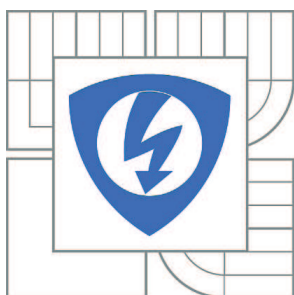


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

ZJIŠŤOVÁNÍ CHARAKTERISTIK OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU IMPEDANČNÍM MĚŘENÍM

IMPEDANCE MEASUREMENT OF LEAD-ACID ACCUMULATOR PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

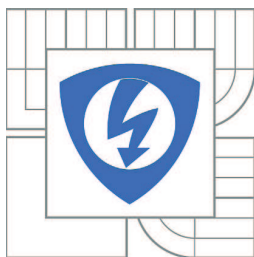
SEBASTIAN VACULÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PAVEL ABRAHAM

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Sebastian Vaculík

ID: 106848

Ročník: 3

Akademický rok: 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Zjišťování charakteristik olověného akumulátoru impedančním měřením

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Na pracovišti elektrochemických zdrojů vytvořte sadu experimentálních elektrod. Pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie proveďte a vyhodnoťte dlouhodobé měření na těchto elektrodách. Určete náhradní obvod modelující chování systému. Vyčíslete parametry jednotlivých prvků náhradního obvodu a sledujte jejich změny v průběhu experimentu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 3.6.2010

Vedoucí práce: Ing. Pavel Abraham

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Sebastian Vaculík
Bytem: Kytlice, Dolní Falknov 22, 407 45
Narozen/a (datum a místo): 7. 10. 1987, Rakousko

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
 - diplomová práce
 - bakalářská práce
 - jiná práce, jejíž druh je specifikován jako
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Zjišťování charakteristik olověného akumulátoru
impedančním měřením
Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Pavel Abraham
Ústav: Ústav elektrotechnologie
Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě – počet exemplářů 2
- elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 3. 6. 2010

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá měřením impedanční charakteristiky kladné experimentální elektrody novou, ve světě ojedinělou, čtyřbodovou metodou střídavým proudem.

Teoretická část obsahuje stručný úvod do elektrochemických zdrojů, kam patří i olověné akumulátory, na kterých bylo měření prováděno. Dále je zde popsán princip elektrochemické impedanční spektroskopie a analýza dat, získaných touto metodou, pomocí náhradních obvodů, tvořených pasivními prvky.

Experimentální část je věnována popisu měřicího přípravku, pomocí kterého bylo realizováno připojení k měřicímu přístroji, a programu usnadňujícího zpracování výsledků.

Hlavním cílem této práce bylo seznámit se s problematikou olověných akumulátorů a s principy impedančního měření. V praktické části pak provést první měření pomocí nové dvoukrokové metody střídavým proudem, založené na elektrochemické impedanční spektroskopii.

Abstract:

This work deals with the new and unique four-point method measurement of the impedance characteristics for experimental positive electrode.

The theoretical part provides a short introduction to the electrochemical power sources, including the lead-acid batteries, which were used for measurement. Furthermore, there is description of the principle of electrochemical impedance spectroscopy and analysis of obtained data by using the equivalent circuit, consisting of passive components.

The experimental section is devoted to the description of the device, which is used for realization of connection of electrodes with Potenciostat VSP, and program which is used for the simplification of processing of results.

The main aim of this bachelor thesis is to get better understanding of lead-acid accumulators and impedance measurements. At practical part of the thesis I performed first measurements by two-step method based on electrochemical impedance spectroscopy.

Klíčová slova:

olověný akumulátor, čtyřbodová rozdílová metoda střídavým proudem, ekvivalentní obvody, elektrochemická impedanční spektroskopie, elektrochemické zdroje, prvky ekvivalentních obvodů

Keywords:

lead-acid accumulator, four point differential method of alternating current, equivalent circuit, electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical sources, the equivalent circuit elements.

Bibliografická citace díla:

VACULÍK, S. *Zjišťování charakteristik olověného akumulátoru impedančním měřením*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Abraham.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 3. června 2010

.....
Podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Abrahamovi, za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v průběhu zpracovávání bakalářské práce.

