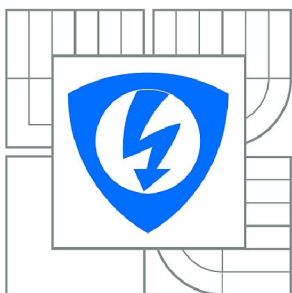


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

VANADOVÉ ČLÁNKY JAKO ZDROJE A AKUMULÁTORY ENERGIE

VANADIUM CELLS AS A SOURCE AND STORAGE OF ENERGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

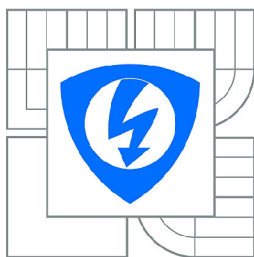
Bc. PAVEL LANGR

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. Pavel Langr

ID: 119314

Ročník: 2

Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

Vanadové články jako zdroje a akumulátory energie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou průtokových vanadových oxidačně redukčních článků. Popište metody nabíjení a vybíjení průtočných článků. Seznamte se s metodou impedanční spektroskopie pro charakterizaci elektrochemických systémů. Touto metodou proměřte vanadové průtočné články v různých stavech 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

Tato diplomová práce se zabývá problematikou průtokových redoxních baterií, zejména pak vanadových článků. První část se soustředí na vysvětlení základních pojmů, popisuje vanadové redoxní baterie a vysvětluje chemické procesy v nich. Zabývá se též jejich vlastnostmi a konstrukcí.

Druhá část popisuje diagnostickou metodu impedanční spektroskopie, použitou právě pro zkoumání a popis vlastností vanadových článků.

KLÍČOVÁ SLOVA

vanadová redoxní baterie, vanad, akumulátor, impedanční spektroskopie, Randlesova cela

ABSTRACT

This master's thesis deals with problematics of redox flow batteries, especially vanadium batteries. The first part is focused on describing basic terms, describes redox batteries and explains chemical processes. It also deals with vanadium batteries properties and construction.

The second part of the thesis describes diagnostic method of spectroscopy, which was used to examine and describe attributes of vanadium redox batteries.

KEYWORDS

vanadium redox battery, vanadium, accumulator, impedance spectroscopy, Randles cell

LANGR, P. *Vanadové články jako zdroje a akumulátory energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 53s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Vanadové články jako zdroje a akumulátory energie 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 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 28. května 2015

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

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

V Brně dne 28. května 2015

.....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků

Seznam tabulek

Úvod	1
1 Vanadový článek	3
1.1 Historie.....	3
1.2 Vanadové redoxní baterie	3
1.3 Použití	4
1.4 Vanad a jeho získávání	6
1.5 Oxidační stavy vanadu	7
1.6 Konstrukce a princip vanadové redoxní baterie	8
1.7 Proces nabíjení a vybíjení	10
2 Impedanční spektroskopie	12
2.1 Popis metody EIS.....	12
2.2 Interpretace výsledků a ekvivalentní obvod	14
3 Experimentální část	19
3.1 Použité materiály	19
3.2 Měřicí pracoviště	21
3.3 Použité metody	23
3.3.1 Nabíjení a vybíjení vanadového článku.....	23
3.3.2 Měření impedanční charakteristiky článku.....	23
3.3.3 Stanovení náhradního elektrického obvodu a jeho parametrů.....	24

4	Výsledky	25
4.1	Naměřené impedanční charakteristiky.....	25
4.2	Stanovení náhradního elektrického obvodu.....	32
4.2.1	Parametry náhradního elektrického obvodu.....	33
4.2.2	Srovnání průběhů náhradního elektrického obvodu s naměřenými impedančními charakteristikami.....	35
4.2.3	Srovnání parametrů NO pro různé stupně nabití.....	44
5	Závěr	50
	Literatura	52
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	53

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1:	Stabilizace výkonu větrné elektrárny	4
Obr. 1.2:	Vanad.	6
Obr. 1.3:	Oxidační stavy vanadu	8
Obr. 1.4:	Typická konfigurace vanadové redoxní baterie	9
Obr. 1.5:	Konstrukce palivového článku	10
Obr. 1.6:	Proces nabíjení a vybíjení článku.....	11
Obr. 2.1:	Nyquistův diagram.....	13
Obr. 2.2:	Bodeho diagram.....	14
Obr. 2.3:	Schéma obvodu Randlesovy cely.	16
Obr. 3.1:	Fyzické provedení redoxního článku.....	19
Obr. 3.2:	Detail použitých Pt měřících elektrod.....	20
Obr. 3.3:	Referenční kalomelová elektroda.	20
Obr. 3.4:	Analytický přístroj ModuLab XM-MTS	21
Obr. 3.5:	Ovládací aplikace ModuLab ECS.....	22
Obr. 3.6:	Schéma zapojení měřících elektrod	22
Obr. 3.7:	Prostředí aplikace ZView.....	24
Obr. 4.1:	Nyquistův diagram pro kladnou elektrodu a hodnoty nabití 0-50%.....	25
Obr. 4.2:	Nyquistův diagram pro kladnou el. a hodnoty nabití 50-100%.....	26
Obr. 4.3:	Bodeho diagram pro kladnou elektrodu a hodnoty nabití 0-50%.....	27
Obr. 4.4:	Bodeho diagram pro kladnou elektrodu a hodnoty nabití 50-100%.....	28
Obr. 4.5:	Nyquistův diagram pro zápornou el. a hodnoty nabití 0-50%.....	29
Obr. 4.6:	Nyquistův diagram pro zápornou elektrodu a hodnoty nabití 50-100%.....	30
Obr. 4.7:	Bodeho diagram pro zápornou elektrodu a hodnoty nabití 0-50%.....	31

Obr. 4.8:	Bodeho diagram pro zápornou el. a hodnoty nabití 50-100%..	32
Obr. 4.9:	Zvolené schéma náhradního elektrického obvodu.....	33
Obr. 4.10:	Model elektrického obvodu v aplikaci ZView.....	34
Obr. 4.11:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., kladná el., nabití 0%).....	36
Obr. 4.12:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., kladná el., nabití 30%).....	36
Obr. 4.13:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., kladná el., nabití 60%).....	37
Obr. 4.14:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., kladná el., nabití 100%).....	37
Obr. 4.15:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabití 0%)	38
Obr. 4.16:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabití 30%)	38
Obr. 4.17:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabití 60%)	39
Obr. 4.18:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabití 100%) ...	39
Obr. 4.19:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabití 0%).....	40
Obr. 4.20:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabití 30%).....	41
Obr. 4.21:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabití 60%).....	41
Obr. 4.22:	Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabití 100%).....	42
Obr. 4.23:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabití 0%)	42
Obr. 4.24:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabití 30%) ...	43
Obr. 4.25:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabití 60%) ...	43
Obr. 4.26:	Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabití 100%) .	44
Obr. 4.27:	Velikost odporu R_s kladné části pro různé stupně nabití.....	45
Obr. 4.28:	Velikost odporu R_s záporné části pro různé stupně nabití.....	45
Obr. 4.29:	Velikost odporu R_{ct} kladné části pro různé stupně nabití	46
Obr. 4.30:	Velikost odporu R_{ct} záporné části pro různé stupně nabití	47
Obr. 4.31:	Velikost admitance Y kladné části pro různé stupně nabití	47
Obr. 4.32:	Velikost admitance Y záporné části pro různé stupně nabití	48

Obr. 4.33: Velikost parametru n kladné části pro různé stupně nabití	48
Obr. 4.34: Velikost parametru n záporné části pro různé stupně nabití	49

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1: Realizace vanadových redoxních baterií firmy Sumitomo Electric..... 5

Tab. 2.1: Prvky ekvivalentního obvodu..... 16

Tab. 4.1: Parametry náhradního obvodu pro kladnou elektrodu..... 34

Tab. 4.2: Parametry náhradního obvodu pro zápornou elektrodu..... 35

ÚVOD

Obnovitelné zdroje energie jsou ze své podstaty nevyčerpatelné. Jejich popularizace stejně tak jako množství instalací obnovitelných zdrojů energie s sebou nepřináší pouze pozitiva a ekonomické benefity, ale nese i značné problémy. Pokud odhlédneme od legislativních a dalších komplikací, největším rizikem, které tyto zdroje energie provází, jsou problémy působené na úrovni rozvodné elektrické sítě.

Elektrická rozvodná síť má podstatné specifikum. Je více než vhodné v ní ve kterémkoliv momentu udržovat rovnováhu mezi okamžitou spotřebou elektrické energie a její výrobou. V případě velkých výkyvů v této rovnováze může dojít k přetížení sítě a následnému výpadku nebo dokonce až k úplnému zhroucení přenosové soustavy, tzv. „blackoutu“. S překotným nárůstem počtu instalovaných solárních a větrných elektráren se problém zmíněné rovnováhy ještě zhoršil a to především proto, že množství dodávané energie z těchto zdrojů není v čase konstantní a výkyvy hodnot mohou být poměrně extrémní.

Dá se navíc předpokládat, že se problém bude budoucnu ještě více prohlubovat. I přes změny zákonů a ekonomických podmínek se počítá s dalším masivním rozvojem obnovitelných zdrojů, ale problémem bude i postupné zvyšování spotřeby elektrické energie. V následujících letech to potenciálně zapříčiní velké požadavky na řešení úskalí spojených s velikostí okamžité dodávky elektrické energie.

Existující současná řešení, například přečerpávací elektrárny, však do budoucna nelze reálně rozšiřovat. Řešením by mohly být baterie značných rozměrů, které by umožňovaly stejně jako přečerpávací elektrárny přebytek elektřiny ze sítě uchovávat a v době deficitu výroby by naopak elektrickou energii dodávaly zpět do sítě. Tyto baterie by měly mít nízkou reakční dobu, nízké samovybíjení, dlouhou životnost, vysokou kapacitu, měly by být jednoduché na obsluhu, ale především by měly mít velkou energetickou účinnost. Právě takovéto „baterie značných rozměrů“ jsou ale už dnes (byť v omezené míře a kapacitě) dostupné – jsou to vanadové redoxní baterie.

Redoxní baterie, i přes poměrně krátkou dobu, po kterou jsou známy, reálně využívány a zdokonalovány, všechny tyto požadavky bezezbytku splňují. Nadto mají tyto elektrochemické zdroje energie obrovské výhody oproti klasickým, například olověným, bateriím. I když energetická hustota v dnešní době zatím nedosahuje hodnot „pevných“ olověných nebo lithium-iontových baterií, výhodami jsou cena, mobilita, rychlý reakční čas, možnost hlubokého vybití, bezpečnost, šetrnost k životnímu prostředí a škálovatelnost těchto zdrojů energie.

Vlastnosti těchto zdrojů energie, zejména pak elektrochemické vlastnosti, lze zkoumat a popisovat celou řadou metod. Jedna z poměrně nových a perspektivních metod je impedanční spektroskopie. Elektrochemická impedanční spektroskopie je měřicí metoda, kterou lze určit elektrické vlastnosti studovaného elektrochemického systému. Metoda je založená na vložení elektrochemického systému do obvodu s napěťovým signálem sinusového tvaru o malé amplitudě a následným měřením komplexní impedance Z v závislosti na frekvenci f . Měření lze provést ve velmi širokém rozsahu frekvencí ($10^{-6} - 10^6$ Hz), což umožňuje dokumentovat nejen rychlé elektrodové děje (jako např. přenos náboje), ale i ty pomalé - difuzní děje. Právě tato metoda je prostředkem ke zkoumání impedančních vlastností vanadových redoxních článků v této diplomové práci.

1 VANADOVÝ ČLÁNEK

1.1 Historie

Vanadová redoxní baterie byla poprvé teoreticky navržena profesorkou Marií Skyllas-Kazacos v roce 1985 v rámci jejího výzkumu na univerzitě Nového Jižního Walesu. Tam také byla roku 1986 vanadová redoxní baterie poprvé reálně zkonstruována a patentována. Základní patenty vanadových redoxních baterií byly v roce 1988 odkoupeny společností Australian Pinnacle Vanadium Redox Batteries, která tyto patenty dále poskytla společnostem Sumitomo Electric Industries a VRB Power Systems. Tyto dvě společnosti se vývojem a výrobou vanadových redoxních baterií nadále zabývají a patří zároveň k největším výrobcům a dodavatelům kompletních řešení.

1.2 Vanadové redoxní baterie

Vanadový článek, jinak též vanadová redoxní baterie, je zjednodušeně řečeno „kapalná“ baterie, využívající prvek vanad. Elektrická energie je v tomto článku ukládána ve formě elektrochemických potenciálů rozdílných oxidačních stavů vanadových solí rozpuštěných v elektrolytu, jak bude popsáno níže. Ukládání nebo odběr elektrické energie jsou realizovány postupným průtokem dvou rozdílných elektrolytů palivovým článkem.

Mezi největší výhody vanadového článku patří teoreticky neomezená kapacita. Ta je totiž určena pouze koncentrací a množstvím elektrolytu, to v podstatě znamená, že je omezena jen velikostí zásobníků elektrolytu. Další nespornou výhodou je dlouhá životnost. Počet nabíjecích cyklů vanadových redoxních baterií je v řádu desítek tisíc - reakce elektrolytu totiž v ideálním případě žádným způsobem (fyzikálně ani chemicky) nemění vlastnosti elektrod. Nabíjení je navíc možné provést dvěma způsoby: klasickým nabitím baterie nebo prostým načerpáním elektrolytů. Vanadové baterie je možné

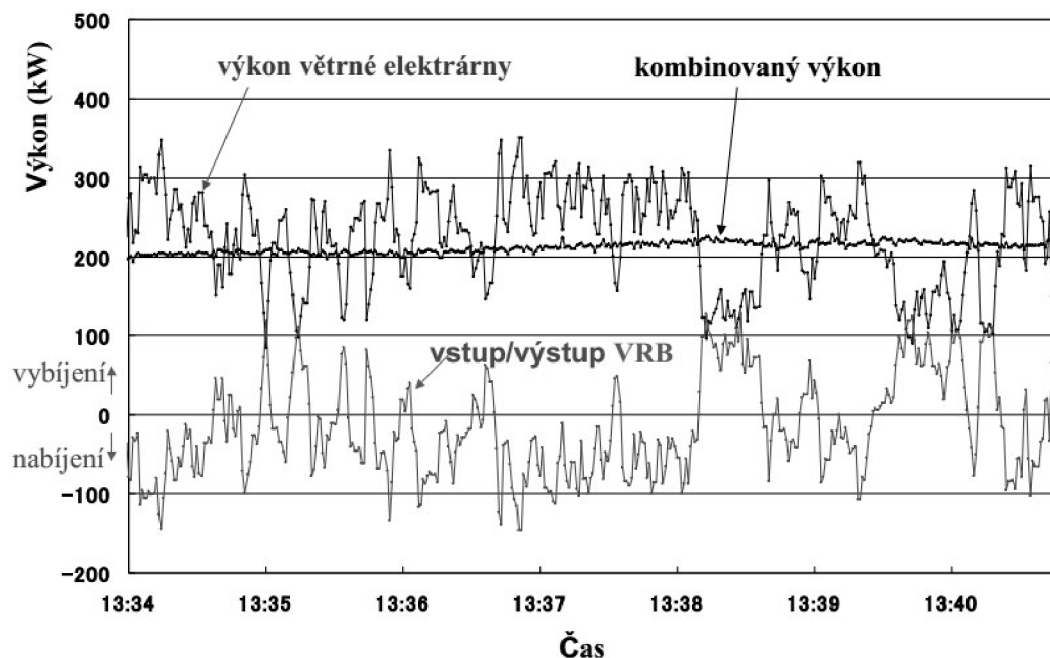
hluboce vybité a také ponechat vybité bez pozdějšího vlivu na kapacitu, tj. bez snížení kapacity. Tento typ článku netrpí samovybitím.

Vanadové redoxní baterie se dále vyznačují velmi krátkou dobou odezvy. Ta se může pohybovat až na úrovni půl milisekundy. Účinnost tohoto typu článku pro nabití/vybití může v praxi dosahovat hodnot až kolem 85%.

Hlavní současná nevýhoda vanadových článků spočívá v nízké energetické hustotě. Ta je typicky 10–20 Wh/kg, což je několikrát méně než například u lithium-iontových baterií (80-200Wh/kg). Funkčnost tohoto typu článku je navíc omezena na poměrně úzké rozpětí teplot 10-40°C. Pod touto teplotou kyselina sírová, která je součástí elektrolytu, totiž krystalizuje.

1.3 Použití

Teoreticky obrovské možné kapacity vanadových článků je předurčují k použití jako zásobárnu elektrické energie, která pomáhá vyrovnávat výkyvy nevyrovnaných zdrojů energie, jako jsou například solární a větrná energie (obr. 1.1).



Obr. 1.1: Stabilizace výkonu větrné elektrárny [6]

Extrémně krátké doby odezvy umožňují vanadové baterie také použít jako záložní zdroje energie, kde jsou zcela schopny nahradit standardní olovené články.

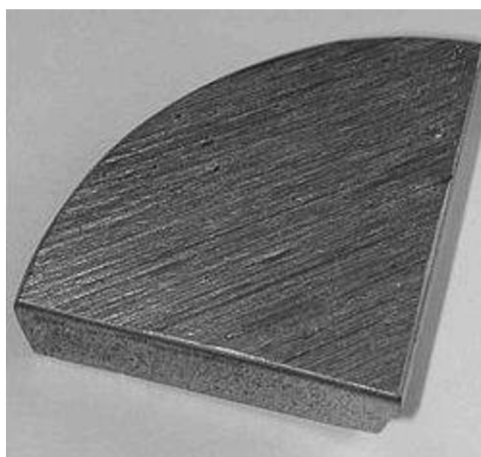
Tab. 1.1: Realizace vanadových redoxních baterií firmy Sumitomo Electric [6]

Zákazník	Využití	Výstupní kapacita	Rok realizace
Energetická spol.	R&D	450kW x 2H	1996
Kancelářská budova	R&D (vyrovnání zatížení)	100kW x 8H	2000
Energetická spol.	R&D	200kW x 8H	2000
NEDO	Verifikace stabilizace výkonu větrné elektrárny (větrná turbína)	170kW x 6H	2000
Stavební společnost	R&D (instalace s fotovoltaickou elektrárnou)	30kW x 8H	2001
Výrobní závod	Kompensace poklesu napětí, zásoba pro špičkový odběr	1.5MW x 1H	2001
Energetická spol.	R&D	250kW x 2H	2001
Vysoká škola	Vyrovnání zatížení	500kW x 10H	2001
Výzkumné středisko	R&D	42kW x 2H	2001
Energetická spol.	R&D	100kW x 1H	2003
Kancelářská budova	Vyrovnání zatížení	120kW x 8H	2003
Vysoká škola	Vyrovnání zatížení	55kW x 5h	2003
Železniční spol.	Kompensace poklesu napětí, vyrovnání zatížení	30kW x 3H	2003
Kancelářská budova	R&D (vyrovnání zatížení, kompenzace poklesu napětí)	100kW x 2H	2003
Datové středisko	Kompensace poklesu napětí	300kW x 4H	2003
Vysoká škola	Vyrovnání zatížení	170kW x 8H	2004

Kancelářská budova	Vyrovnění zatížení, nouzový zdroj elektrické energie při požáru	100kW x 8H	2004
Vysoká škola	Vyrovnění zatížení, nouzový zdroj elektrické energie při požáru	125kW x 8H	2004
Energetická spol.	R&D	152kW x 3H	2005
Muzeum	Vyrovnění zatížení, nouzový zdroj elektrické energie při požáru	120kW x 8H	2005
Energetická spol.	R&D (instalace s fotovoltaickou elektrárnou)	100kW x 4H	2005
NEDO	Verifikace stabilizace výkonu větrné elektrárny (větrná farma)	4MW x 1.5H	2005

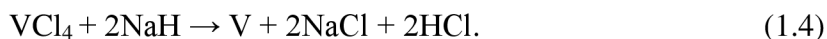
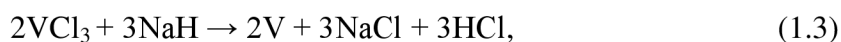
1.4 Vanad a jeho získávání

Vanad (obr. 1.2) je prvek 5. skupiny periodické tabulky prvků. Vanad má chemickou značku V, latinský název je Vanadium a dnes již nepoužívaný název je erythronium. Vanad je výjimečně tvrdý ocelově šedý kovový prvek, v praxi se používá zejména k výrobě slitin a průmyslových katalyzátorů. Vanad je prvek stálý na vzduchu, nereaguje s vodou, hydroxidy ani se zředěnými kyselinami. Vanad poměrně dobře odolává korozivním účinkům slané vody, práškový vanad je na vzduchu pyroforní. Velmi dobře se rozpouští v kyselině fluorovodíkové.



