práce, [cit. 25. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=68403](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=68403)>.
- [3] KUDLÁČEK, Ivan, *Zdroje elektrické energie - část 2* [online]. [Praha], 20??, ČVUT FEL Praha - Katedra elektrických pohonů a trakce, [cit. 25. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/ES/03\\_jinezdroje.pdf](http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/ES/03_jinezdroje.pdf)>.
- [4] STEJSKAL, Lukáš, *Konstrukce cestovní nabíječky pro mobilní telefon* [online]. [Brno], 2011, Diplomová práce, [cit. 25. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=38889](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=38889)>.
- [5] Řihák, Lukáš, *Vliv aditiv na vlastnosti elektrodových hmot pro alkalické akumulátory* [online]. [Brno], 2009, Diplomová práce, [cit. 25. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=17403](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=17403)>.
- [6] HLOUŠEK, Michal, *Uplatnění vodíkového palivového článku* [online]. [Praha], 2012, Projekt, [cit. 25. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[www1.fs.cvut.cz/stretech/2012/sbornik/73.pdf](http://www1.fs.cvut.cz/stretech/2012/sbornik/73.pdf)>.
- [7] VANĚK, J., KŘIVÍK, P., NOVÁK, V., *Alternativní zdroje energie* [Brno], 2006, Skripta, [cit. 25. 11. 2014].
- [8] VLASÁK, Zdeněk, *Olověné automobilové akumulátory* [online]., 2002, Manuál, [cit. 02. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[http://www.zvlasak.net/baterie\\_s.pdf](http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf)>.
- [9] TOKUDA, N., KANNO, T., HARA, T., et al. *Development of a Redox Flow Battery System* [online]., 200?, [cit. 02. 11. 2014]. Dostupné z URL: <<http://large.stanford.edu/courses/2011/ph240/garg1/docs/SEItechpaper1.pdf>>.

- [10] PARASURAMAN, A., et al. *Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications* [online]. 2012, Projekt, [cit. 29. 10. 2014]. Dostupné z URL: <[http://ac.els-cdn.com/S0013468612015459/1-s2.0-S0013468612015459-main.pdf?\\_tid=efef7d62-74a4-11e4-a71b-00000aacb35f&acdnat=1416921427\\_d300a1d06a252fcb0f81ff8a48e8dedc](http://ac.els-cdn.com/S0013468612015459/1-s2.0-S0013468612015459-main.pdf?_tid=efef7d62-74a4-11e4-a71b-00000aacb35f&acdnat=1416921427_d300a1d06a252fcb0f81ff8a48e8dedc)>.
- [11] PIERGIORGIO, Alotto., MASSIMO, Guarnieri., FEDERICO, Moro. *Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review* [online]. [Padua], 2013, [cit. 30. 10. 2014]. Dostupné z URL: <[http://ac.els-cdn.com/S1364032113005418/1-s2.0-S1364032113005418-main.pdf?\\_tid=2232380c-603a-11e4-ae55-00000aacb35e&acdnat=1414676532\\_bc5644772d4e7f496df2d3eff03cb25c](http://ac.els-cdn.com/S1364032113005418/1-s2.0-S1364032113005418-main.pdf?_tid=2232380c-603a-11e4-ae55-00000aacb35e&acdnat=1414676532_bc5644772d4e7f496df2d3eff03cb25c)>.
- [12] KEAR, G., et al., *Development of the all vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects* [online]. 2011, Projekt, [cit. 29. 10. 2014].
- [13] Elektrická energie, *Základy elektrotechniky* [online]., 200?, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <<http://obvody.wz.cz/06X31ZET/pb.html>>.
- [14] MARCONI, *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení* [online]., 2008, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <[http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni\\_clanky/akumulatory.pdf](http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni_clanky/akumulatory.pdf)>.
- [15] DOLEŽEL, Ivo., *Palivové články - princip, konstrukce, vlastnosti a využití* [online]., 200?, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <<https://www.powerwiki.cz/attach/APE/palivo.doc>>.
- [16] PORŠ, Zdeněk., *Palivové články* [online]., 2002, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <<https://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>>.
- [17] Hledá se kýbl na elektřinu, *E15 VTM.cz* [online]., 200?, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <<http://vtm.e15.cz/clanek/hleda-se-kybl-na-elektřinu>>.
- [18] PLÉHA, David., *NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE: VANADOVÉ REDOXNÍ BATERIE* [online]. [Brno]., Sborník, VUT v Brně, 2012, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <<http://www.ceskaenergetika.cz/download.php?idx=2241&di=3>>.