OBSAH:

ÚVOD.....	11
1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE.....	12
1.1 Primární články	12
1.2 Sekundární články.....	13
1.3 Palivové články	14
2 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY.....	15
2.1 Historie olověných akumulátorů	15
2.2 Složení olověných akumulátorů	17
2.2.1 Elektrolyt.....	17
2.2.2 Elektrody.....	17
2.2.3 Separátor.....	18
2.2.4 Nádoba akumulátoru	18
2.3 Dělení z hlediska použití	19
2.3.1 Trakční akumulátory	19
2.3.2 Staniční akumulátory	19
2.3.3 Startovací akumulátory.....	19
2.4 Princip olověného akumulátoru	20
3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS)	21
3.1 Historie impedančního měření a EIS.....	21
3.2 Princip	22
3.3 Časti přístroje a metody měření	22
3.4 Parametry nastavení měřicího přístroje:.....	23
3.4.1 Parametry potenciostatu nebo galvanostatu.....	23
3.4.2 Nastavení FRA	23
3.1 Analýza dat EIS.....	24
3.1.1 Rezistor	24
3.1.2 Kapacitance.....	25
3.1.3 Induktance	25
3.1.4 Prvek s konstantní fází (CPE).....	26
3.1.5 Warburgova impedance.....	26
3.1.6 Stručný přehled základních prvků a jejich vlastností.....	27

4	MĚŘICÍ METODA	28
5	PRAKTICKÁ ČÁST	30
5.1	Výroba elektrod	30
5.2	Měřicí přípravek	31
5.3	Program k odečtení jednotlivých kroků.....	32
6	MĚŘENÍ	34
6.1	Nastavení přístroje a volba zapojení	34
6.1.1	<i>Potenciostat VSP</i>	34
6.1.2	<i>Zapojení a nastavení přístroje</i>	35
6.1.3	<i>Určení míry ovlivnění měřeného systému</i>	36
6.2	Výsledky měření.....	37
6.3	Diskuze měření	43
7	ZÁVĚR	44
8	ZDROJE	45

Seznam obrázků:

Obr. 1: Schéma primárního Zn-C článku [8].	12
Obr. 2: Příklad sekundárního článku [25].	13
Obr. 3: Schéma vodíkového palivového článku [15].	14
Obr. 4: Znázornění pokusu Lugiho Galvaniho [9].	15
Obr. 5: Elektrody olověných akumulátorů [32].	17
Obr. 6: Složení olověného akumulátoru [26].	18
Obr. 7: Trakční (a), staniční (b) a startovací akumulátory (c) [22], [20], [6].	19
Obr. 8: Nabíjení olověného akumulátoru [4].	20
Obr. 9: Vybití olověného akumulátoru [4].	20
Obr. 10: Průběh impedance nahrazovaný v	24
Obr. 11: Průběh impedance nahrazovaný v ekvivalentním	25
Obr. 12: Průběh impedance nahrazovaný v ekvivalentním	25
Obr. 13: Průběh impedance nahrazovaný v	26
Obr. 14: Průběh impedance nahrazovaný v	26
Obr. 15: Náhradní schéma měřené elektrody.	28
Obr. 16: Popis elektrody s nespojitým systémem žeber.	29
Obr. 17: Elektroda s nespojitým	30
Obr. 18: Protielektroda.	30
Obr. 19: Příprava žeber protielektrody.	31
Obr. 20: Příprava druhé části elektrody k zalití.	31
Obr. 21: Měřicí přípravek.	31
Obr. 22: Impedanční charakteristika vyrobené redukce pro měření na 2. žebro.	32
Obr. 23: Program pro odečítání jednotlivých kroků měření.	33
Obr. 24: Potenciostat VSP [5].	34
Obr. 25: Schéma zapojení.	35
Obr. 26: Posun impedanční charakteristiky při opakovaném měření.	36
Obr. 27: Schéma zvoleného náhradního obvodu.	37
Obr. 28: Impedanční charakteristika jednotlivých kroků a jejich odečet pro akumulátor nabitý na 70 %.	38
Obr. 29: Impedanční charakteristika jednotlivých kroků a jejich odečet pro akumulátor nabitý na 35 %.	39
Obr. 30: Impedanční charakteristika jednotlivých kroků a jejich odečet pro vybitý akumulátor.	40
Obr. 31: Impedanční charakteristiky měřené v prvním kroku při různých stupních nabití akumulátoru.	41
Obr. 32: Průběhy po odečtu jednotlivých kroků.	42