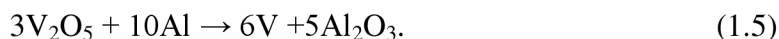
Obr. 1.2: Vanad [7]

Vanad byl objeven N. G. Sefströmem jako součást železných rud ve Švédsku v roce 1830. Název pak prvek získal podle skandinávské bohyně krásy Vanadis. Čistý kov byl poprvé izolován H. E. Roscoem v roce 1867 postupem, kdy redukoval vodíkem chlorid vanadičný VCl_5 . Tento postup, tj. redukce chloridu vanadičitého nebo chloridu vanaditého vodíkem nebo hydridem sodným [8], se dnes používá v laboratořích pro výrobu čistého vanadu:



Běžnější technická praxe pro získávání tohoto kovu je dnes postup, kdy se vanad získává z rudy nebo ještě častěji z železné strusky jejím oxidačním pražením společně s Na_2CO_3 nebo $NaOH$ za teploty okolo $850^\circ C$. Tím vzniká vanadičitan sodný $NaVO_3$, jehož okyselelením na hodnotu pH 2-3 dojde k vysrážení polyvanadičitanu. Jeho tavením při teplotě $700^\circ C$ se získává oxid vanadičitý V_2O_5 .

Dalším možným krokem při výrobě vanadu je redukce oxidu vanadičitého hliníkem [8]



Alternativně lze vanad z oxidu vanadičitého kalciotermickou redukcí směsí kovového vápníku při teplotě $900-950^\circ C$ za zvýšeného tlaku



1.5 Oxidační stavy vanadu

Prvek vanad má celkem šest oxidačních stavů, přičemž čtyři jsou běžné. Jde o následující oxidační stavy: VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} a V^{2+} . Tyto oxidační stavy je poměrně jednoduché rozlišit, každý se totiž vyznačuje svou specifickou nezaměnitelnou barvou

- VO_2^+ je žlutý, VO^{2+} modrý, V^{3+} zelený a konečně V^{2+} se vyznačuje fialovou barvou (obr. 1.3).

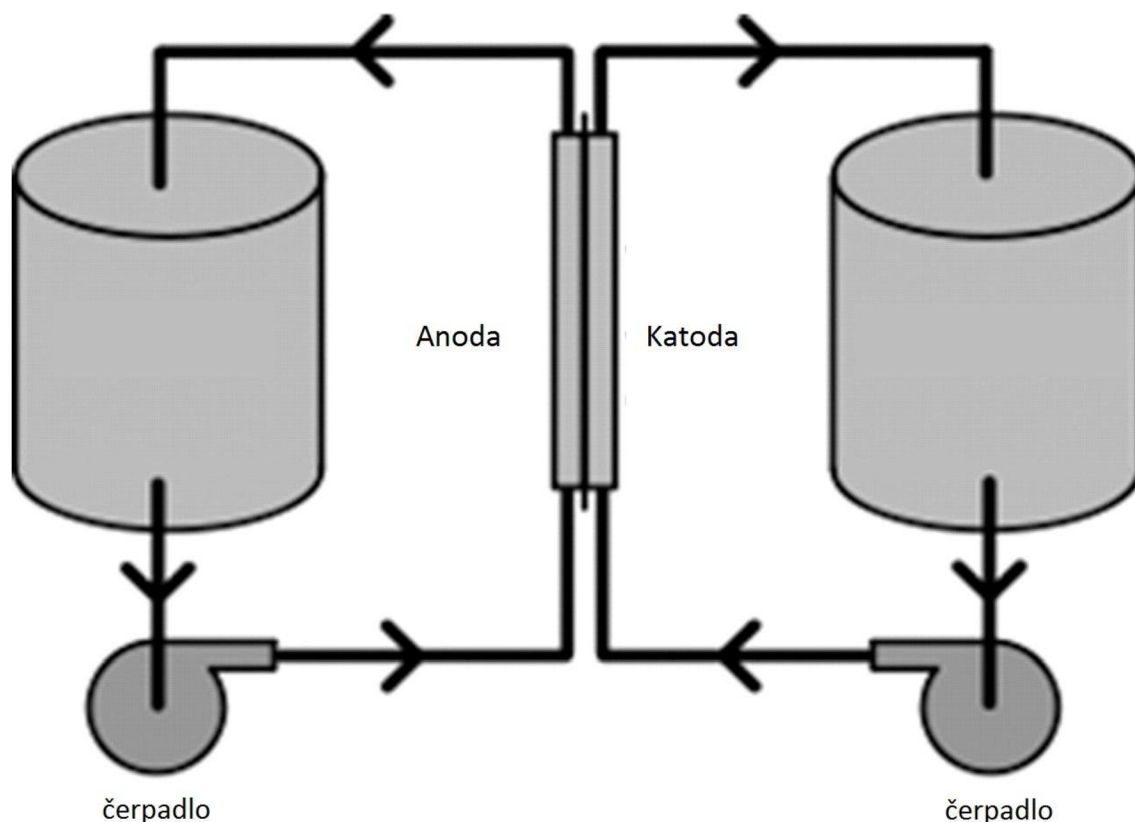
Právě různé oxidační stavy vanadu a jeho redukce jsou hlavním principem použitým pro funkci redoxní baterie, jak bude popsáno níže.



Obr. 1.3: Oxidační stavy vanadu. Zleva VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} a V^{2+} [9]

1.6 Konstrukce a princip vanadové redoxní baterie

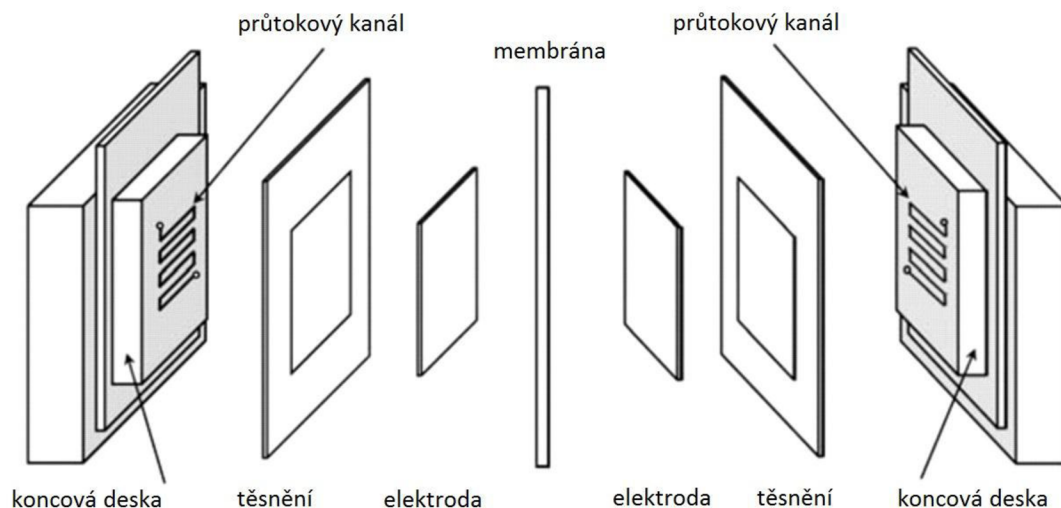
Každá vanadová redoxní baterie se skládá z několika nepostradatelných součástí, jimiž jsou dva zásobníky elektrolytu, čerpací systém zajišťující cirkulaci elektrolytu systémem, sestavu palivových článků a elektrickou část, zajišťující připojení k zátěži/zdroji, to podle právě provozované funkce článku. Typická konfigurace sestavy je zobrazena na obr. 1.4.



Obr. 1.4: Typická konfigurace vanadové redoxní baterie

Samotný jednotlivý palivový článek, který přeměňuje chemickou energii na elektrickou, sestává z ukončovacích desek, průtokových kanálů ve kterých jsou umístěné uhlíkové elektrody (obr. 1.5). Kanály katody a anody jsou od sebe odděleny iontoměničovou membránou. Na této membráně, která zároveň brání promísení elektrolytů, dochází k redukci prvního elektrolytu za současné oxidace elektrolytu druhého.

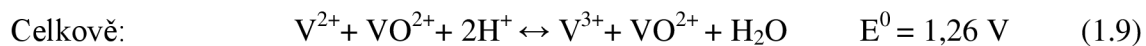
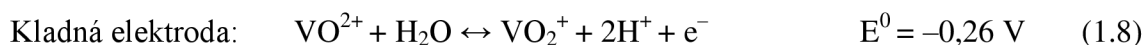
Jak již bylo řečeno, vanad má čtyři oxidační stavy. Pozitivní elektrolyt ve standardní konfiguraci obsahuje ionty VO_2^+ , VO^{2+} . Negativní elektrolyt potom obsahuje ionty V^{3+} a V^{2+} . Elektrolyty se dají připravit několika způsoby, nejčastějším ze způsobů je rozpuštění oxidu vanadičitého V_2O_5 v kyselině sírové H_2SO_4 .

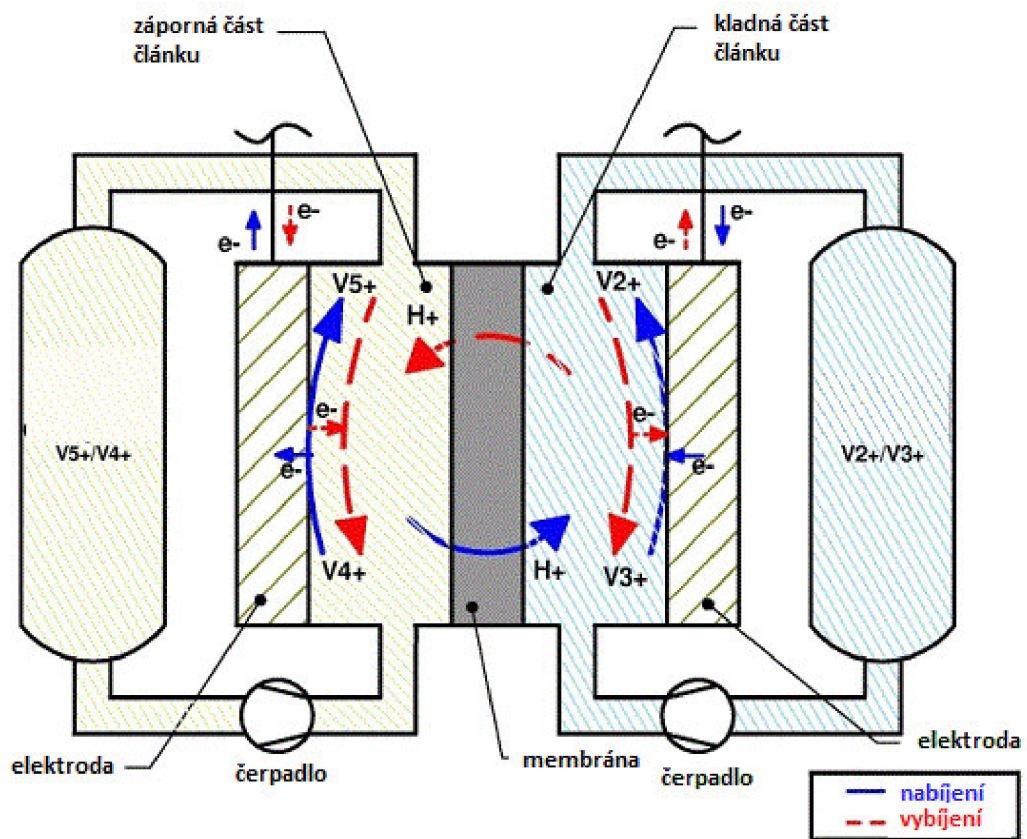


Obr. 1.5: Konstrukce palivového článku [10]

1.7 Proces nabíjení a vybíjení

Když je vanadová redoxní baterie nabíjena, v pozitivní části článku jsou ionty VO^{2+} přeměňovány na ionty VO_2^+ . V druhé, negativní, části článku při nabíjení dochází k přeměně iontů V^{3+} na ionty V^{2+} . V opačném případě, tedy ve chvíli kdy se baterie vybíjí, se proces obrací. Reakce jsou popsány v následujících rovnicích [11], přičemž směr zprava doleva zachycuje nabíjení a opačný směr popisuje vybíjení (obr. 1.6):





Obr. 1.6: Proces nabíjení a vybíjení článku [12]

2 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

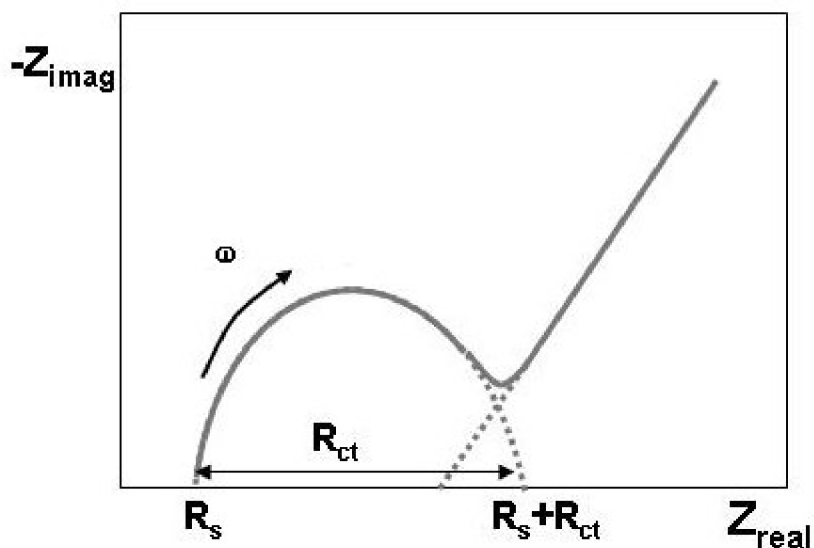
2.1 Popis metody EIS

Impedanční spektroskopie je technika pro analýzu elektrických vlastností různých systémů tvořených pevnými nebo kapalnými materiály. Impedanční spektroskopie je v současné době v praxi používána zejména v procesech kontroly stavu baterií, polovodičových materiálů, při analýze tenkých vrstev nebo při monitorování koroze a ochrany před ní. Impedanční spektroskopie je rovněž úspěšně používána při návrhu a vývoji senzorových systémů. Impedanční spektroskopie je poměrně nová metoda a neexistují proto jednotná jasně stanovená pravidla a postupy pro vyhodnocování získaných dat a výsledných výstupů. Dá se použít jak klasická analýza z pohledu impedanční spektroskopie, to znamená vynášení hodnoty vybraného parametru (např. odporu přenosu náboje v závislosti na koncentraci analyzované látky), tak i méně obvyklé vyhodnocení (např. odečet hodnoty impedance při jedné konkrétní frekvenci).

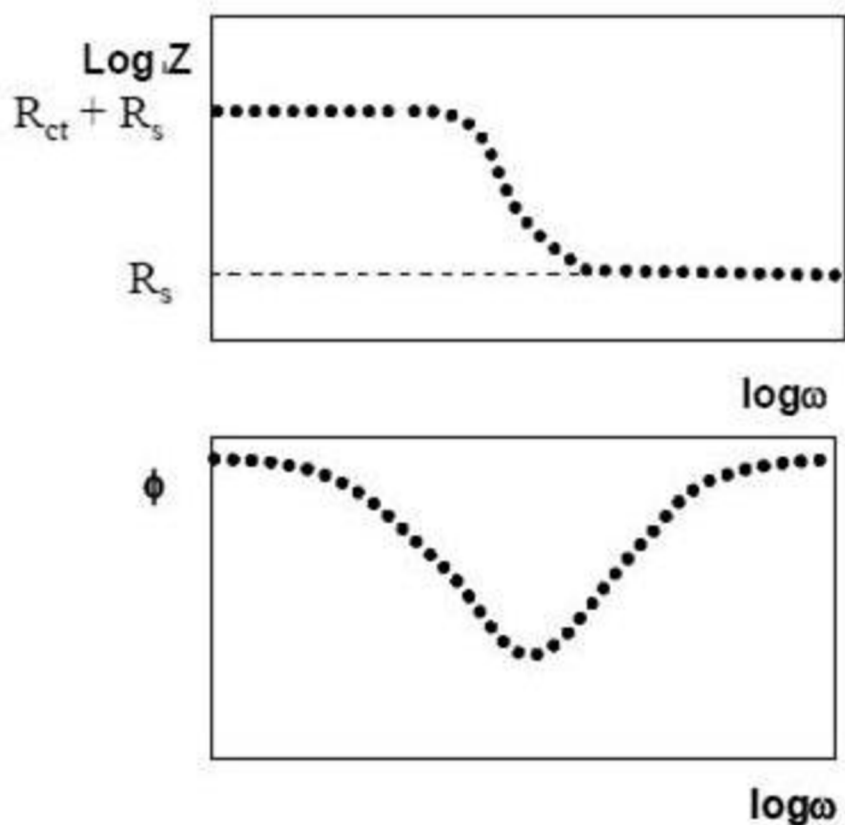
Elektrochemická impedanční spektroskopie v potenciostatické verzi je metoda, kdy se na pracovní elektrodu vkládá konstantní potenciál se superponovaným střídavým napětím o určité amplitudě (standardně v rozsahu 5–10 mV) a je měřena střídavá složka proudové odezvy. Potenciál je buď zvolen, nebo se častěji měří na potenciálu nezatíženého obvodu, jde tedy o vlastní potenciál proudově nezatížené (nezapojené) elektrody. Frekvence střídavého napětí je v čase měněna a obvykle se měří od vyšších frekvencí k nižším, a to z důvodu omezené stability některých systémů (vyšší frekvence se měří podstatně rychleji). Používaný frekvenční rozsah se obvykle pohybuje od 1 MHz do 0,1 MHz a pro měření je používán potenciostat v třielektrodevém zapojení. Frekvence se vkládají buď postupně (single-sine technika) nebo superpozicí více frekvencí (multi-sine; typicky 5 až 15). Výhodou "Single-sine" techniky je vyšší kvalita naměřených hodnot a impedanci s ní lze měřit při vyšších frekvencích, nevýhodou však je malá rychlost měření při nízkých frekvencích. Oproti tomu "multi-sine" technika je rychlejší, ale její frekvenční rozsah je v závislosti na počtu najednou vkládaných frekvencí shora omezen 3 kHz až 300 Hz (čím více vkládaných frekvencí tím nižší je rozsah). Pro oddělení jednotlivých signálů pro danou frekvenci se používá Fourierova

transformace. Výhodou této techniky je, že díky její vyšší rychlosti lze měřit i méně stabilní systémy. Pro získání impedanční charakteristiky měřeného systému lze použít i obrácený postup a místo modulovaného napětí na elektrodový systém vkládat konstantní stejnosměrný proud se superponovaným střídavým proudem o malé amplitudě. Měřenou veličinou je potom analogicky střídavá složka napětí vybuzeného průchodem proudu. Galvanostatická impedanční spektroskopie je však ve srovnání s výše popsaným potenciostatickým režimem méně často používaná.