- [19] KRÁLOVÁ, Magda., *Elektrina a magnetismus: Ohmův zákon pro celý obvod* [online]., 200?, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <[http://www.techmania.cz/edutorium/art\\_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=456c656b74f8696e612061206d61676e657469736d7573h&key=396](http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=456c656b74f8696e612061206d61676e657469736d7573h&key=396)>.
- [20] SUMITOMO ELECTRIC LTD., *Vanadové redoxní baterie* [online]., 2011, [cit. 02. 12. 2014]. Dostupné z URL: <[http://japatech.zelenausporam.cz/gallery/0/103-06\\_sumitomo\\_electric\\_vanadove\\_redoxni\\_baterie\\_toshio\\_shigematsu.pdf](http://japatech.zelenausporam.cz/gallery/0/103-06_sumitomo_electric_vanadove_redoxni_baterie_toshio_shigematsu.pdf)>.
- [21] KLIMEŠOVÁ, Marie, *Aplikace spektrofotometrů* [online]. [Brno], 2011, Bakalářská práce, [cit. 30. 10. 2014]. Dostupné z URL: <[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=38340](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=38340)>.
- [22] NEZNÁMÝ, *fotometrické metody* [online]. [Hradec Králové], ?, [cit. 18. 4. 2015]. Dostupné z URL: <<http://anl.zshk.cz/vyuka/fotometricke-metody.aspx>>.
- [23] ŠMEJKAL, Petr, ŠTEFKOVÁ, Ivona, *Barevnost látek* [online]. [Praha], 2015, Experimentální cvičení [cit. 18. 4. 2015]. Dostupné z URL: <<http://www.vernier.cz/experimenty/smejkal/barevnost-latek.pdf>>.
- [24] VALENTOVÁ, Šárka, VAVŘÍKOVÁ, Zuzana, *Stanovení těžkých kovů metodou atomové absorpční spektroskopie* [online]. [Praha], 200?, Laboratorní cvičení. VŠCHT, Ústav analytické chemie. [cit. 30. 10. 2014]. Dostupné z URL: <[www.vscht.cz/anl/lach1/5\\_Foto.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach1/5_Foto.pdf)>.
- [25] FIŠEROVÁ, Gabriela, *Spektrofotometr - metodika a možnosti praktického využití* [online]. [Brno], 2013, Bakalářská práce, [cit. 29. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[http://is.muni.cz/th/379922/lf\\_b/bakalarka\\_hotovo.pdf](http://is.muni.cz/th/379922/lf_b/bakalarka_hotovo.pdf)>.
- [26] KUČERA, Vojtěch, *Pracoviště pro měření elektrochemických článků pomocí cyklické voltametrie* [online]., 2009, Diplomová práce, [cit. 24. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=13730](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=13730)>.
- [27] NEZNÁMÝ, *Cyklická voltametrie* [online]., 200?, Laboratorní úloha, [cit. 24. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka\\_voltametrie.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf)>.

- [28] KOVÁČ, Martin, *Katalyzátory pro kladnou elektrodu kyslíko-vodíkového palivového článku* [online]., 2010, Diplomová práce, [cit. 24. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=27288](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=27288)>.
- [29] DICARMINE, P.M., SEMENIKHIN, O.A., *Intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) of solid-state polybithiophene-based solar cells* [online]., 2007, Vědecký článek, [cit. 23. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[http://ac.els-cdn.com/S0013468607008316/1-s2.0-S0013468607008316-main.pdf?\\_tid=4e86ed96-7429-11e4-b402-00000aab0f26&acdnat=1416868328\\_1b04ad23d8420ff19ad45dee54c26e79](http://ac.els-cdn.com/S0013468607008316/1-s2.0-S0013468607008316-main.pdf?_tid=4e86ed96-7429-11e4-b402-00000aab0f26&acdnat=1416868328_1b04ad23d8420ff19ad45dee54c26e79)>.
- [30] TATARKOVIČ, Michal, BRONCOVÁ, Gabriela, KRONĎÁK, Martin, *Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze* [online]., 2012, Vědecký článek, [cit. 23. 11. 2014]. Dostupné z URL: <[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_11\\_1067-1074.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf)>.
- [31] The big "C" in CIMPS, *Zahner scientific instrumentation for photonics a electrochemistry* [online]., 2014, [cit. 13. 12. 2014]. Dostupné z URL: <<http://www.zahner.de/114-0-The-big-C-in-CIMPS.html>>.
- [32] Zahner messsysteme, *CIMPS-abs Photo-Electrochemical Transmittance /Absorbance Measurements* [online]., 2014, Manuál, [cit. 13. 12. 2014]. Dostupné z URL: <<http://www.zahner.de/pdf/CIMPS-abs.pdf>>.
- [33] Zahner messsysteme, *Electrochemical workstation IM6* [online]., 2014, Manuál, [cit. 13. 12. 2014]. Dostupné z URL: <[http://www.zahner.de/pdf/b\\_im6.pdf](http://www.zahner.de/pdf/b_im6.pdf)>.

## SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

CIMPS	The Controlled Intensity Modulated Photo Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
IMPS	Intensity modulated photocurrent spectroscopy
IMVS	Intensity-modulated photovoltage spectroscopy
LED	Light Emitting Diode
PEM	Proton Exchange Membrane
UV/Vis	Ultraviolet/visible
VRB	Vanadium redox battery



## A OBSAH CD

- Elektronická verze Diplomové práce - Diplomová práce.pdf
- Naměřená data