Seznam tabulek:

Tab. 1: <i>Přehled vlastností prvků ekvivalentních obvodů [29]:</i>	27
Tab. 2: <i>Základní parametry přístroje Potenciostat VSP:</i>	34
Tab. 3: <i>Parametry měření:</i>	35
Tab. 4: <i>Parametry náhradního obvodu pro akumulátor nabitý na 70 %:</i>	38
Tab. 5: <i>Parametry náhradního obvodu pro akumulátor nabitý na 35 %:</i>	39
Tab. 6: <i>Parametry náhradního obvodu pro vybitý akumulátor:</i>	40
Tab. 7: <i>Parametry náhradního obvodu pro první kroky měření:</i>	41
Tab. 8: <i>Parametry náhradního obvodu pro průběhy po odečtu:</i>	42
Tab. 9: <i>Časy potřebné pro změření posledních pěti bodů charakteristiky:</i>	43

Úvod

Cílem této bakalářské práce je určení chemických změn, probíhajících na experimentální kladné elektrodě, a závislost průběhu impedance těchto změn na stupni nabití měřeného akumulátoru. K měření byla použita elektrochemická impedanční spektroskopie, což je analytická metoda, která spočívá ve vyhodnocování impedanční odezvy měřeného elektrochemického systému buzeného malým harmonickým signálem o různých frekvencích.

V dnešní době je lidstvo prakticky životně závislé na elektrické energii. S tím souvisí také potřeba jejího uchování. Proto je kladen stále větší důraz na výzkum a zlepšování funkčních vlastností akumulátorů, jako je hmotnost, kapacita, životnost, spolehlivost, aj.

V současnosti tvoří olověné akumulátory asi 60% všech prodaných akumulátorů [4]. Mezi jejich nesporné výhody patří poměrně nízká pořizovací cena, vysoká spolehlivost, nízké nároky na údržbu, vysoké napětí na článek (2,1 V), velmi vysoká recyklovatelnost a proudová zatížitelnost.

Olověný akumulátor však obsahuje vedle olova a jeho sloučenin řadu jiných materiálů. Jedná se o kyselinu sírovou, plasty (PE, PVC, ebonit) a asi 5 % polypropylénu, obsaženého v krabici baterie. Tyto ekologicky nebezpečné odpady lze v dnešní době recyklovat, s více jak 99 % efektivností [19]. Hlavním problémem však stále zůstává to, že lidé vyřazený akumulátor v některých případech pohodí do lesa či do popelnice a k recyklaci nedojde. Následky takového jednání mohou mít katastrofální dopad na životní prostředí. Novela zákona o odpadech výrobcům ukládá, aby nejpozději do 26. září 2010 bylo recyklováno nejméně 65 % hmotnosti všech na trh uvedených olověných akumulátorů [21].

Metoda použitá v této práci je jedinečná tím, že není měřena celá baterie, ale pouze jednotlivá žebra experimentální elektrody. Díky tomu dostáváme informace spíše o vnitřních změnách v elektrodě.

1 Elektrochemické zdroje

Elektrochemické zdroje pracují na principu přeměny chemické energie v energii elektrickou. K této přeměně využívají redoxních reakcí s transportem elektronů vnějším obvodem.

Můžeme je rozdělit do tří základních skupin, které tvoří primární články, sekundární články a články palivové [8].

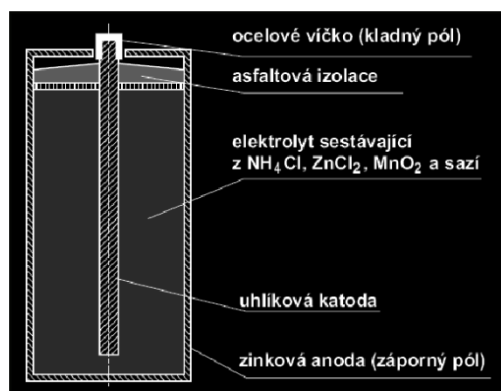
1.1 Primární články

U primárních článků dochází v průběhu vybíjení k reakcím, které mají za následek degradaci materiálů, z nichž je článek vyroben. Z těchto důvodů nelze tyto články znovu nabíjet. Obvykle je dělíme na suché články, články na bázi lithia a články tepelné.