Nespornou výhodou impedanční spektroskopie je fakt, že dokáže poskytnout komplexní popis elektrochemického chování analyzovaného systému, to znamená jak informace o kinetice tak i mechanismech elektrodových dějů. Nízká excitace způsobí jenom zanedbatelné ovlivnění zkoumaného systému, což značným způsobem redukuje chyby způsobené měřicími přístroji. Malá změna potenciálu navíc nezmění charakteristiku děje probíhajícího na elektrodovém systému i jeho průběh se mění jen zcela minimálně. Výsledky měření současně popisují faradaické i nefaradaické děje, proto je možné z výsledných dat impedanční spektroskopie získat informace o mechanismu probíhajícího elektrochemického procesu. Protože metoda nemění potenciál během měření, lze měřit i v málo vodivých roztocích, ve kterých u stejnosměrných technik vznikají závažné komplikace s kontrolou potenciálu.



Obr. 2.1: Nyquistův diagram [14]



Obr. 2.2: Bodeho diagram [14]

2.2 Interpretace výsledků a ekvivalentní obvod

Při samotném procesu analýzy systému je na elektrodu připojeno napětí a měří se proudová odezva, tím pádem je tedy měřen odpor systému (dle Ohmova zákona). Protože je ale připojeno střídavé napětí, odpor systému je frekvenčně závislý a označuje se jako impedance. Impedance se vyjadřuje pomocí komplexních čísel a má tedy dvě složky, reálnou a imaginární část, které jsou závislé na frekvenci (obr. 2.1).

Impedance Z je tedy získána jako podíl napětí a vzorkovaného proudu (2.1). Impedanci je možné přepočítat na fázový posun (2.2) a absolutní hodnotu impedance (2.3)

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad (2.1)$$

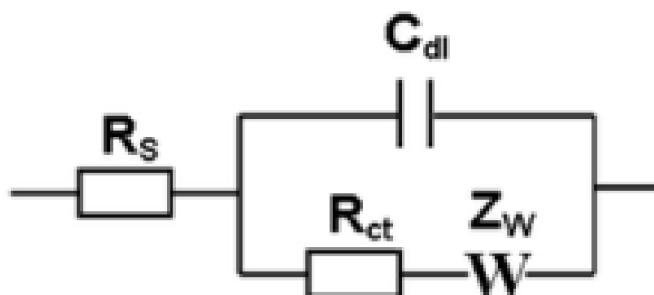
$$\tan \theta = \frac{\text{Im}}{\text{Re}} \quad (2.2)$$

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}^2 + \text{Im}^2)} \quad (2.3)$$

kde Re je reálná část impedance a Im je imaginární část impedance. Zobrazení těchto veličin (frekvence, fázový posun, impedance) je možné několika způsoby, přičemž ty nejobvyklejší zobrazení vždy kladou důraz na zobrazení jiné veličiny. K těmto základním a nejhojněji používaným zobrazením zcela určitě patří Nyquistův (obr. 2.1) a Bodeho (obr. 2.2) diagram. Nyquistův diagram zobrazuje závislost imaginární a reálné složky impedance, opomíjí tedy frekvenci. Z Bodeho diagramu lze potom odečíst absolutní hodnotu impedance při dané frekvenci a fázový posun při dané frekvenci. Provedení Bodeho diagramu je možné jak do dvou diagramů (obr. 2.2) tak do grafu jednoho, zpravidla však s frekvencí na ose x v logaritmickém měřítku.

Při interpretaci naměřeného hodnot spektra se obvykle postupuje tak, že se hledá tzv. ekvivalentní obvod, který popisuje chování systému, a naměřená data jsou proložena křivkou popsanou rovnicí odpovídající uvedenému modelu. Zmíněné prvky ekvivalentního elektrického obvodu by měly mít svou fyzikální interpretaci a výsledný obvod by jich měl mít pokud možno co nejmenší počet. Systém je popsán prostřednictvím elektrického zapojení obsahujícího elektrické prvky, které nahrazují skutečný děj probíhající na rozhraní elektrody a elektrolytu.

Ekvivalentní obvod se skládá ze sériových a paralelních kombinací elementů, některé z nich lze ztotožnit s reálnými prvky z elektrotechnické praxe. Ostatní jsou však specifické pouze pro elektrochemii a nemají reálný ekvivalent. V případě reálných prvků se jedná o rezistor, kondenzátor a cívku, kde fyzikální interpretací rezistoru je odpor roztoku označený (R_s) nebo odpor k přenosu náboje (R_{ct}) a kondenzátor představuje kapacitu elektrické dvojvrstvy (C_{dl}). Fyzikální interpretace indukčnosti je nejednoznačná.



Obr. 2.3: Schéma obvodu Randlesovy cely [13]

Příkladem prvků pro elektrochemii specifických prvků bez reálného ekvivalentu je např. Warburgova či Gerisherova impedance, člen konstantního fázového posunu (CPE; Constant Phase Element), či tangenciální člen (někdy Finite Warburg). Fyzikální interpretace těchto elementů vychází z řešení Fickových zákonů, z kinetických rovnic popisujících elektrochemické reakce na fázovém rozhraní. Warburgova impedance popisuje difuzí řízené procesy, CPE představuje, v závislosti na konkrétním systému, buď nerovnost povrchu elektrody, případně popisuje chování systémů, kde se mění elektrochemická aktivita napříč elektrodou a obdobně lze nalézt interpretaci i pro ostatní prvky.

Tab. 2.1: Prvky ekvivalentního obvodu

Parametr	Označení	Vztah
odpor	R	$Z_R = R$
kapacitance	C	$Z_C = \frac{-i}{\omega C}$
induktance	L	$Z_L = i\omega L$
CPE	Q	$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$
Warburgova impedance	W	$Z_W = \frac{1}{Y_0\sqrt{(j\omega)}}$

Spolu všechny prvky (tab. 2.1) sestavené do ekvivalentního obvodu pak specifikují odezvu elektrochemického systému a ovlivňují průběh měřeného proudu

(potenciostatické EIS) či napětí (galvanostatická EIS). Impedance rezistoru se s frekvencí nemění a fázový posun napětí a proudu je 0° . Kapacitance kondenzátoru je však frekvenčně závislá a fázový posun napětí oproti proudu je 90° . U Warburgovy impedance jde o posun o 45° . Obě části (reálná a imaginární) impedance jsou si tedy při všech frekvencích rovny. V ekvivalentním obvodu je chování Warburgovy impedance na pomezí mezi projevy rezistoru a kondenzátoru. Warburgovu impedanci stejně jako CPE tak nelze nahradit jednoduchým prvkem či jejich pouhou kombinací. Na základě pravidel pro kombinování sériové a paralelní impedance lze dosáhnout matematického popisu chování systému, jehož parametry jsou určeny regresí experimentálních dat. Konečná regrese s velmi vysokým a nefyzikálním počtem parametrů ale není smysluplným cílem. Výsledkem vyhodnocení měření by měl být ekvivalentní obvod, který věrně modeluje systém včetně jeho parametrů. Nejjednodušším modelem je Randlesova cela, jejímž funkčním jádrem je paralelní kombinace kondenzátoru a odporu (obr. 2.3) a reprezentuje nejjednodušší model pro rozhraní elektrody s roztokem. Kondenzátor se v tomto obvodu při vysokých frekvencích chová jako vodič a celková impedance je tím pádem rovna odporu R_s , při nízkých frekvencích naopak vystupuje v obvodu jako izolant a impedance je v tu chvíli rovna součtu odporů R_s a R_{ct} (jak je patrné z obr. 2.1). Kapacita C_{dl} , jejíž velikost je ovlivněna zejména tím jak jsou molekuly v roztoku polární, a odpor k přenosu náboje R_{ct} , který je pro změnu určen především parametry redoxního děje na rozhraní elektrody, jsou v obvodu zapojeny paralelně. Zbývající prvek Randlesovy cely, tj. Warburgova impedance Z_w , společně s odporem R_s charakterizuje difuzní vlastnosti elektrolytu.

Odpor k přenosu náboje R_{ct} v Nyquistově diagramu ovlivňuje velikost půlkruhu, změna velikosti kapacity C_{dl} ovlivňuje polohu jednotlivých výsledných bodů pro dané frekvence na půlkruhu. Část Nyquistova diagramu s přímkou (část zachycující charakteristiku pro nízké frekvence) je charakteristické pro difuzní děje. Pro vysoce koncentrované roztoky, u kterých dochází k velmi rychlému přenosu náboje, proto můžeme v Nyquistově diagramu vidět dominantní část s přímkou a naopak u roztoků s pomalejším přenosem je patrná půlkruhovitá část.

Při reverzním zkoumání náhradního obvodu ale může nastat situace, kdy určité kombinace prvků vyjdou jako matematicky ekvivalentní ale přitom jednotlivé obvody popisují odlišný systém než původně analyzovaný. Pro jejich rozlišení je proto nutné použít jiné postupy. Jednoduchou demonstrací tohoto stavu může být základní systém popsán pouze sériovou kombinací odporu a kapacity. Je-li kapacita blíže povrchu elektrody než odpor, pak se jedná o odpor roztoku a kapacitu nevodivé vrstvy na vodivé elektrodě. Oproti tomu se kapacita prezentuje jako kapacita elektrické dvojvrstvy a odpor reprezentuje intenzitu elektrochemické oxidace či redukce na povrchu elektrody. Jedná se o dva různé systémy, matematicky je irelevantní jestli se jedná o obvod RC nebo CR. Obvody se pak rozlišují jinak, a i proto je impedanční spektroskopie často kombinována s jinými analytickými metodami.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Chemikálie použité pro přípravu elektrolytu vanadového redoxního článku byly 96%ní kyselina sírová H_2SO_4 a 97%ní hydrát VOSO_4 výrobce Sigma Aldrich. Z těchto chemikálií a destilované vody byl nejprve připraven 3-molární roztok kyseliny sírové. Při znalosti její čistoty (96%) a molární hmotnosti H_2SO_4 (ta je 98,08g/mol) bylo množství nutné pro výrobu jednoho litru 3M roztoku přesně 306,5g. V tomto množství kyseliny sírové bylo následně rozmícháno 0,3 molu VOSO_4 . Pro samotný článek bylo následně použito 100ml tohoto roztoku, pro katodovou a anodovou část baterie vždy 50ml. Fyzické provedení článku použitého pro měření je na obr. 3.1.

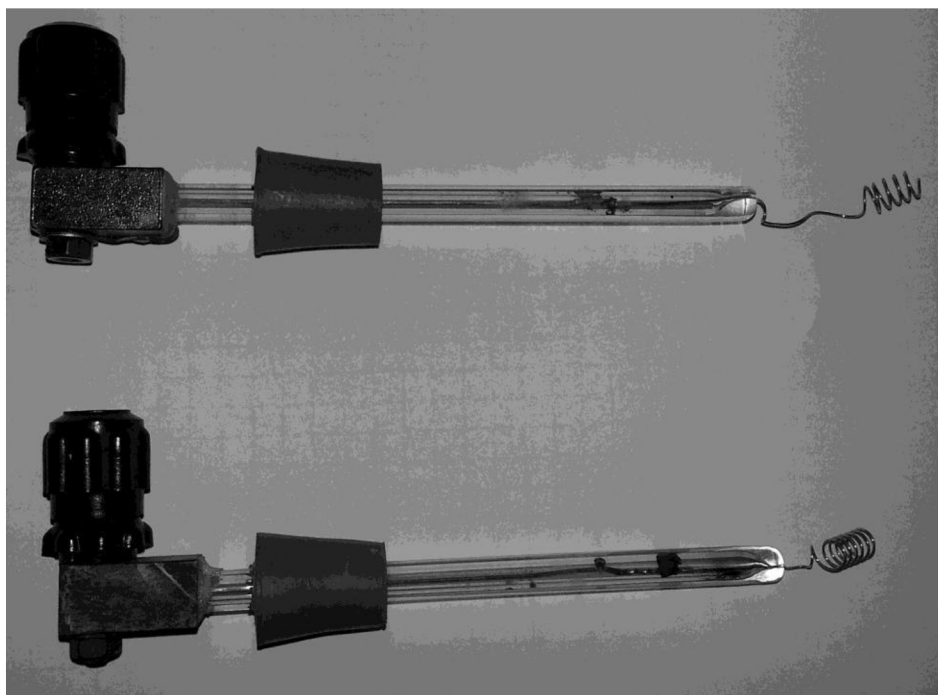


Obr. 3.1: Fyzické provedení redoxního článku

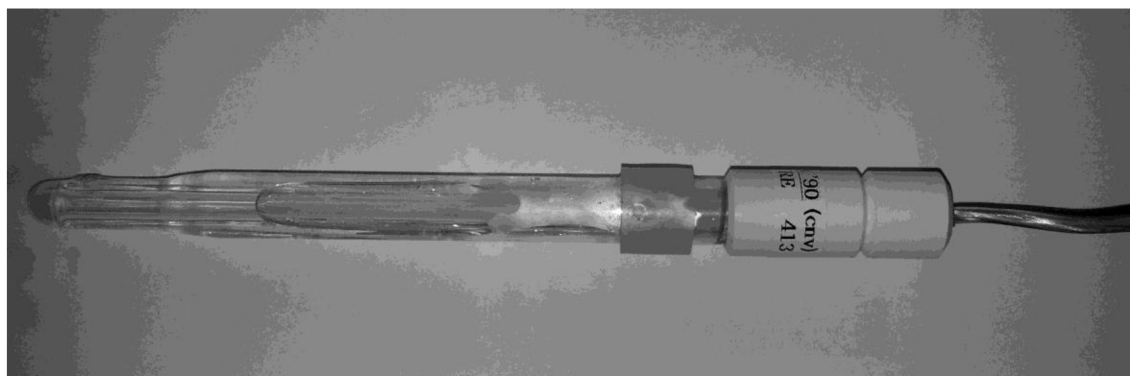
Katodová a anodová část od sebe nebyly odděleny iontoměničovou membránou, jako ve skutečném vanadovém článku, ale pouze velmi jemně porézním materiálem na bázi keramiky, který pro zkoumání impedančních charakteristik zcela postačuje.

Pro potřeby analýzy impedančních charakteristik byly použity celkově dvě sady elektrod. První sada, používaná pro účely nabíjení a vybíjení článku, sestávala ze dvou

shodných platinových plíškových elektrod. Druhá sada, použitá pro účely měření, sestávala ze tří elektrod. Z tohoto faktu vyplývá, že bylo použito tříelektrodové zapojení měřicího řetězce. Toto zapojení používá pracovní, pomocnou a referenční elektrodu. Jako pracovní a pomocná byly použity dvě stejné platinové drátkové elektrody (obr. 3.2). Jako referenční byla použita kalomelová elektroda RE413 firmy Theta '90 (obr. 3.3).



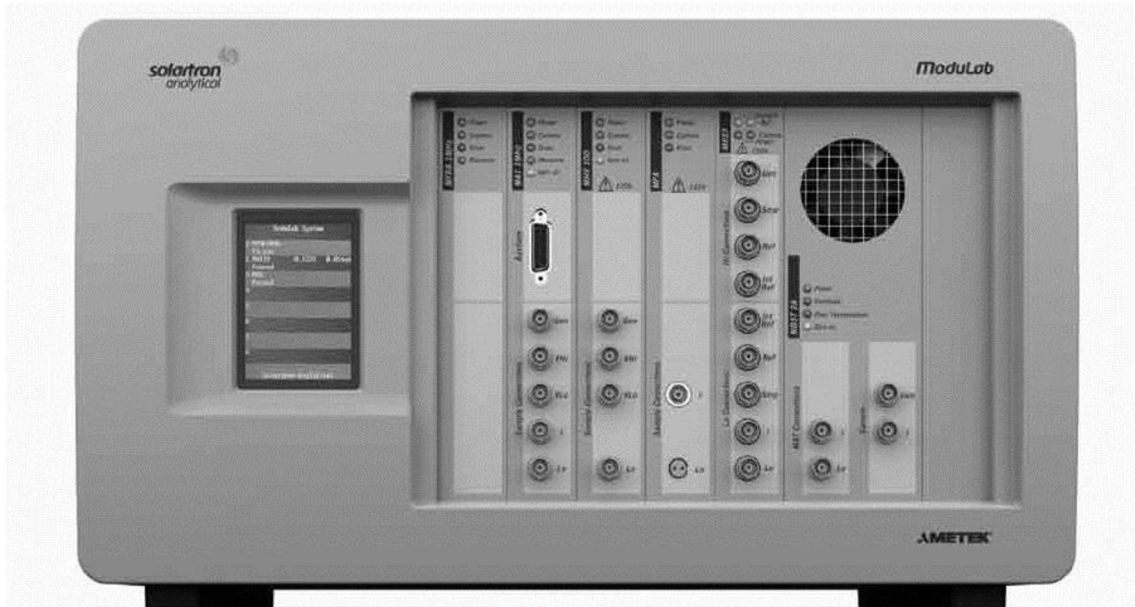
Obr. 3.2: Detail použitých Pt měřicích elektrod



Obr. 3.3: Referenční kalomelová elektroda RE413

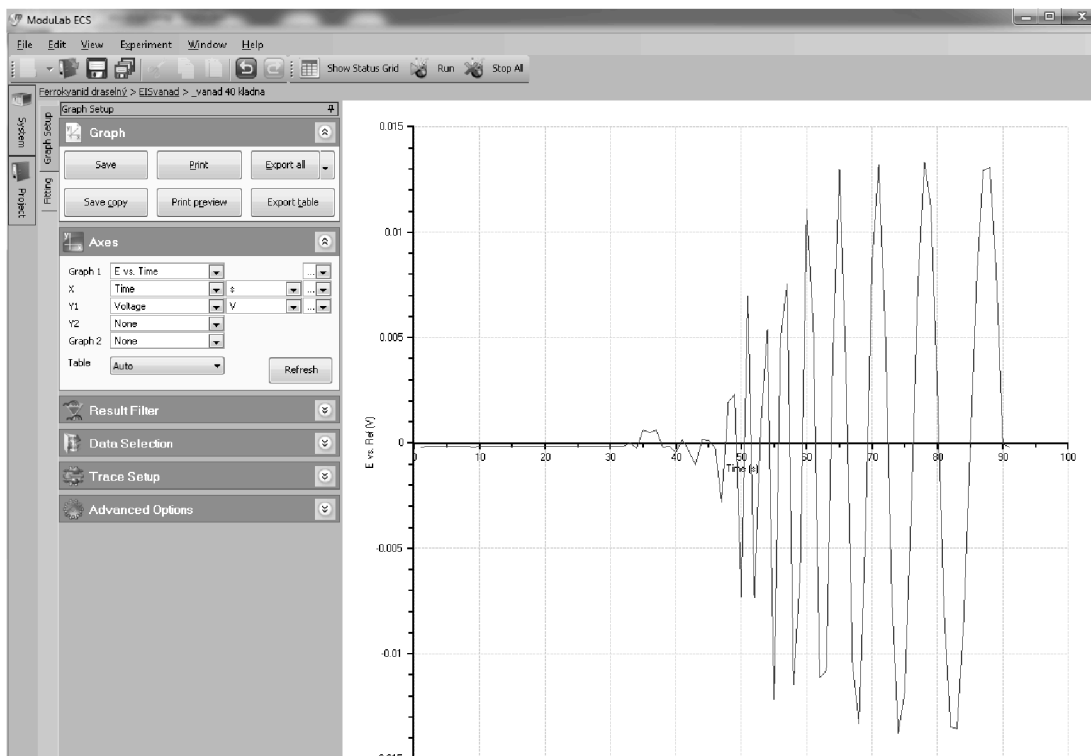
3.2 Měřicí pracoviště

Pro měření byly použity dva analytické přístroje Modulab XM-MTS (obr. 3.4), jeden pro nabíjení vanadového článku a druhý pro měření impedančních charakteristik. Společně s těmito přístroji byl pro analýzu využit i dodávaný obslužný software ModuLab ECS (obr. 3.5), umožňující kompletní nastavení a monitorování analytického přístroje.