Suché články mívají většinou válcový nebo knoflíkový tvar a obsahují elektrolyt ve formě pasty či gelu. Anoda bývá vyrobena ze zinku, kadmia nebo slitin hořčíku a katoda z oxidu manganičitého. Během životního cyklu těchto článků vznikají vlivem probíhajících reakcí plyny, které je nutné odvětrávat (např. póry v elektrodách), aby nedošlo k přetlaku uvnitř článku a k jeho následnému zničení.

Lithiové články mají díky vysokému oxidačnímu potenciálu vyšší měrnou energii než většina suchých článků. Protože lithium bouřlivě reaguje s vodou i plynným kyslíkem, používají se místo vodných elektrolytů jiné látky. Proto je cena těchto akumulátorů vyšší.

Tepelné články používají jako elektrolyt anorganickou sůl, která se stává vodivou až po roztavení teplem z pyrotechnického zdroje, aktivovaného mechanicky nebo elektricky. Hlavní výhodou těchto článků je vysoká jednotková kapacita a nulové samovybíjení. Nevýhody pak jsou vysoká povrchová teplota článku a nelineární napěťová charakteristika [4].



Obr. 1: Schéma primárního Zn-C článku [8].

1.2 Sekundární články

Sekundární články bývají často označovány díky své schopnosti opakovaně akumulovat elektrickou energii jako akumulátory. Reakce, ke kterým zde dochází, jsou na rozdíl od primárních článků vratné, a proto lze tyto články připojením vnějšího zdroje proudu opakovaně dobíjet [30]. Hlavními sledovanými parametry jsou kromě jejich kapacity také počet nabíjecích cyklů, které článek vydrží, a poměr výkonu a hmotnosti ve watt-hodinách na kilogram. Čím vyšší jsou hodnoty těchto zmíněných parametrů, tím lépe [33].

Sekundární články můžeme rozdělit do těchto čtyř základních skupin [30]:

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



Obr. 2: Příklad sekundárního článku [25].

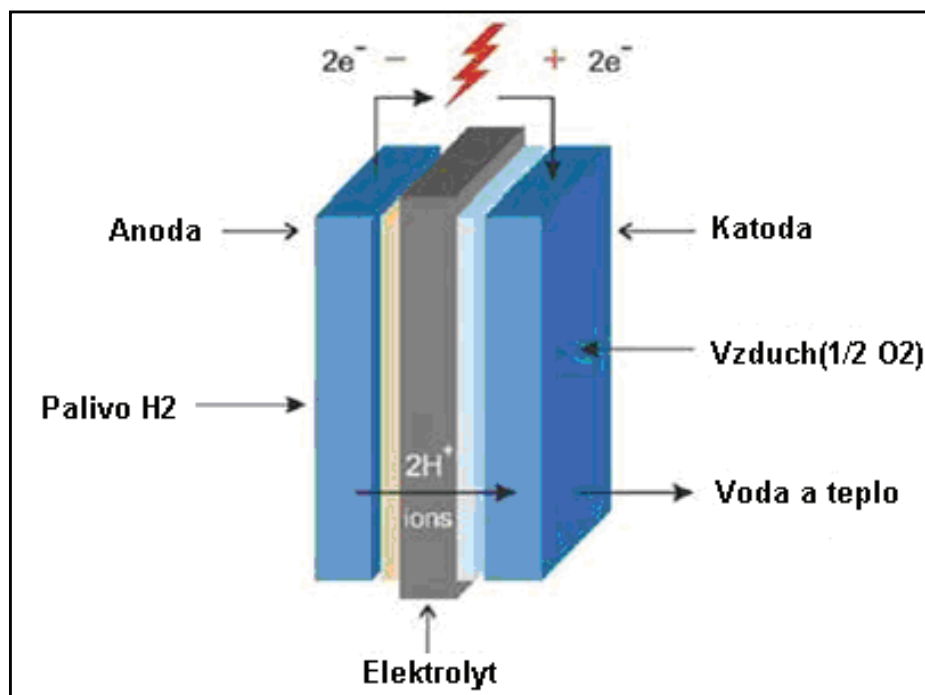
1.3 Palivové články

Princip všech typů palivových článků spočívá v přeměně chemické energie paliva v energii elektrickou.