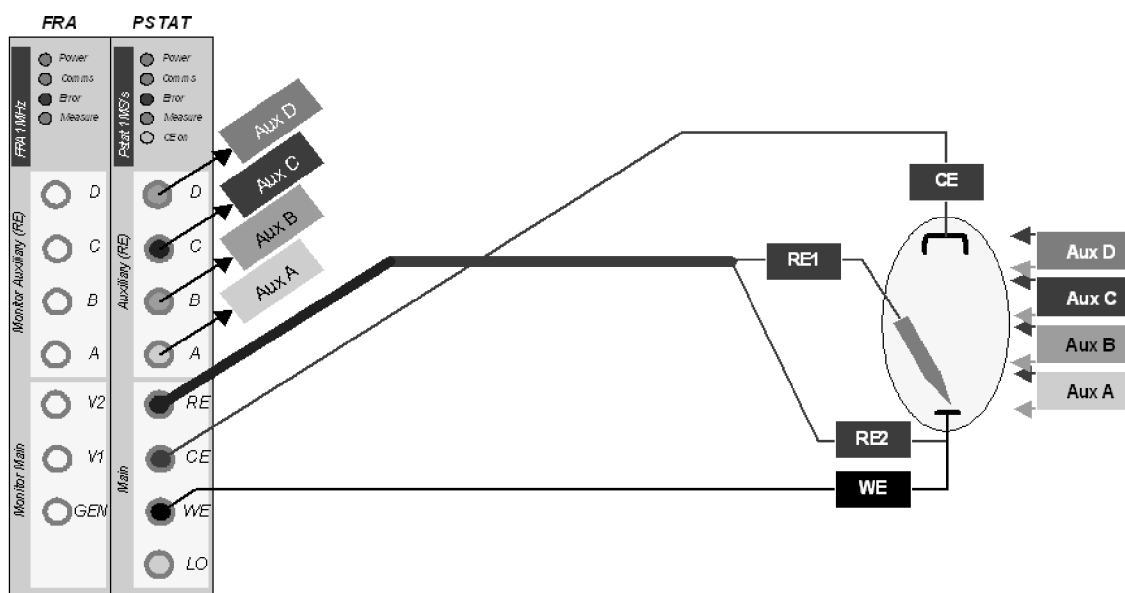
Obr. 3.4: Analytický přístroj ModuLab XM-MTS [15]

Parametry všech signálů (kap. 3.3) byly pro přístroje nastaveny právě v této aplikaci. Z aplikace ModuLab ECS byla zároveň získána nezpracovaná data měření impedančních charakteristik.



Obr. 3.5: Ovládací aplikace ModuLab ECS

Pro měření bylo použito výše zmíněné tříelektrodové zapojení. Jeho zásadní výhodou pro měření je, že se měří pouze impedance měřící elektrody a ne součet impedancí obou elektrod, jak by tomu bylo, pokud by se použilo zapojení dvouelektrodové. Schéma zapojení elektrod je na obr. 3.6.



Obr. 3.6: Schéma zapojení měřících elektrod

3.3 Použité metody

3.3.1 Nabíjení a vybíjení vanadového článku

Proces nabíjení a vybíjení vanadového článku byl proveden odděleně na samostatném přístroji ModuLab XM, tj. pro měření impedančních charakteristik byl použit druhý shodný přístroj, pouze jinak nastavený. Nabíjení i vybíjení bylo prováděno galvanostatickou metodou.

Nabíjení článku bylo provedeno stejnosměrným nabíjecím proudem o velikosti 100mA. 100mA bylo stanoveno jako bezpečná hodnota proudu, při které nebude docházet k degradaci elektrolytu. Doba nabíjení byla určena z celkového maximálního možného náboje pro dané množství elektrolytu v obou částech článku. Výpočet maximálního možného množství uchovaného náboje vychází faktu, že jde v obou částech článku o jednoelektronový přenos (viz vzorec 1.7 a 1.8 v kapitole 1.7), z objemu elektrolytu (100ml) a ze známého množství VOSO_4 – 0,3 molu v litru. Výsledný maximální náboj je potom $2893,56\text{As}^{-1}$ (souhrnně pro obě poloviny článku). Při nabíjecím proudu 0,1A doba nabíjení potom vychází zhruba 8 hodin. To ale za předpokladu, že by nabíjení probíhalo zcela lineárně. S ohledem na fakt, že nabíjecí křivka má s největší pravděpodobností exponenciální nebo podobný tvar, byla nabíjecí doba určena jako několikanásobek doby původně spočtené. Nabíjení tedy probíhalo týden.

K vybíjení článku byl použit proud procházející opačným směrem o velikosti 75mA. Předem bylo stanoveno, že měření impedančních charakteristik bude provedeno na hodnotách nabití článku 0-100% v krocích vždy po 10 procentech. Exaktní míra nabití (resp. vybití) článku nebyla ověřována žádnou další metodou, indikátorem postupného vybíjení ale jednoznačně byla změna barevnosti elektrolytu v katodové i anodové části (jak bylo popsáno v kap. 1.5 a na obr. 1.3).

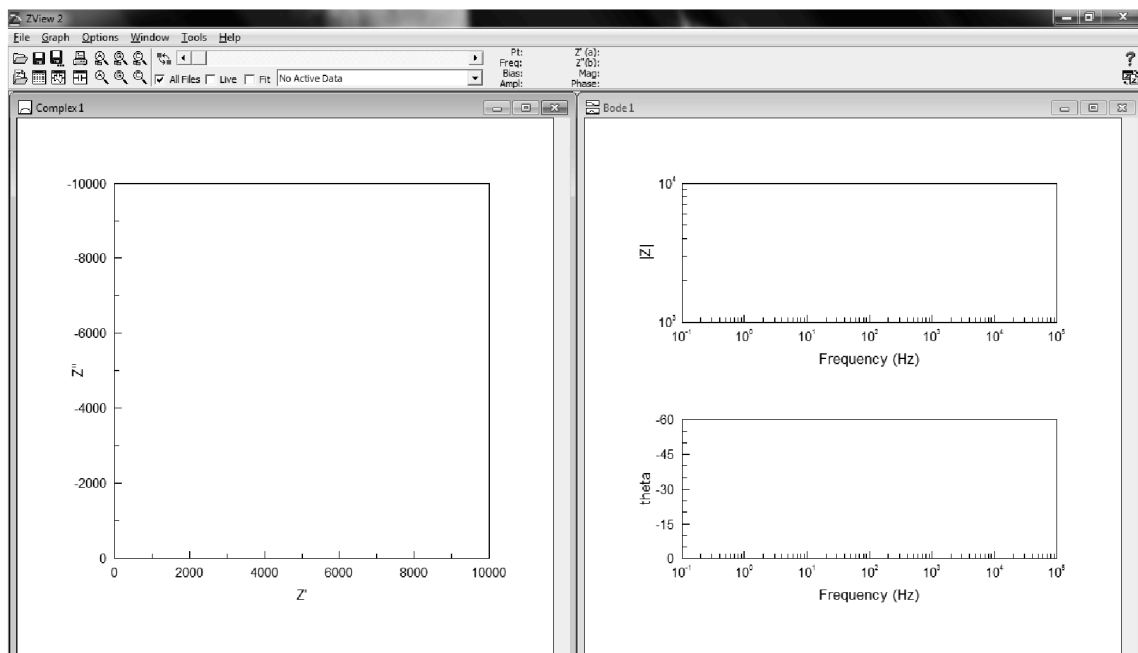
3.3.2 Měření impedanční charakteristiky článku

Jak bylo již výše nastíněno, pro určení vlastností elektrolytů vanadového redoxního článku byla použita analytická metoda elektrochemická impedanční spektroskopie. Byla použita její potenciostatická varianta. To znamená, že na potenciál nezatíženého obvodu bylo namodulováno střídavé napětí o velikosti 10 mV. Tato

hodnota napětí byla zvolena s ohledem na to, aby neovlivňovala měřený systém a jeho vlastnosti. Před započítím každého měření bylo po ponoření měřících elektrod 30 sekund vyčkáno na ustálení signálu a až teprve potom bylo spuštěno samotné měření. Frekvence střídavého napětí byla zvolena v rozsahu od 0,1 Hz do 1Mhz, posloupnost frekvencí byla zvolena od vysokých k nízkým a to s ohledem na již zmíněnou možnost omezené stability systému v čase. Byla použita single-sine technika, tj. frekvence byly vkládány postupně a jednotlivě. Odpadl tím pádem problém s následnou nutností použití Fourierovy transformace.

3.3.3 Stanovení náhradního elektrického obvodu a jeho parametrů

Na základě hodnot impedančních spekter, které byly naměřeny a následně exportovány z prostředí programu ModuLab ECS, byly v prostředí aplikace ZView (obr. 3.7) vykresleny grafy srovnávající různé stavy nabití pro kladnou resp. zápornou elektrodu a zároveň grafy srovnávající kladnou a zápornou elektrodu v konkrétním stavu nabití. Následně byl v aplikaci nalezen nejjednodušší možný model náhradního obvodu včetně parametrů elementů obsažených v tomto modelu, tak aby co nejpřesněji odpovídal kterémukoliv ze stavů nabití dané poloviny článku.

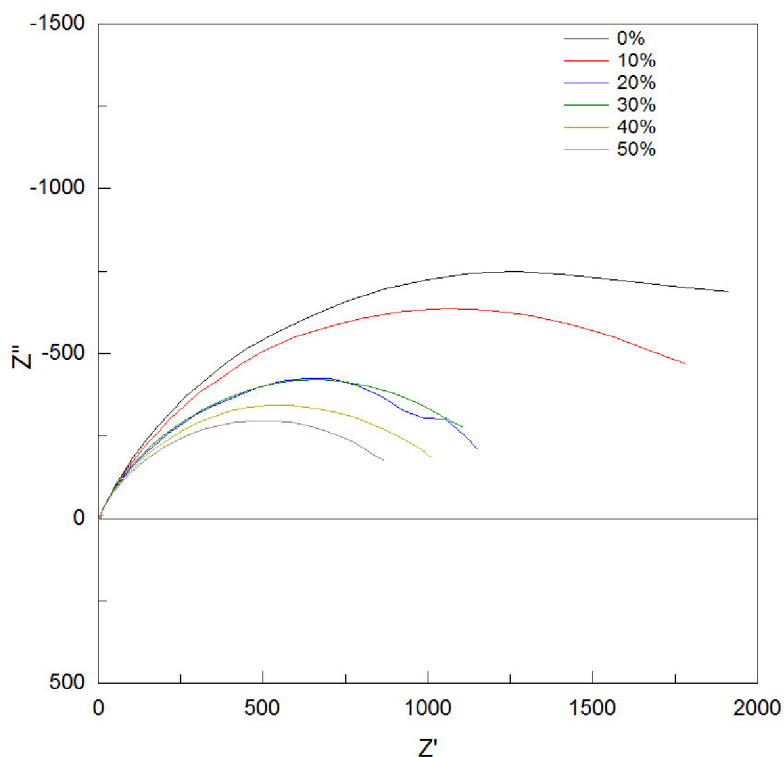


Obr. 3.7: Prostředí aplikace ZView

4 VÝSLEDKY

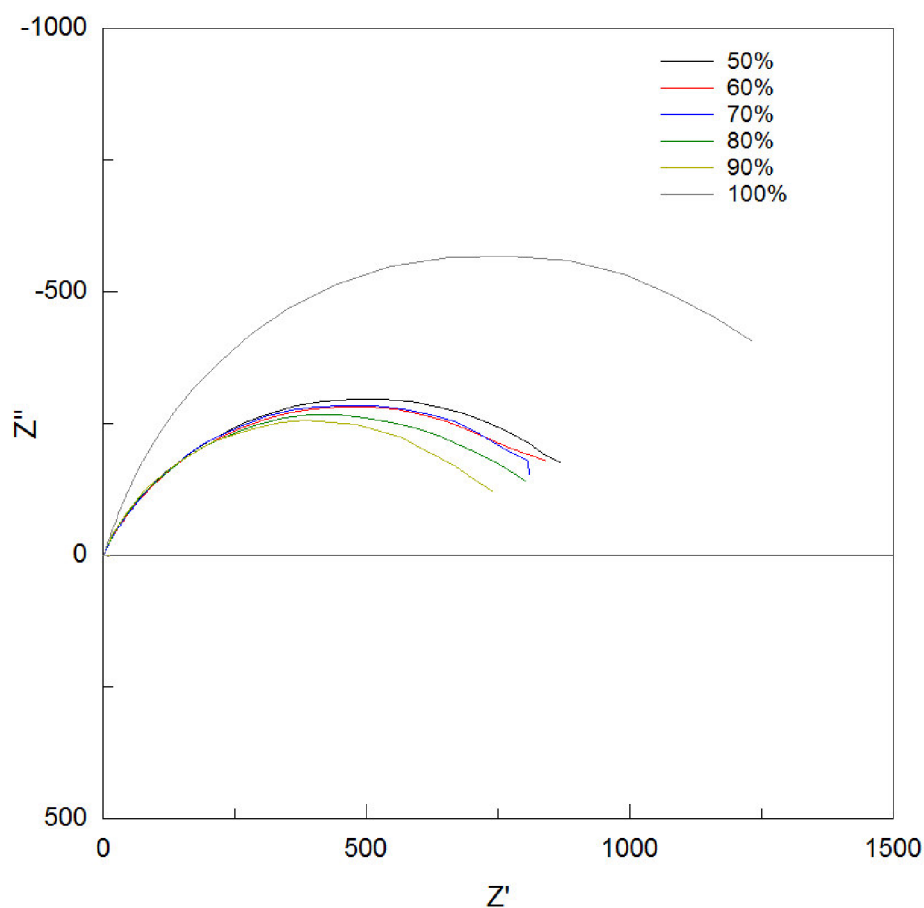
4.1 Naměřené impedanční charakteristiky

Jak bylo výše uvedeno impedanční charakteristiky byly měřeny v tříelektrodovém zapojení, v rozsahu frekvencí 0,1 Hz až 1MHz a v pořadí od nejvyšší po nejnižší frekvenci. Bylo především zkoumáno, jak se liší impedanční charakteristiky při různých stupních nabití vanadového redoxního článku. Pro daný stupeň nabití (stupeň nabití byl vždy měněn po 10%) byly vždy změřeny odezvy systému na střídavý signál o amplitudě 10mV namodulovaný na vlastní potenciál nezatíženého obvodu a to pokaždé zvlášť pro kladnou a následně zápornou část článku. Z naměřených veličin a vypočtených veličin byly následně sestaveny diagramy, které jsou nejvíce relevantní pro popis impedančních charakteristik – Nyquistův a Bodeho diagram.



Obr. 4.1: Nyquistův diagram pro kladnou elektrodu a hodnoty nabití 0-50%

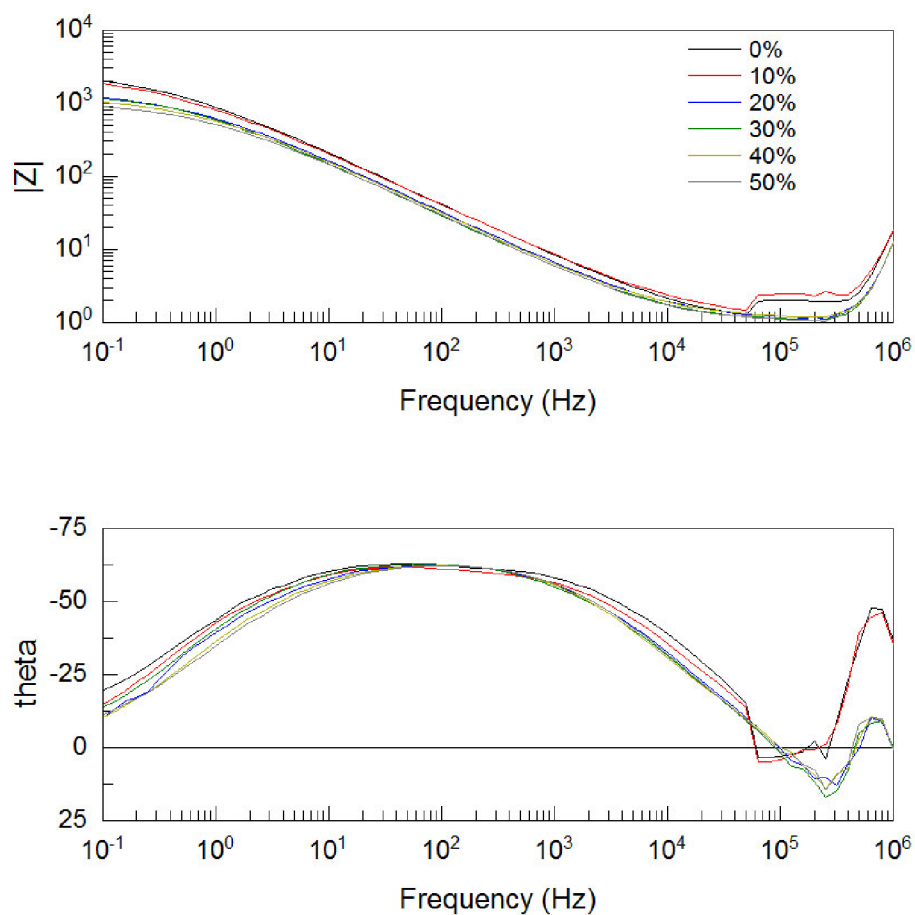
Nyquistův i Bodeho diagram byly pro lepší názornost a možnost srovnání charakteristik pro rozdílné stupně nabití vytvářeny vždy pro sadu šesti měření – konkrétně pro hodnoty 0-50% a následně pro hodnoty 50-100%.



Obr. 4.2 Nyquistův diagram pro kladnou el. a hodnoty nabití 50-100%

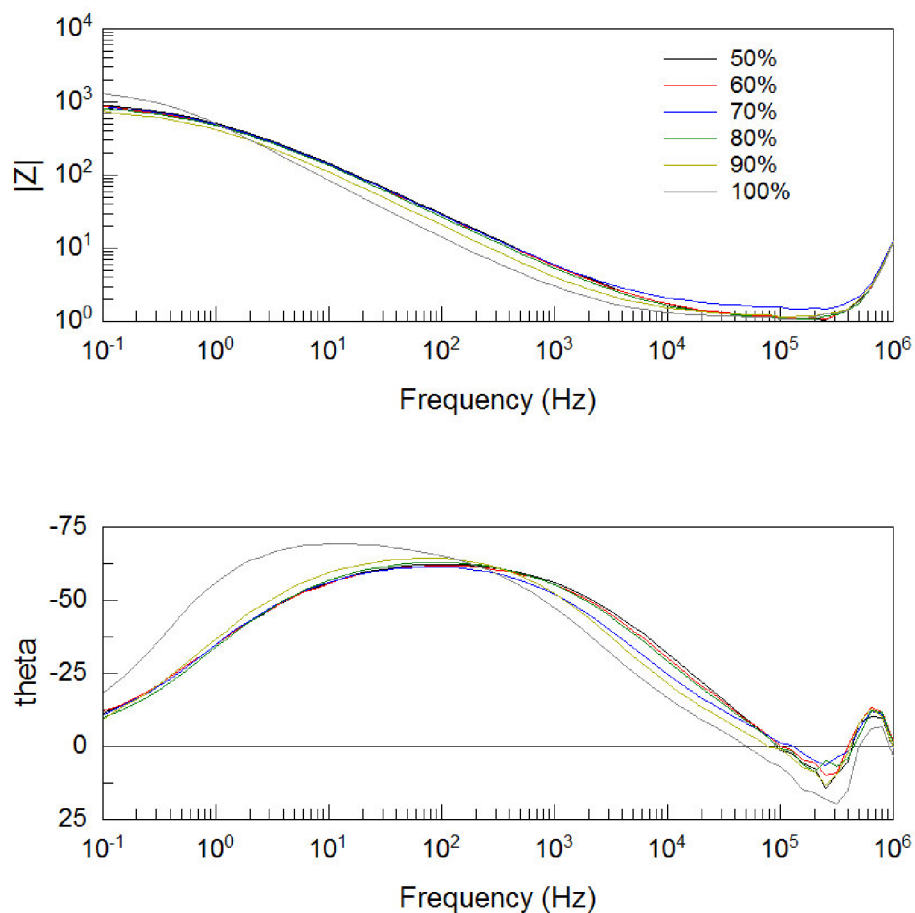
Na obrázcích 4.1 a 4.2, kde je znázorněna v Nyquistově diagramu závislost imaginární a reálné složky impedance pro kladnou elektrodu, je na první pohled zřejmé, že se všechny průběhy impedance značně liší od ideálního průběhu pro Randlesův obvod (obr. 2.1). Tento ideální průběh by měl obsahovat jak půlkruhovou část, tak i část s přímkou typickou pro difuzní iontů. Její nepřítomnost naznačuje, že pro kladnou část vanadového článku je zcela dominantní půlkruhová část zachycující

přenos náboje. Z průběhů je též zřetelné, že se reálná složka impedance s klesajícím nabitím článku zvyšuje od hodnot cca. 750Ω pro nabitý článek, po skoro 2000Ω u článku vybitého.



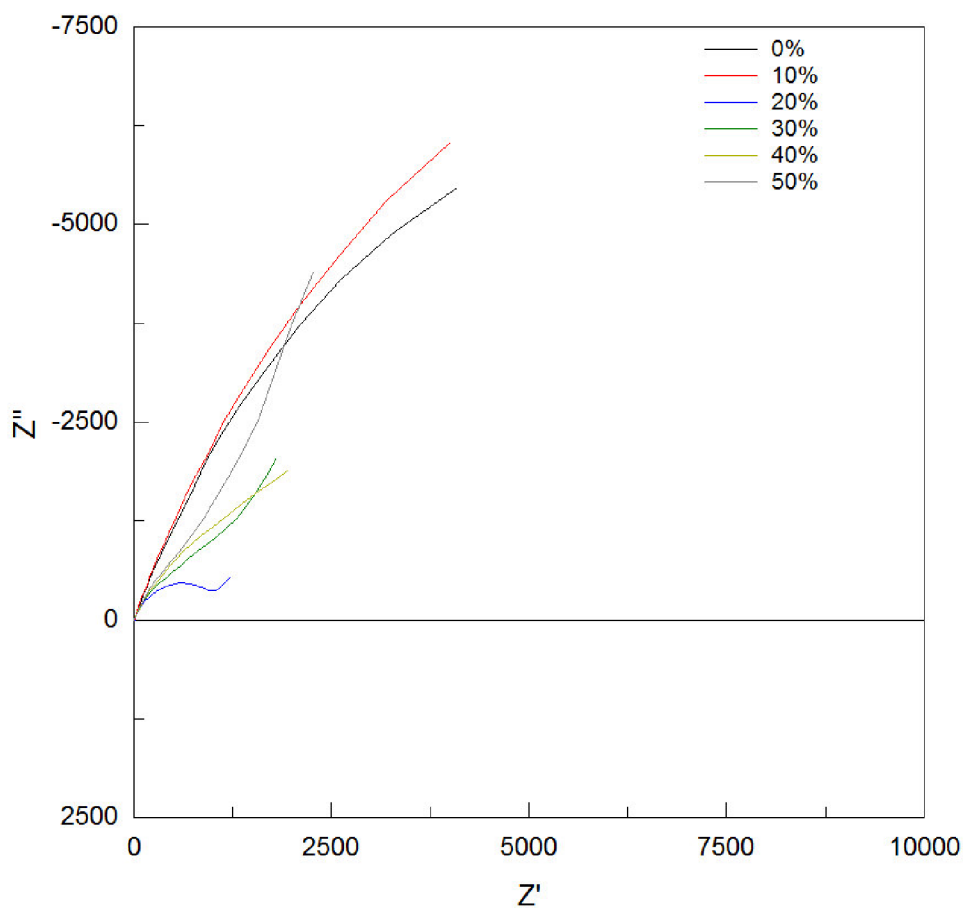
Obr. 4.3: Bodeho diagram pro kladnou elektrodu a hodnoty nabití 0-50%

Na obrázcích 4.2 a 4.3 jsou znázorněny Bodeho diagramy opět pro kladnou elektrodu a stupně nabití 0-100%. Z jejich průběhů je patrné, že pro všechny stupně nabití zůstávají téměř shodné jak průběhy absolutní hodnoty impedance v závislosti na frekvenci, tak i průběhy fázového posunu v závislosti na frekvenci. Samotný průběh absolutní hodnoty impedance se téměř shoduje s průběhem pro Randlesův obvod (obr. 2.2).



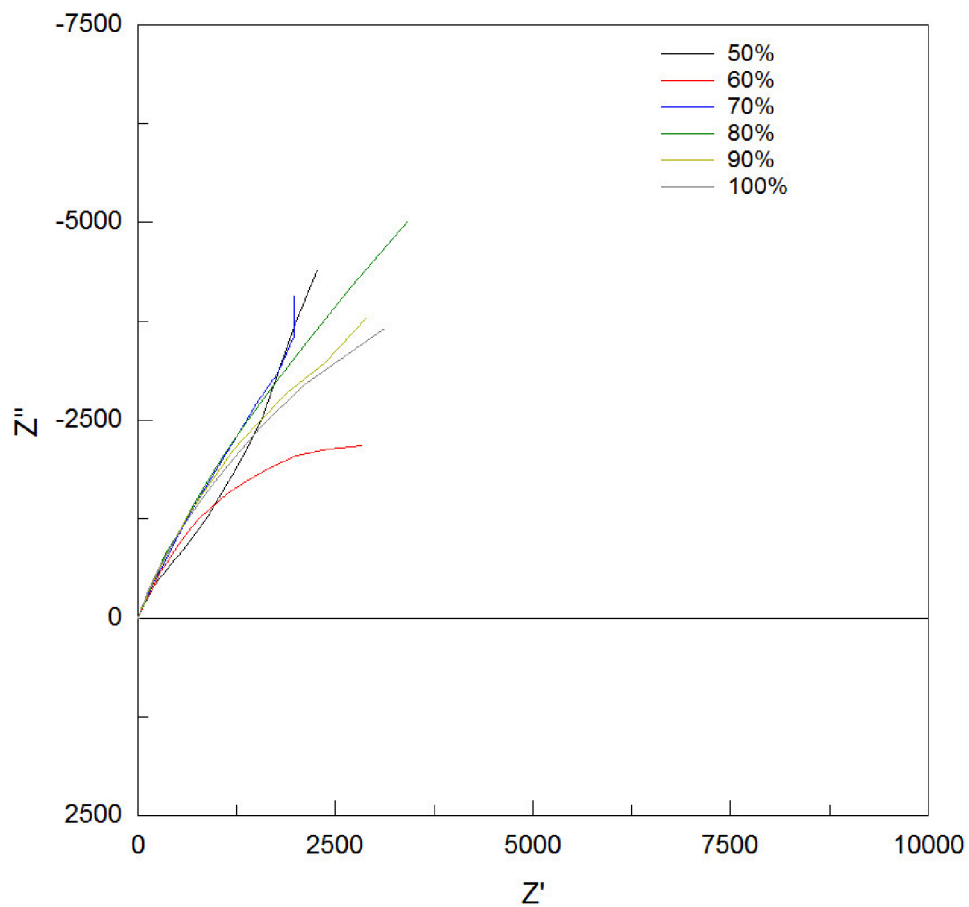
Obr. 4.4: Bodeho diagram pro kladnou elektrodu a hodnoty nabití 50-100%

V průběžích v obou Bodeho diagramech (obr. 4.2 a 4.3), zejména na frekvencích vyšších než 10^5 Hz je patrné určité nepravidelné rozvlnění průběhů. Protože byla měření prováděna od vysokých frekvencí k nižším, je pravděpodobné že za toto rozvlnění průběhu je zodpovědný fakt, že systém ve chvíli započetí měření ještě nebyl zcela ustálený a doba 30s, která byla pro ustálení zvolena, nebyla dostatečná.



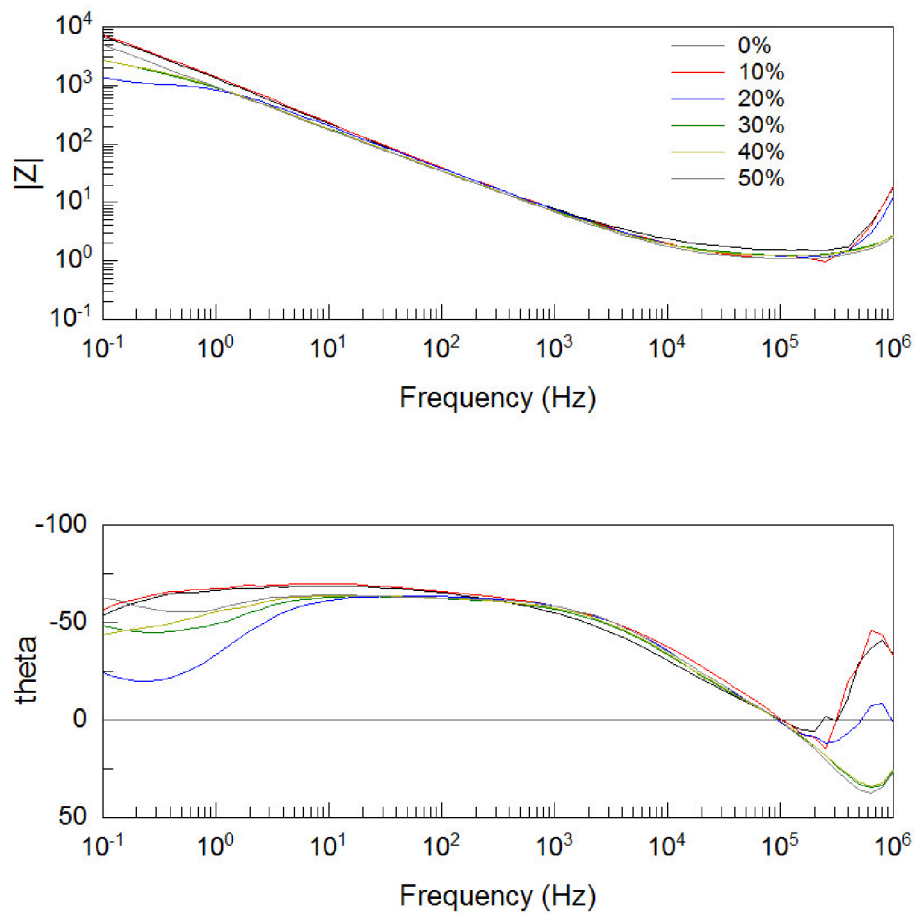
Obr. 4.5: Nyquistův diagram pro zápornou el. a hodnoty nabití 0-50%

Na obrázcích 4.5 a 4.6 jsou znázorněny Nyquistovy diagramy pro zápornou elektrodu. V diagramech se opět, tak jako u kladné části článku, značně odlišují průběhy od průběhu Randlesova obvodu. Průběhy však nejsou do té míry jednoznačné, aby bylo možné určit, jestli se jedná o zobrazení průběhu přenosu náboje (půlkruh) nebo o difuzní děje (přímka). Větší část průběhů však pravděpodobně zachycuje přímku typickou pro difuzní děje.



Obr. 4.6: Nyquistův diagram pro zápornou el. a hodnoty nabití 50-100%

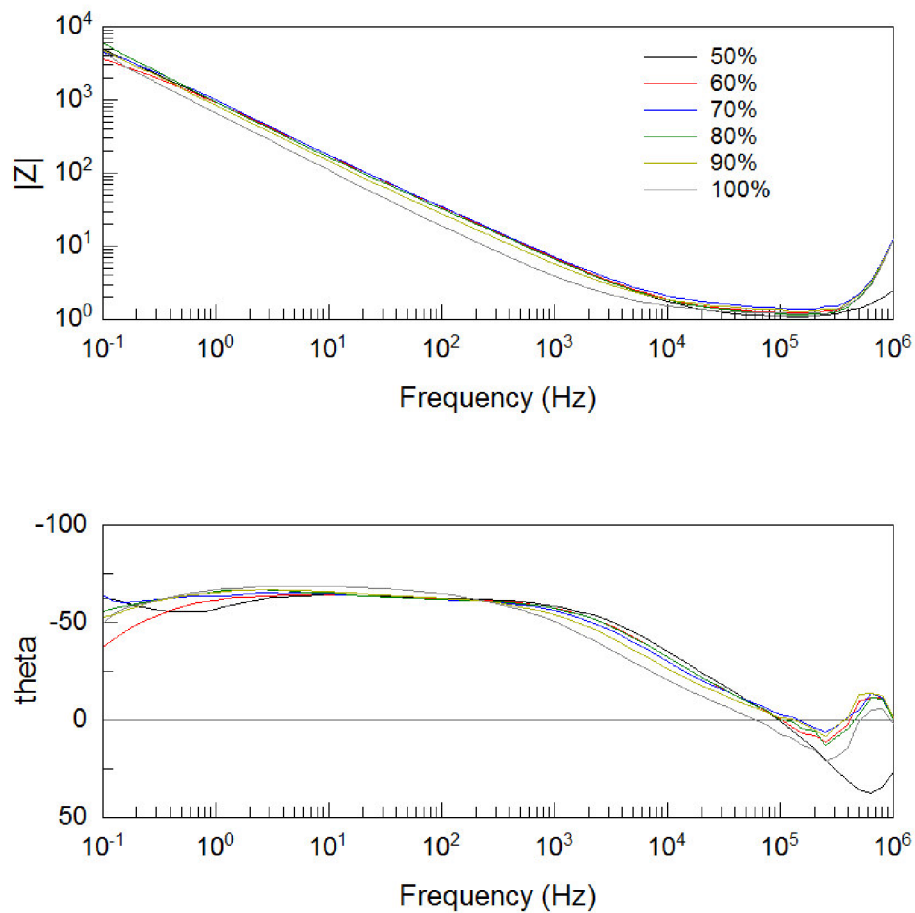
Z průběhů Nyquistova diagramu pro zápornou část článku lze trend změny velikosti impedance určit poměrně obtížně. Znázorněné hodnoty pro jednotlivé stupně nabití značně kolísají. Pokud by se změna reálné i imaginární složky impedance měla určit pouze z hraničních hodnot nabití, tj. 0 a 100%, obě složky impedance by měly rostoucí tendenci (impedance je podle diagramů zřetelně nejvyšší pro stupně nabití 0 a 10%).



Obr. 4.7: Bodeho diagram pro zápornou el. a hodnoty nabití 0-50%

Z Bodeho diagramů pro zápornou část (obrázky 4.7 a 4.8) se dají vyčíst obdobná fakta jako z diagramů na obr. 4.2 a 4.3 – absolutní hodnota impedance má pro všechny stupně nabití téměř stejný průběh, závislost fázového posunu na frekvenci se taktéž téměř nemění.

V diagramech je rovněž přítomné rozvlnění průběhů na vysokých frekvencích. Toto rozvlnění patrně způsobuje neustálený stav před započítáním měření, jak bylo popsáno výše.