Palivo, které je kontinuálně přiváděno na anodovou stranu, reaguje s oxidantem na katodové straně. Tím se uvolňuje elektrická energie a vznikají zplodiny, které je nutné pro správnou funkci článku odvádět. Těmito zplodinami může být například voda ve formě páry.

Elektrody jsou většinou vyrobeny z uhlíku s příměsí platiny, která plní funkci katalyzátoru pro probíhající reakci. Elektrody tedy nedegradují, takže tyto články mají teoreticky neomezenou životnost.

Hlavními výhodami palivových článků jsou ekologický provoz a vysoká účinnost, která v laboratorních podmínkách dosahuje až 60 % (v praxi 35 až 50 %) [18], [27], [28].



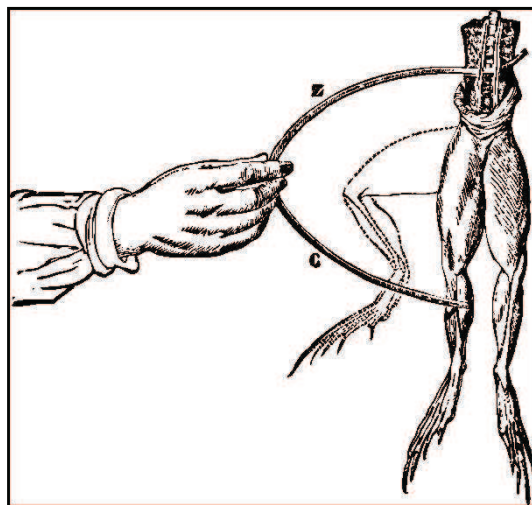
Obr. 3: Schéma vodíkového palivového článku[15].

2 Olověné akumulátory

Olověné akumulátory jsou sekundární články. V současnosti tvoří asi 60 % všech prodaných akumulátorů. Mezi jejich nesporné výhody patří poměrně nízká pořizovací cena, vysoká spolehlivost, nízké nároky na údržbu, vysoké napětí na článek (2,1 V), velmi vysoká recyklovatelnost a proudová zatížitelnost [23].

2.1 Historie olověných akumulátorů

Všechno začalo roku 1780, kdy italský přírodovědec a lékař Luigi Galvani pozoroval při pitvání žab, připevněných mosazným hákem, že při dotyku železného skalpelu žába zaškubala nohama. Roku 1786 si všiml, že podobné škrubání se projevuje také během bouřky [7]. O pět let později publikoval zprávu o „živočišné“ energii, která podle jeho mylných předpokladů tento jev způsobovala [9]. Vytvořil elektrický obvod, složený z dvou různých, vzájemně propojených kovů (plnicích funkci elektrod), dotýkajících se žabích nohou (sloužících jako elektrolyt i senzor elektrického napětí). Všiml si, že žába po doteku elektrod škrubala nohama i přestože byla mrtvá [7].



Obr. 4: Znárodnění pokusu Luigiho Galvaniho [9].

Po necelém roce si hrabě Alessandro Volta uvědomil, že je možné vlhké tkáně žáby nahradit kartonem namočeným ve slané vodě a svalovou odezvu jinou formou detekce. Na základě toho Volta vynalezl první galvanické články, složené z měděné a zinkové elektrody, které byly vzájemně odděleny vrstvou látky či lepenky, namočené ve slané vodě. Na základě experimentů s různými kovy zjistil, že výsledky nejsou stejné, např. u zinku a stříbra byly lepší. Jako první sestavil baterii sériovým spojením těchto článků do tzv. Voltova sloupu [7].

Hlavními nedostatky těchto baterií bylo vysychání a zkratování, způsobené vahou disků, stlačujících látku (popř. lepenku) se slaným roztokem. Tento problém vyřešil Angličan William Cruickshank, který namísto skládání diskových elektrod na sebe, je pokládal vedle sebe do „korýtky“. Volta tento problém vyřešil modifikací svého akumulátoru tak, že šálky, poskládané do prstence, naplněné solným roztokem, vzájemně propojil kovovými oblouky ponořenými do elektrolytu. Tento způsob se také ukázal být účinnější než původní sloupcové řešení, ale přesto se neujal.

Dalším problémem Voltových baterií byla krátká životnost, v nejlepším případě hodina. To bylo způsobeno těmito hlavními příčinami: za prvé docházelo vlivem proudu k elektrolyze elektrolytu, která zapříčinila vznik tenkého filmu vodíku na měděné elektrodě, čímž docházelo k nárůstu vnitřního odporu článku. Za druhé docházelo k reakcím, které měly za následek degradaci zinkové elektrody.

I přes tyto nedostatky znamenaly Voltovy články velký pokrok a umožnily nové experimenty, jako například elektrolyzu vody.

V následujících letech probíhaly nejrůznější experimenty zkoumající vliv různých použitých materiálů elektrod [17].

Průlomové bylo sestavení prvního olověného akumulátoru francouzským fyzikem Gastonem Planténem v letech 1859 – 1862, který použil jako elektrody olověné plechy ponořené do zředěné kyseliny sírové. Pro vytvoření aktivní hmoty elektrody tohoto akumulátoru používal mnohonásobné nabíjení stejnosměrným proudem a vybíjení (neboli formování), což bylo ale velice energeticky náročné, a proto se tento způsob moc neujal.

K praktickému využití olověných akumulátorů došlo až roku 1881, kdy Henri Tudor vytvořil „velkopovrchové“ elektrody tím, že zvětšil hladký povrch elektrod drobným žebrováním. Přidáním určitých oxidačních látek došlo také k výraznému zmenšení energie potřebné pro formování.

Přibližně v této době začal anglický chemik Kamil Faure, nanášet na olověné elektrody sloučeniny olova, ze kterých vznikla aktivní hmota už prvním nabitím. Correns zlepšil tento postup tím, že elektrody zhotovoval z olověné mřížky, na kterou nanášel hmotu s přísadami ve formě pasty. Při formování akumulátoru došlo k uvolnění přísad a následnému zvýšení poréznosti materiálu [2].

2.2 Složení olověných akumulátorů

2.2.1 Elektrolyt

Elektrolyt v olověném akumulátoru je tvořen vodným roztokem kyseliny sírové. Koncentrace této kyseliny u nabitého akumulátoru při teplotě 20 °C se pohybuje v rozmezí 28 - 40 % (tj. 1,2 - 1,3 g/cm³) v závislosti na daném typu akumulátoru. Je nutné však mít na paměti, že vysoká koncentrace zapříčiňuje větší pasivaci elektrod, sulfataci a samovybíjení, a tím snižuje životnost akumulátoru.

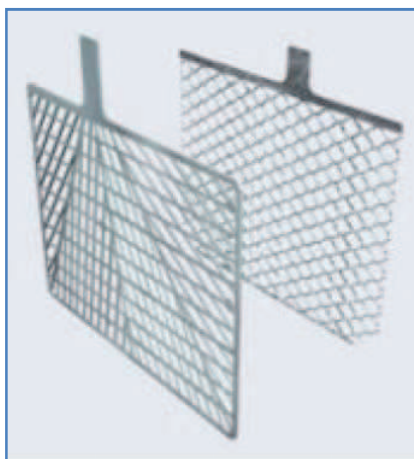
Postupným vybíjením dochází k zředění kyseliny a tvorbě vody, čímž roste vnitřní odpor. Díky tomu lze měřením hustoty elektrolytu přesně určit stupeň nabití daného akumulátoru. Vnitřní odpor olověného akumulátoru se pohybuje řádově v miliohmeh a je výrazně závislý na stupni nabití a teplotě [16].

2.2.2 Elektrody

Elektrody tvoří většinou mřížky s obsahem antimonu, vápníku a dalších legujících prvků. Jednotlivé části těchto mřížek se vzájemně kříží v pravém úhlu nebo diagonálně. Tím dochází ke snížení mechanického pnutí uvnitř desek.

Kladná elektroda většinou obsahovala 5 - 7 % antimonu, proto měly tyto mřížky dobrou mechanickou pevnost a životnost. Nevýhodou však bylo velké samovybíjení. Pokud se koncentrace antimonu snižovala nebo se antimon nahrazoval vápníkem, docílilo se až pětkrát menšího samovybíjení, ale vzrostla choulostivost při přebíjení a hlubokém vybíjení. Tyto nedostatky se podařilo odstranit použitím slitiny olova, stříbra a vápníku.