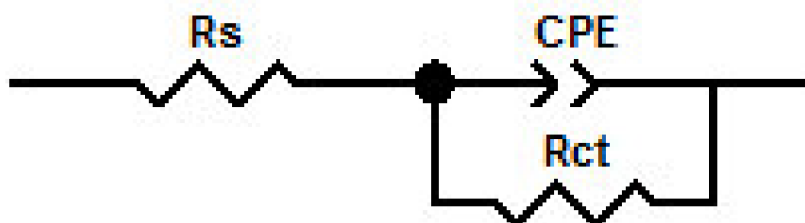
Obr. 4.8: Bodeho diagram pro zápornou el. a hodnoty nabití 50-100%

4.2 Stanovení náhradního elektrického obvodu

Jak bylo popsáno výše, hlavní požadavky na náhradní elektrický obvod jsou co největší jednoduchost a s tím související co nejmenší počet obsažených prvků. Dalším zásadním požadavkem na náhradní obvod je jeho shodnost pro všechny stavy nabití. Tento požadavek byl předem stanoven z důvodu porovnatelnosti a sledování změn jednotlivých parametrů všech prvků náhradního obvodu.

Právě s ohledem na požadavek co největší jednoduchosti náhradního obvodu byl zvolen obvod znázorněný na obrázku 4.9. Tento náhradní obvod vychází ze schématu

pro Randlesovu celu, je však ještě zjednodušen vypuštěním prvku Warburgovy impedance. Oproti standardnímu Randlesovu obvodu je dále použit prvek CPE.



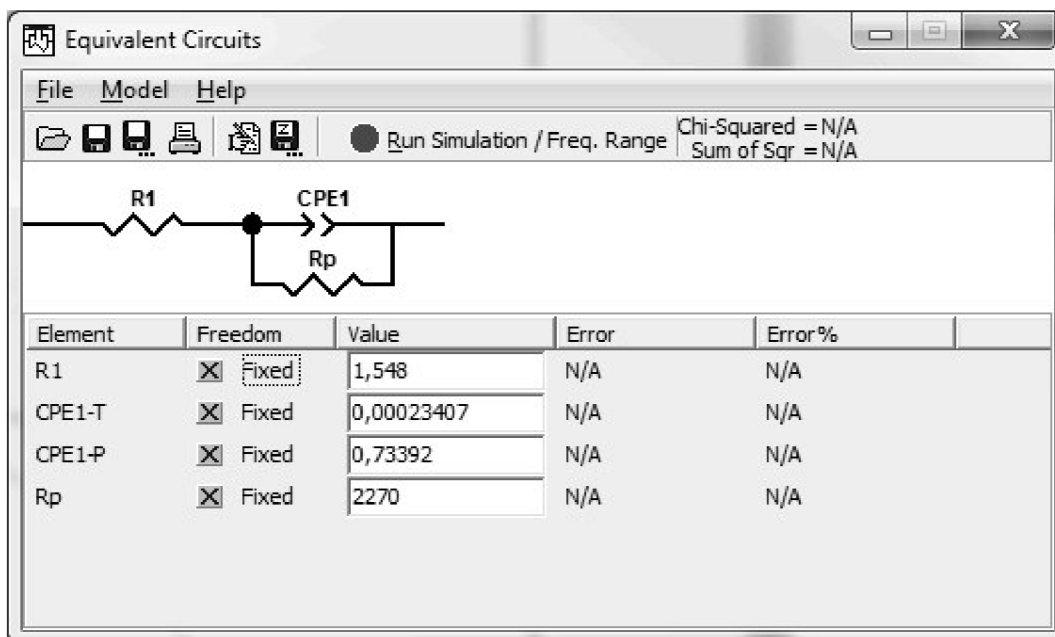
Obr. 4.9: Zvolené schéma náhradního elektrického obvodu

Konstantní fázový posuv CPE je často v náhradním obvodu používán jako náhrada za kondenzátor, tak aby kompenzoval nehomogenitu měřeného systému. Pokud je parametr Y_0 roven 1, jde v podstatě o kondenzátor. Když například hrubý nebo porézní povrch vytváří dvojvrstvu a s ní i její kapacitu, pak je parametr Y_0 většinou v rozmezí 0,9 až 1. Samotný kondenzátor je vlastně typ konstantního fázového posunu – takový, kde je fázový posun roven 90° .

Navzdory k odlišným naměřeným impedančním charakteristikám pro kladnou a zápornou polovinu redoxního vanadového článku byl použit pouze jeden náhradní obvod. Jak bylo ověřeno (v kap. 4.2.2) parametry použitých prvků lze zvolit tak, aby odchylky modelovaných průběhů od naměřených průběhů byly zcela minimální.

4.2.1 Parametry náhradního elektrického obvodu

Po vytvoření modelu obvodu bylo možné zvolit a ověřit parametry jednotlivých prvků. Aplikace ZView umožňuje k namodelovanému obvodu zadat parametry (obr. 4.10) a následně simulací porovnat impedanční charakteristiky s naměřenými průběhy. Právě možnost simulace a okamžitého porovnání umožnila poměrně přesně určit parametry prvků zvoleného náhradního obvodu.



Obr. 4.10: Model elektrického obvodu v aplikaci ZView

Výsledné hodnoty, jejichž simulace nejlépe odpovídaly naměřeným průběhům, jsou uvedeny v tabulce 4.1 (pro kladnou polovinu článku) a v tabulce 4.2 (pro zápornou polovinu článku).

Tab. 4.1: Parametry náhradního obvodu pro kladnou elektrodu při různých stupních nabití

stupeň nabití [%]	Rs [Ω]	Y_0 [Ω^{-1}]	n	Rct [Ω]
0	1,548	0,00022232	0,73392	2270
10	1,875	0,00023407	0,72853	1979
20	1,163	0,00028587	0,72815	1276
30	1,099	0,00031303	0,73194	1287
40	1,186	0,00029179	0,73025	1085
50	1,057	0,00031440	0,72964	938
60	1,092	0,00033662	0,72587	903
70	1,500	0,00033176	0,72675	906
80	1,080	0,00032761	0,73781	847
90	1,189	0,00037454	0,75839	770
100	1,166	0,00041347	0,79712	1612

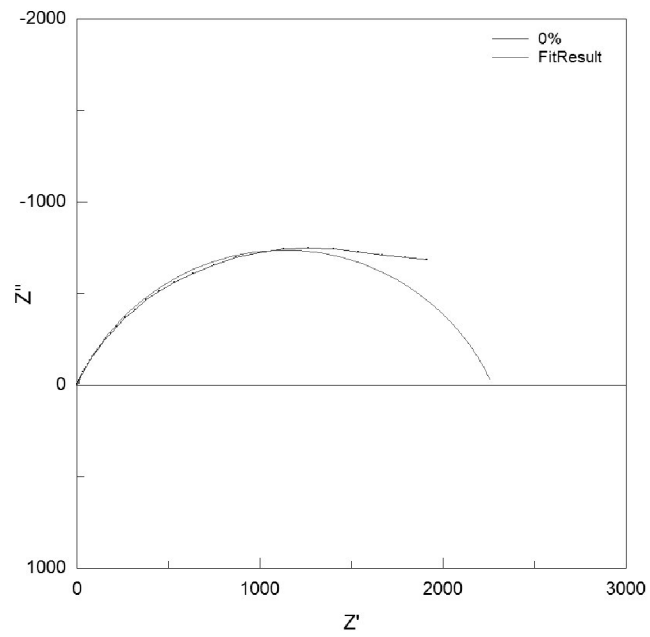
Tab. 4.2: Parametry náhradního obvodu pro zápornou elektrodu při různých stupních nabití

stupeň nabití [%]	R_s [Ω]	Y_0 [Ω^{-1}]	n	R_{ct} [Ω]
0	-2,690	0,00054268	0,69362	337970
10	-2,805	0,00047438	0,70420	64961
20	3,127	0,00020178	0,79427	1072
30	1,512	0,00027167	0,73769	4087
40	1,475	0,00026738	0,74033	4455
50	1,353	0,00027368	0,74303	17758
60	3,155	0,00029522	0,76133	5018
70	3,299	0,00029355	0,75655	16297
80	3,133	0,00029154	0,77090	18318
90	3,160	0,00032152	0,77972	11018
100	2,878	0,00038215	0,81651	8277

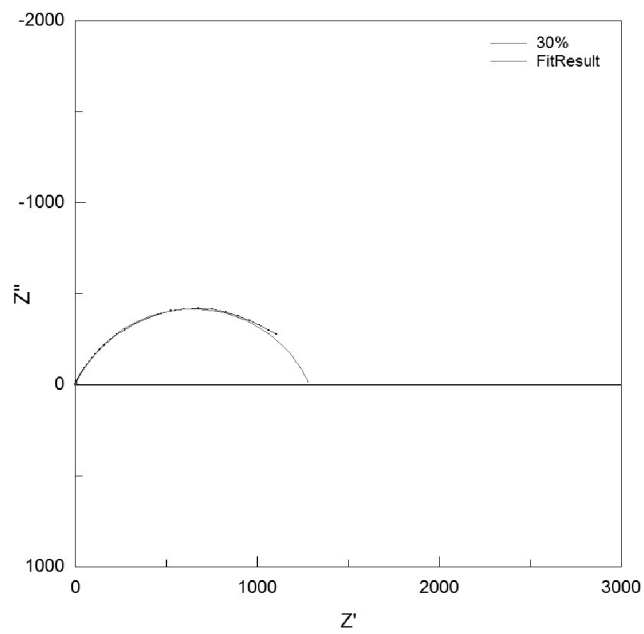
4.2.2 Srovnání průběhů náhradního elektrického obvodu s naměřenými impedančními charakteristikami

Na základě stanovených a namodelovaných dat byly vykresleny průběhy pro srovnání s naměřenými daty.

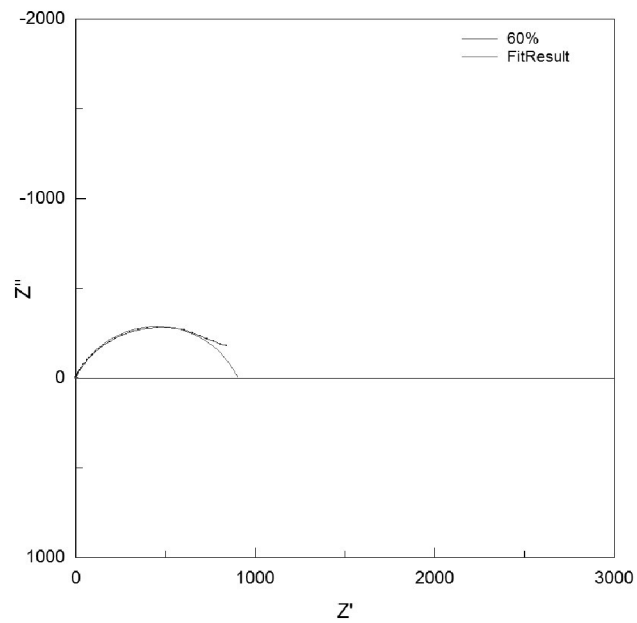
Pro kladnou část článku se v náhradním obvodu podařilo najít takové parametry, které po znázornění jak v Nyquistově (obr. 4.11 až 4.14) tak i v Bodeho diagramu (4.15 až 4.18), velmi přesně kopírují průběhy naměřených charakteristik. Hlavní vlastnost impedanční charakteristiky, tedy klesající reálnou část impedance s rostoucím nabitím článku, se v modelech podařilo poměrně přesně simulovat. V Bodeho diagramu jsou největší rozdíly patrné ve vysokých frekvencích. Tyto rozdíly jsou způsobeny již zmíněným neustáleným stavem měřeného systému při začátku měření. V Nyquistově diagramu se největší odchylky simulovaného obvodu od naměřených dat projevují v nízkých frekvencích.



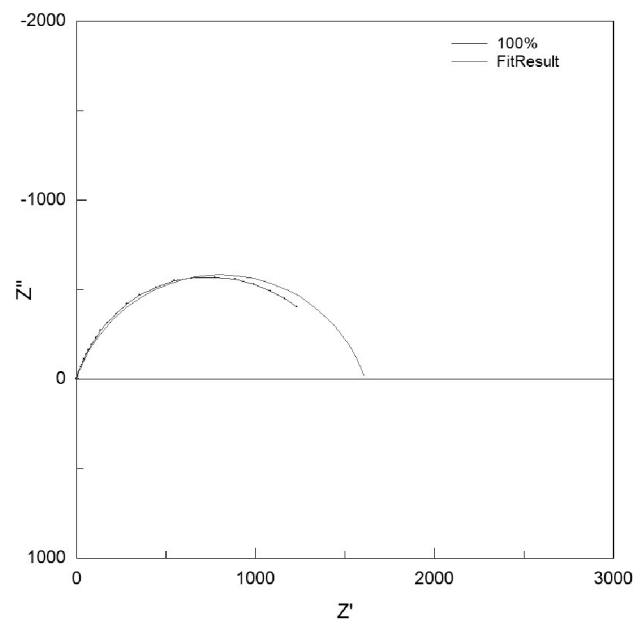
Obr. 4.11: Porovnání simulace s měřením (Nyquistův diag., kladná el., nabito 0%)



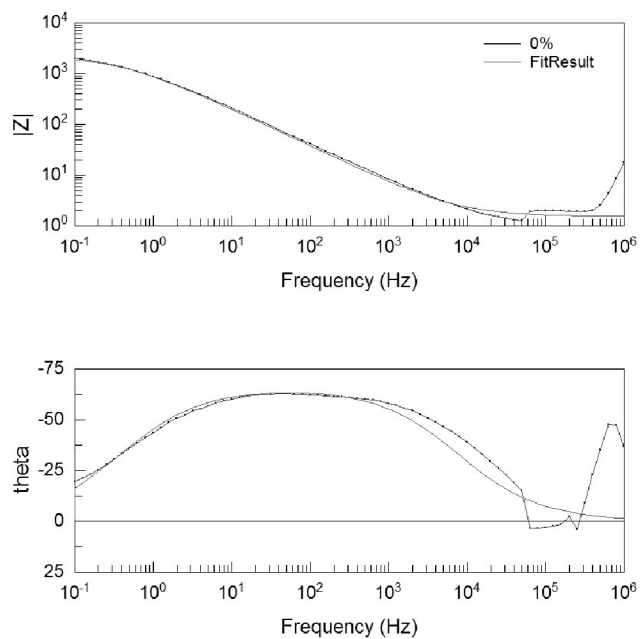
Obr. 4.12: Porovnání simulace s měřením (Nyquistův diag., kladná el., nabito 30%)



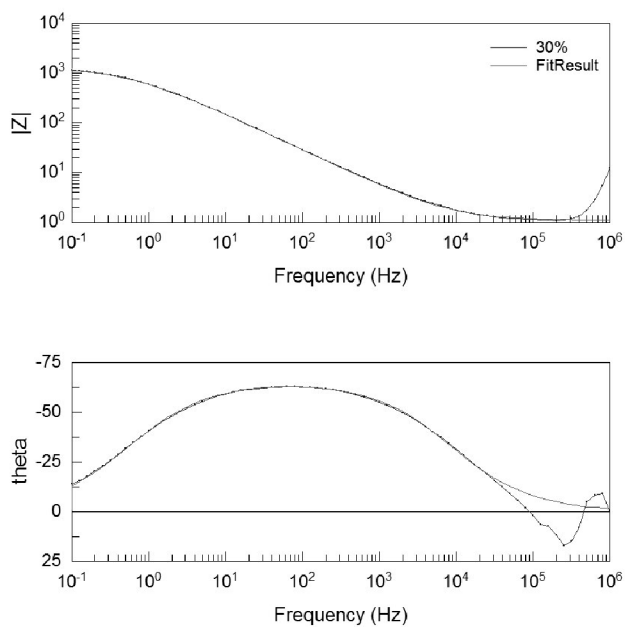
Obr. 4.13: Porovnání simulace s měřením (Nyquistův diag., kladná el., nabitá 60%)



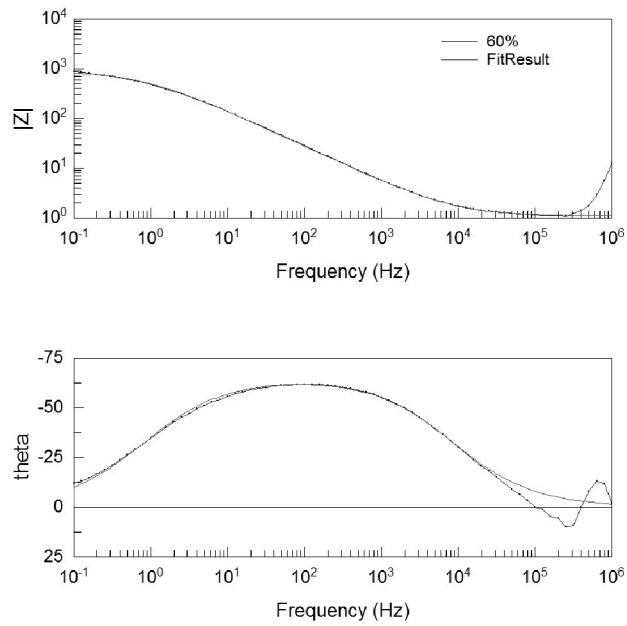
Obr. 4.14: Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., kladná el., nabitá 100%)



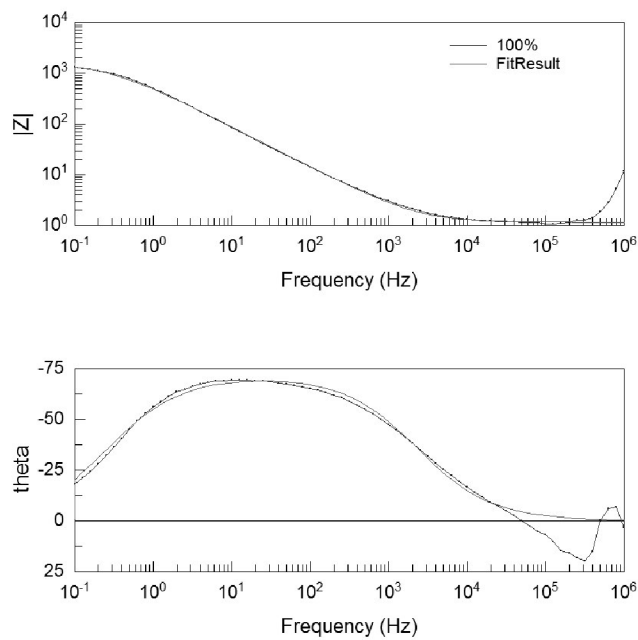
Obr. 4.15: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabito 0%)



Obr. 4.16: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabito 30%)

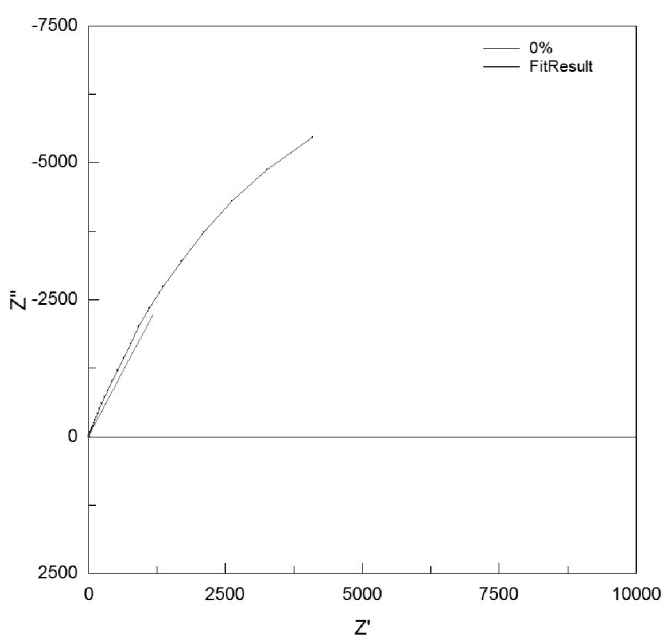


Obr. 4.17: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabito 60%)

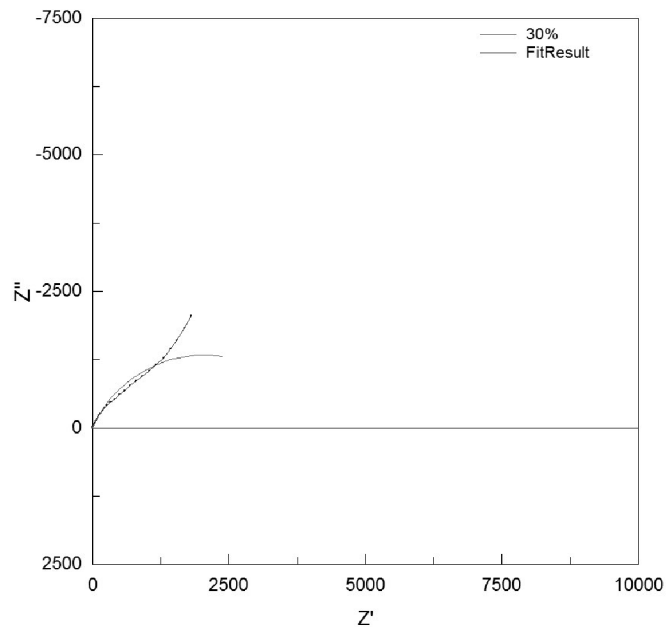


Obr. 4.18: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., kladná el., nabito 100%)

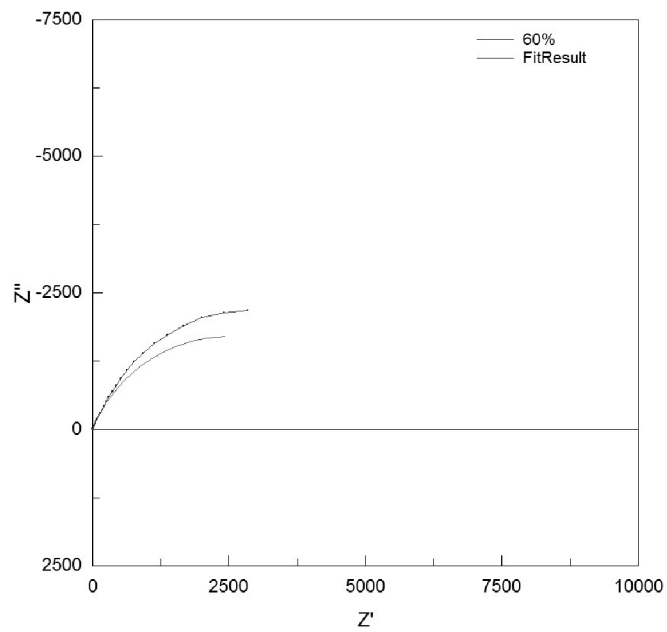
U záporné části článku byla situace s modelováním parametrů průběhů náhradního obvodu komplikovanější. Simulace neodpovídaly naměřeným datům v takové míře jako u kladné poloviny článku a zejména v nízkých frekvencích jsou rozdíly simulace a měřených dat značné. Tento stav dokumentují jak Nyquistovy diagramy (obr. 4.19 až 4.22) tak i Bodeho diagramy (4.23 až 4.26). Tento fakt vychází ze situace, kdy bylo pro zápornou polovinu článku obtížné určit, jestli průběhy zachycují děje související s přenosem náboje nebo difuzní děje.



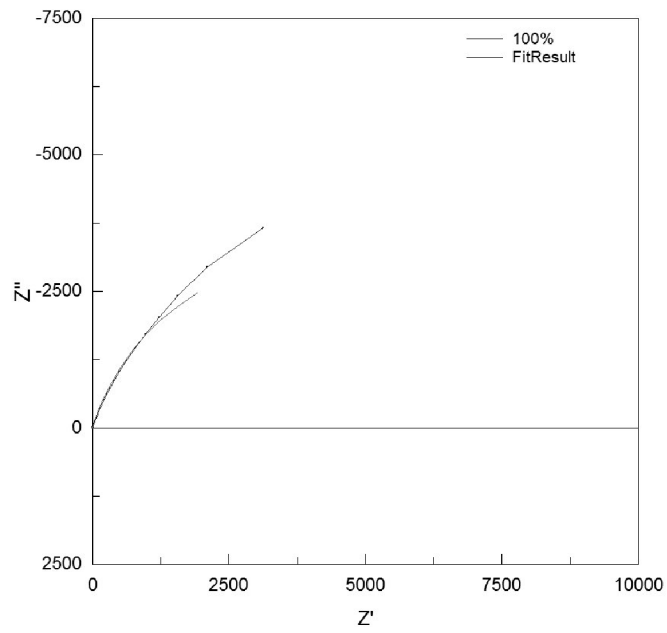
Obr. 4.19: Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabitá 0%)



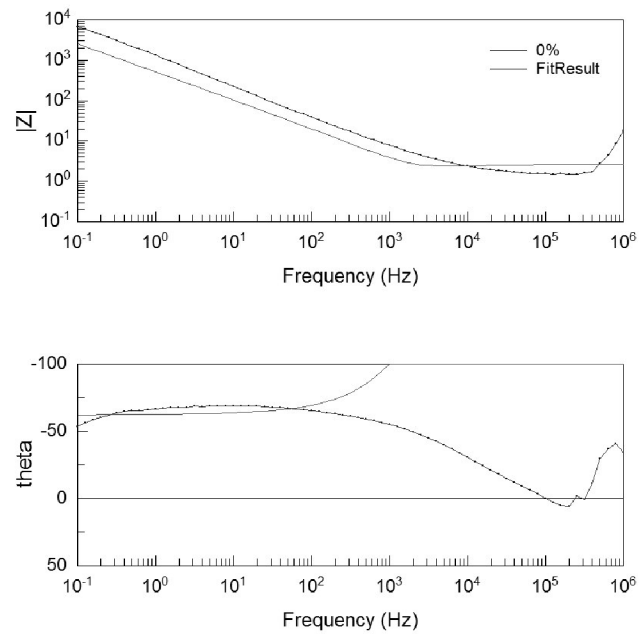
Obr. 4.20: Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabitá 30%)



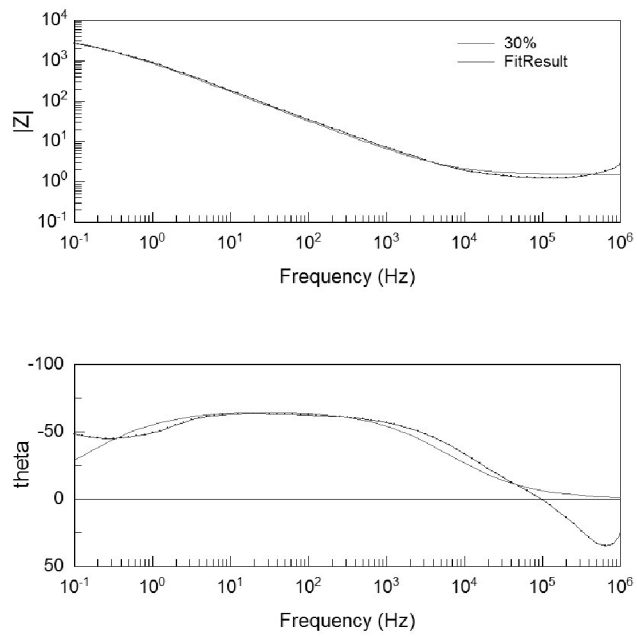
Obr. 4.21: Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabitá 60%)



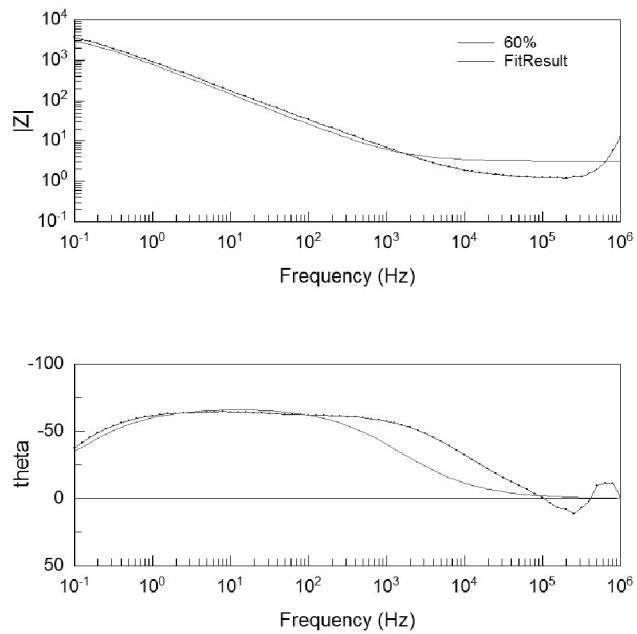
Obr. 4.22: Porovnání simulace s měřením (Nyq. diag., záporná el., nabitó 100%)



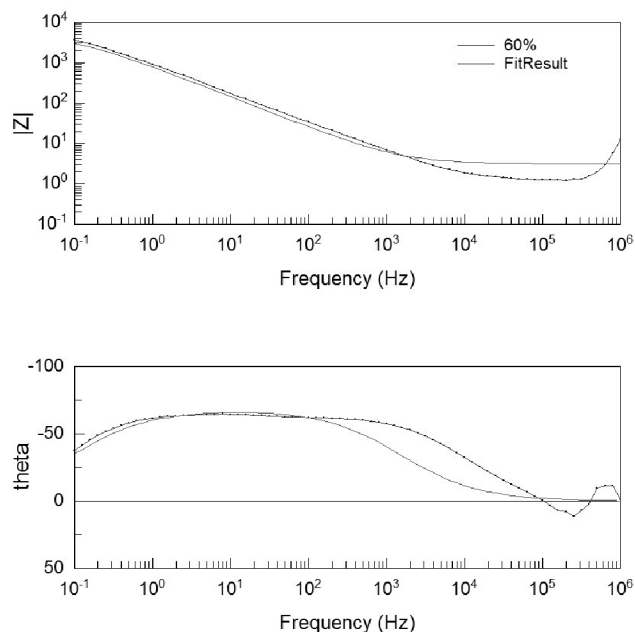
Obr. 4.23: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabitó 0%)



Obr. 4.24: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabito 30%)



Obr. 4.25: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabito 60%)



Obr. 4.26: Porovnání simulace s měřením (Bodeho diag., záporná el., nabití 100%)

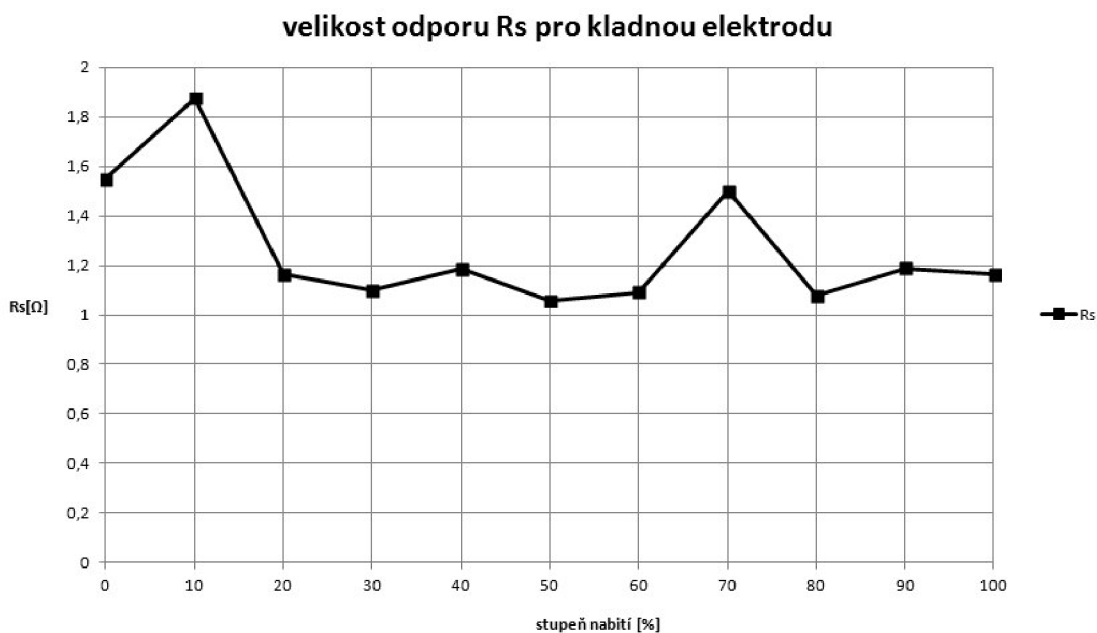
Celkově lze prohlásit, že parametry zvoleného náhradního obvodu poměrně věrně zachycují průběhy naměřených impedančních charakteristik. Rozdíly a odchylky zobrazené ve výše uvedených digramech s velkou pravděpodobností nejsou chyby ve stanovení parametrů náhradního obvodu, ale spíše dokumentují to, že měření samotné nebylo zcela přesné. Nepřesnost měření dokazuje už zmíněný výsledek měření charakteristiky záporné části článku.

4.2.3 Srovnání parametrů NO pro různé stupně nabití

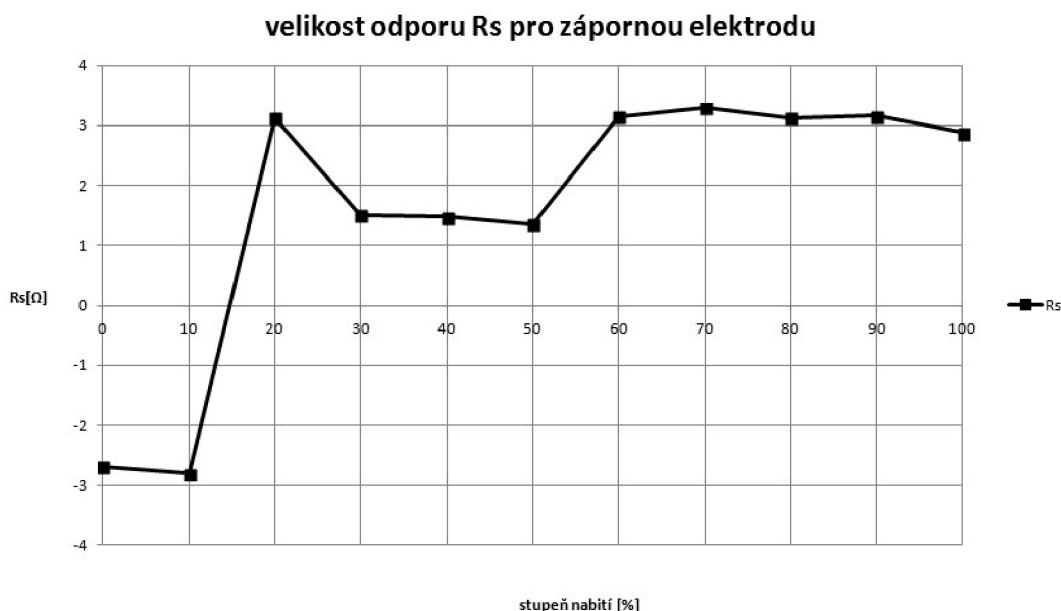
Z parametrů náhradního obvodu uvedených v tabulkách 4.1 a 4.2 (pro kladnou a zápornou část) byly následně vytvořeny grafy pro snadnější srovnání vývoje parametrů v závislosti na stupni nabití článku. Ze všech grafů jsou patrné vývoje hodnot parametrů obvodu z nichž lze odvodit vývoj vlastností elektrolytu v závislosti na stupni nabití.

Velikost odporu R_s , který v Randlesově cele i ve zvoleném náhradním obvodu reprezentuje odpor roztoku, se pro kladnou část článku téměř nemění (resp. mění se pouze v rozsahu zhruba 1Ω ; obr. 4.27). Pro zápornou část (obr. 4.28) je sice rozsah

hodnot odporu R_s větší (-3 až 3Ω), stále ale nejde o velký rozptyl a dá se prohlásit že se hodnoty nemění. Zajímavé je, že hodnoty odporu pro stupně nabití 0 a 10% dosahují záporných hodnot. To sice nemá oporu v reálné fyzikální součástce (rezistor se zápornou hodnotou odporu neexistuje), ale pro účely matematického stanovení parametrů náhradního obvodu to není problém.



Obr. 4.27: Velikost odporu R_s kladné části pro různé stupně nabití



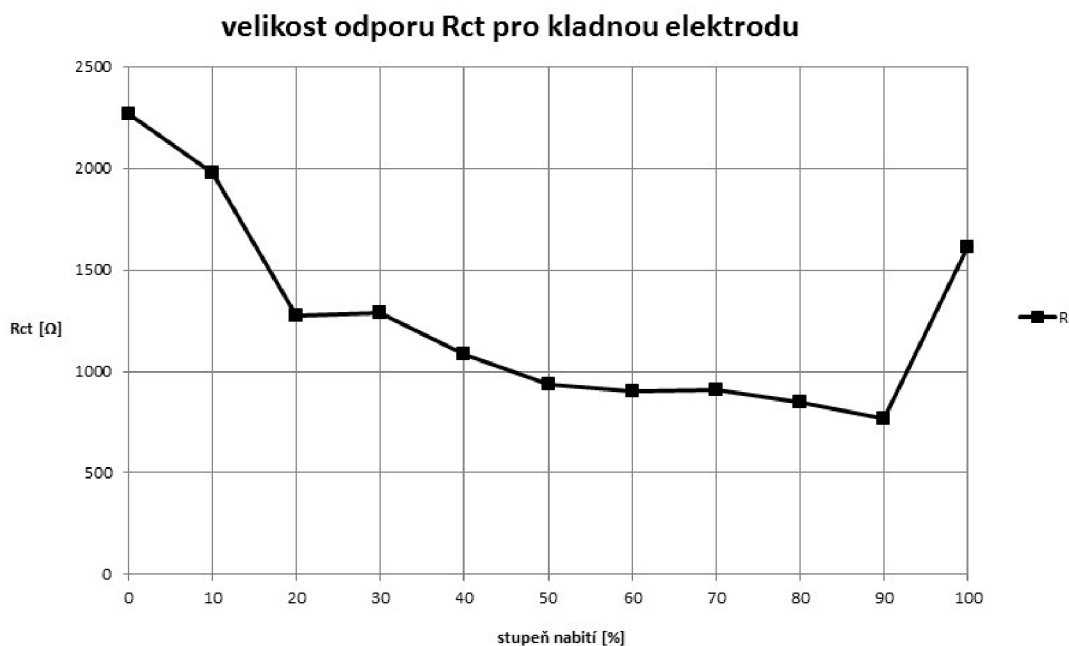
Obr. 4.28: Velikost odporu R_s záporné části pro různé stupně nabití

S přihlédnutím k tomu co odpor R_s graficky v Nyquistově diagramu reprezentuje

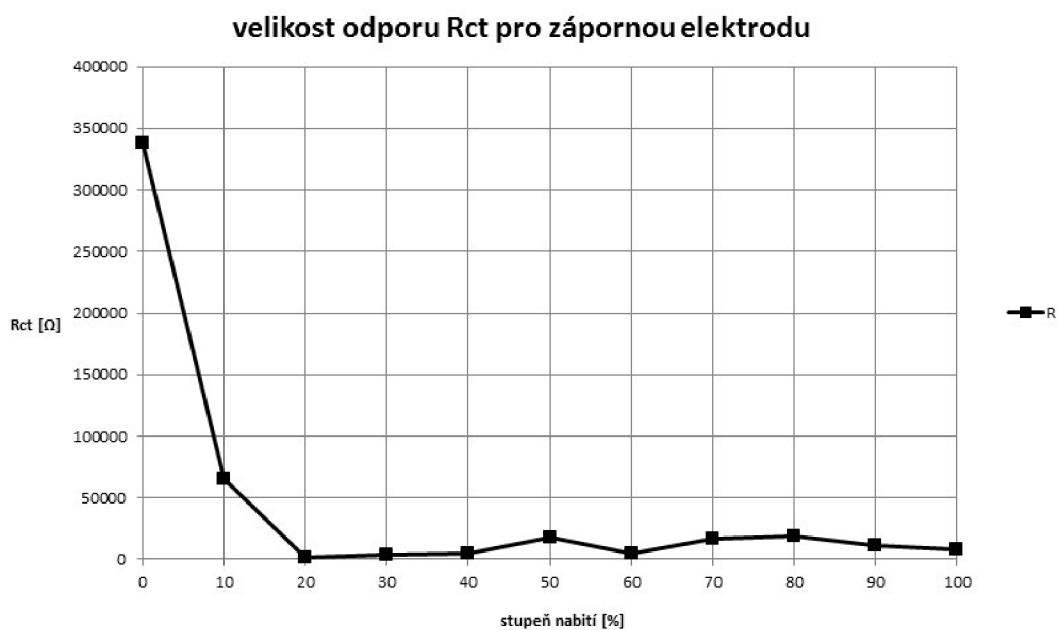
(posun půlkruhu po ose x), se tento průběh hodnot dal předpokládat.

Na rozdíl od hodnot odporu R_s se hodnoty odporu R_{ct} , který v náhradním obvodu zastupuje odpor k přenosu náboje, značně liší podle příslušné části článku. V obou částech má odpor s rostoucím nabitím klesající charakter, rozdílné jsou ale hodnoty. V kladné části článku (obr. 4.29) hodnoty klesají od cca. 2200 do zhruba 750Ω a odpor zůstává alespoň řádově stejný, v záporné části (obr. 4.30) dosahuje odpor při úplném vybití hodnot téměř $350k\Omega$. S postupně rostoucí hodnotou nabití odpor klesá až k hodnotám okolo $10k\Omega$. Tento průběh se opět alespoň částečně dal předpokládat. R_{ct} totiž graficky v Nyquistově diagramu pro náhradní i Randlesův obvod reprezentuje poloměr půlkruhu.

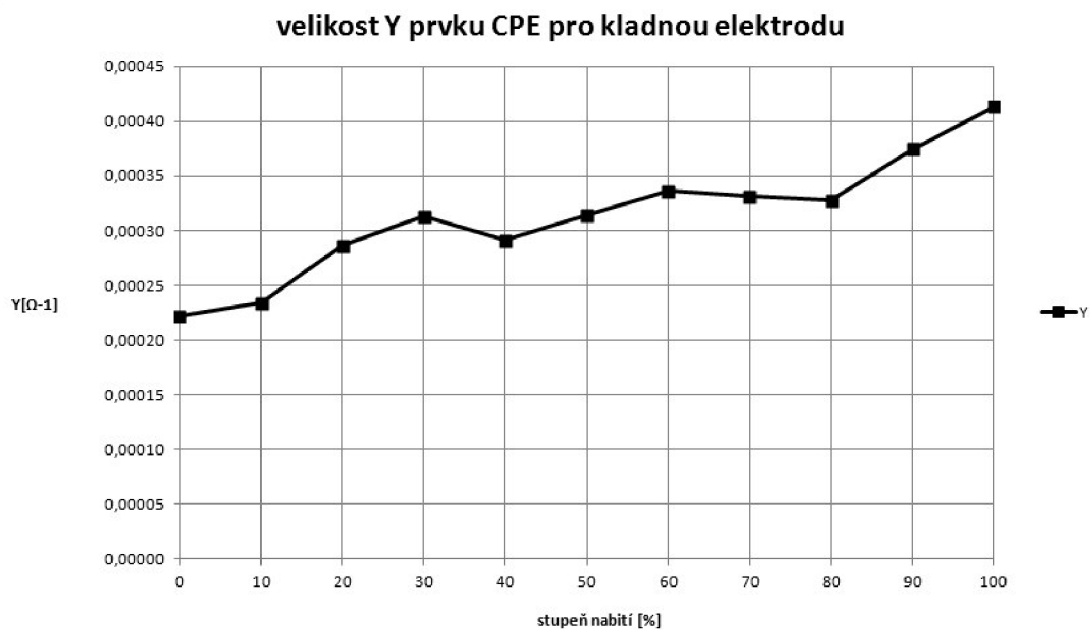
Velikost admitance pro obě části redoxního článku (obr. 4.31 a 4.32) má s rostoucí hodnotou nabití velice mírně rostoucí charakter, stejně jako parametr n (obr. 4.33 a 4.34) obvodového prvku CPE. Zcela minimální nebo dokonce žádné změny parametrů CPE byly předpokládány již před započítáním určování parametrů náhradního obvodu. CPE (konstantní fázový posun) jak je z názvu patrné je konstantní.



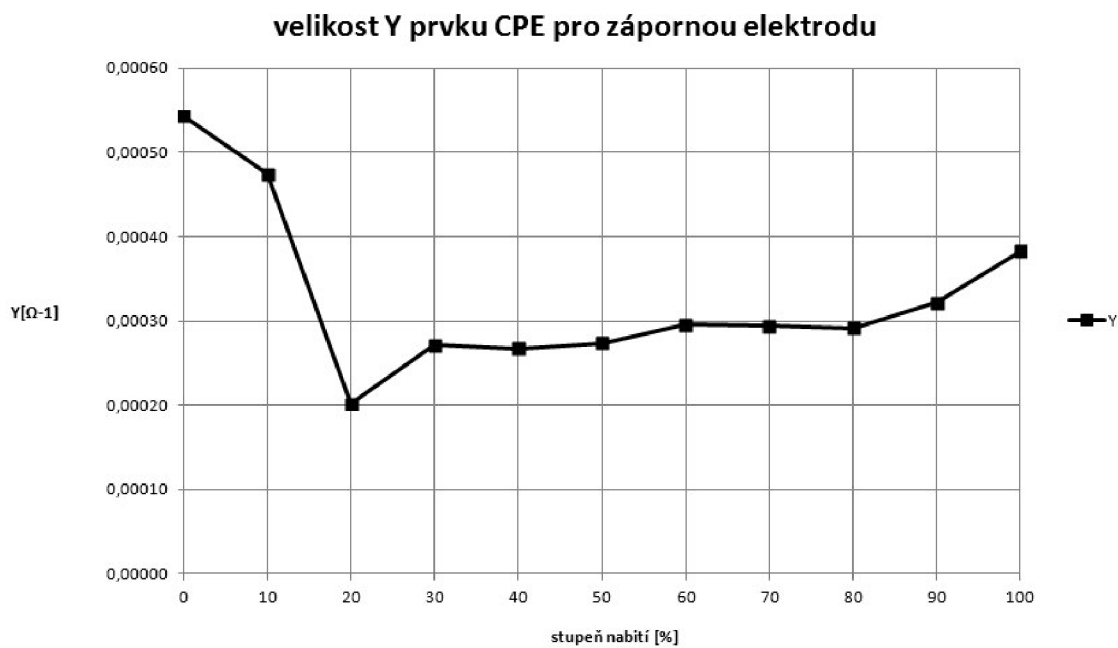
Obr. 4.29: Velikost odporu R_{ct} kladné části pro různé stupně nabití



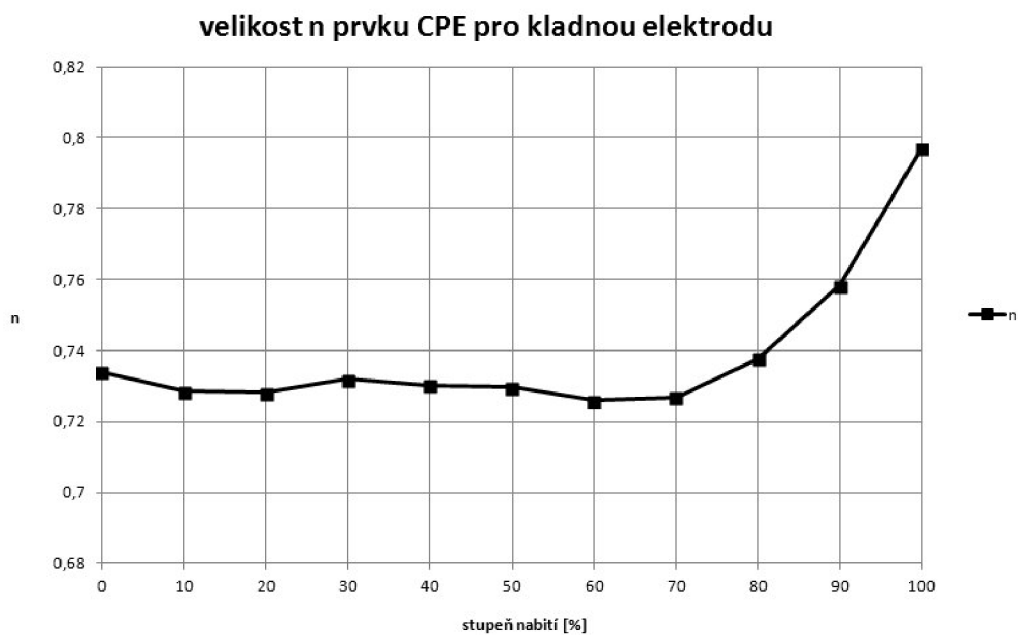
Obr. 4.30: Velikost odporu R_{ct} záporné části pro různé stupně nabití



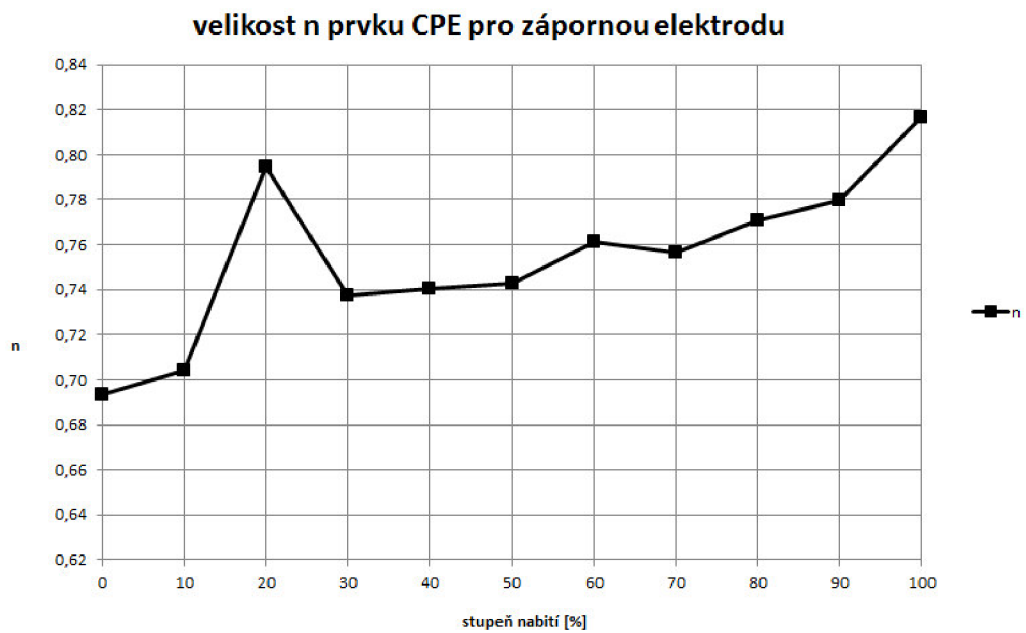
Obr. 4.31: Velikost admittance Y kladné části pro různé stupně nabití



Obr. 4.32: Velikost admittance Y záporné části pro různé stupně nabití



Obr. 4.33: Velikost parametru n kladné části pro různé stupně nabití



Obr. 4.34: Velikost parametru n záporné části pro různé stupně nabití

5 ZÁVĚR

V této diplomové práci byly zkoumány vlastnosti, zejména potom impedanční charakteristiky, vanadových redoxních článků. Tento elektrochemický zdroj energie se jeví jako perspektivní prostředek pro uchování přebytečné energie a vyrovnávání výkyvů dodávek v elektrické síti. Protože jde o poměrně nový zdroj energie, není zdaleka tak dobře prozkoumán a popsán jak by si zasluhoval. Tato práce má být přínosem v tomto popisu.

V rámci této diplomové práce byl z chemikálií připraven elektrolyt pro vanadový článek, který byl následně i sestrojen. Vypočtené vlastnosti namíchaného elektrolytu nebyly žádným způsobem dále ověřovány, což mohlo následně způsobit problémy s přesností výsledků měření. Rovněž byla měřena pouze jedna koncentrace elektrolytu, ke kompletnímu popisu fungování vanadového článku by bylo vhodné se v budoucnu soustředit i na ověření vlivu koncentrací na impedanční vlastnosti.

Vanadový článek byl před měřením vždy nabit nebo vybit na požadovanou úroveň. A právě zde tkví další možné úskalí a potenciální ovlivnění výsledků měření. Míra nebo lépe hodnota nabití článku nebyla bohužel ověřována. Pro průkaznost a ověřitelnost měření by tedy bylo nesporným přínosem, kdyby stupně nabití redoxního článku byly ověřovány nějakou vhodnou metodou. Díky vlastnostem elektrolytu z vanadových solí by to mohla například být optická spektroskopie.

Měření samotné probíhalo potenciostatickou metodou v třielektrodevém zapojení. Jak bylo během měření ověřeno, opakovatelnost měření impedančních charakteristik je na skvělé úrovni. Pokud byl článek na dané úrovni nabití změřen dvakrát po sobě, u výsledných dat docházelo k téměř stoprocentní shodě. Zjímavou možností pro budoucí měření by mohlo být použití galvanostatické metody. Pro měření totiž byly použity platinové elektrody, které podle některých zdrojů ochotně reagují na přítomnost redoxních systémů. Tento jev by mělo eliminovat použití zmíněné galvanostatické techniky.

Výsledky měření byly následně zpracovány a impedanční charakteristiky popsány pomocí vhodného náhradního elektrického obvodu a jeho parametrů. Pro obě poloviny vanadového článku, zápornou i kladnou, i jednotlivé konkrétní stavy nabití by bylo

vždy možné nalézt náhradní elektrický obvod, který by lépe popisoval vlastnosti v daný moment. Cílem však bylo nalézt obvod co nejjednodušší a hlavně použitelný ve stejné konfiguraci pro všechny stavy nabití. Právě takový obvod následně dovolil srovnání parametrů obvodu a tím pádem i impedančních charakteristik v různých stavech nabití. Toto srovnání by mělo sloužit jako podnět k další práci a hlavně vývoji v oblasti vanadových redoxních baterií.

LITERATURA

- [1] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie - II. díl. 2.* české vydání, dotisk. Praha: SNTL 1972, s. 117-132
- [2] BARTHELMY, David. Mineral Species containing Vanadium. Mineralogy Database [online]. 2010
- [3] RAHMAN, F.; SKYLLAS-KAZACOS, M., *Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies. Journal of Power Sources*, 2009. 189(2): p. 1212–1219.
- [4] SKYLLAS-KAZACOS, M., *SECONDARY BATTERIES - FLOW SYSTEMS Vanadium Redox-Flow Batteries*, in Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. x00Fc and G. rgen. Amsterdam, Elsevier: 444–453.
- [5] TATARKOVIČ, M.; BRONCOVÁ, G.; KRONĎÁK, M.; *ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE*; Chemické listy 106, 2012
- [6] *Vanadové redoxní baterie* [online]. Sumitomo Electric Ltd., 2011 – [cit. 6.3.2015]. Dostupné z http://japatech.zelenausporam.cz/gallery/0/103-06_sumitomo_electric_vanadove_redoxni_baterie_toshio_shigematsu.pdf
- [7] *Vanad* [online]. Wikipedia.org, 2011 – [cit. 11.4.2015]. Dostupné z <http://cs.wikipedia.org/wiki/Vanad>
- [8] *Prvky* [online]. prvky.com, 2009 – [cit. 11.4.2015]. Dostupné z <http://www.prvky.com/23.html>
- [9] *Oxidation states* [online]. Tumblr.com, 2015 – [cit. 17.4.2015]. Dostupné z <https://www.tumblr.com/search/oxidation%20states>
- [10] *High Performance Vanadium Redox Batteries* [online]. Journal of The Electrochemical Society, 2015 – [cit. 17.4.2015]. Dostupné z <http://jes.ecsdl.org/content/159/8/A1246/F1.large.jpg>
- [11] *Vanadové redoxní baterie* [online]. Chempoint, 2011 – [cit. 11.4.2015]. Dostupné z <http://www.chempoint.cz/vanadove-redoxni-baterie>
- [12] *Principles of redox flow batteries* [online]. Tubulair, 2012 – [cit. 11.4.2015]. Dostupné z <http://www.tubulair.de/1/joint-research-project/redox-flow-batteries/>
- [13] *Randles circuit* [online]. Wikipedia.org, 2014 - [cit. 3.5.2015]. Dostupné z http://en.wikipedia.org/wiki/Randles_circuit
- [14] NARAGHI, MOHAMMAD. *Carbon Nanotubes - Growth and Applications*. Nanotechnology and Nanomaterials [online]. 2011
- [15] *Electrical Characterization of Materials* [online]. Solartron Analytical, 2012 – [cit. 3.5.2015]. Dostupné z: <http://www.solartronanalytical.com/material-test-systems/index.aspx>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

<i>např.</i>	například
<i>obr.</i>	obrázek
<i>CPE</i>	Constant phase element; konstantní fázový posun
<i>EIS</i>	elektrochemická impedanční spektroskopie
<i>kap.</i>	kapitola
<i>tzv.</i>	takzvaný
<i>spol.</i>	společnost
<i>tj.</i>	to je
<i>R&D</i>	research and development, výzkum a vývoj
<i>resp.</i>	respektive
<i>NO</i>	náhradní obvod