Záporné elektrody jsou tvořeny stejně jako kladné elektrody olověnou mřížkou a mají větší životnost [32].



Obr. 5: Elektrody olověných akumulátorů [32].

2.2.3 Separátor

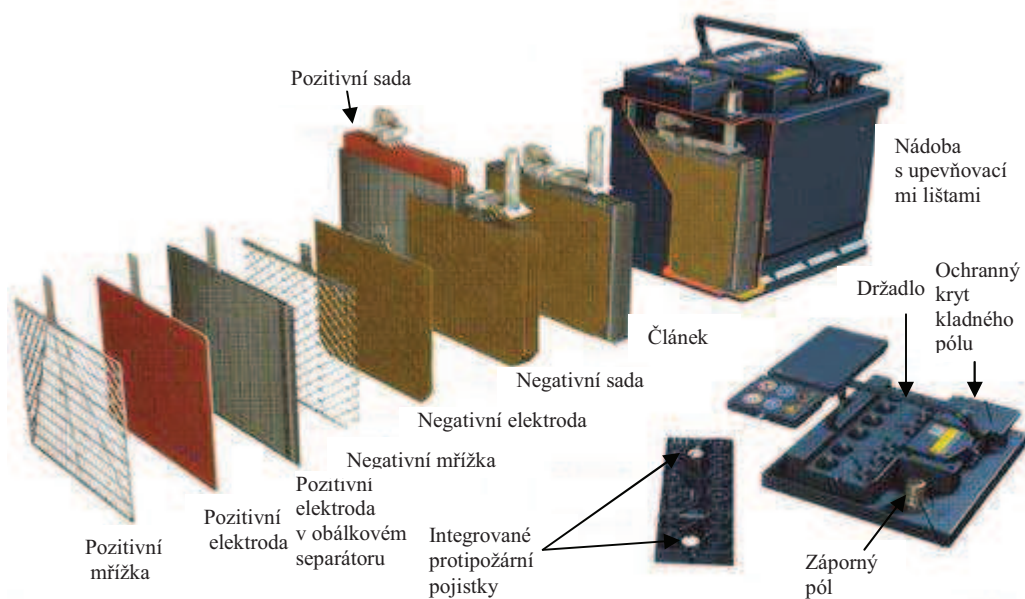
Separátory jsou tvořeny impregnovaným papírem, skelnými vlákny nebo plastickými hmotami odolnými vůči kyselině sírové. Jejich funkce spočívá v umožnění průchodu elektrolytu a zabránění přímému dotyku kladné a záporné elektrody a tím způsobenému zkratu [32].

2.2.4 Nádoba akumulátoru

Vnější obal musí ochránit akumulátor před vnějšími mechanickými a chemickými vlivy, ale především by měl být dostatečně inertní vůči dlouhodobému působení kyseliny sírové. Tyto podmínky splňují tvrzená pryž, polypropylen a jiné plastické hmoty.

Dno nádoby je opatřeno žebry. Nádoba je pak mechanicky odolnější a části elektrod, které se časem uvolní, nemohou způsobit zkrat.

Na tuto nádobu bývá přilepeno víko ze stejného materiálu. V něm jsou připevněny pólové nástavce a většinou i zátky, pro kontrolu a dolévání destilované vody do akumulátoru a uvolnění případného přetlaku [16], [32].



Obr. 6: Složení olověného akumulátoru [26].

2.3 Dělení z hlediska použití

2.3.1 Trakční akumulátory

Trakční akumulátory slouží k napájení elektrických dopravních prostředků (např. invalidních vozíků, golfových vozíků, čistících strojů apod.). Hlavním požadavkem na ně kladeným je tedy co možná největší životnost při tzv. hlubokém cyklování.

Podle velikosti je dále můžeme rozdělit na články pro velké trakce (napětí 2 V a kapacity od 120 až 1500 Ah) a malé trakce (2 V a kapacity od 12 do 180 Ah). Kladné elektrody článků pro velkou trakci jsou trubičkové. Tím se dosahuje po 1000 cyklech poklesu kapacity o méně než 20 %. Pro malou trakci se používají pouze zesílené elektrody z důvodu nižší ceny. Záporné elektrody jsou mřížkové [31].

2.3.2 Staniční akumulátory

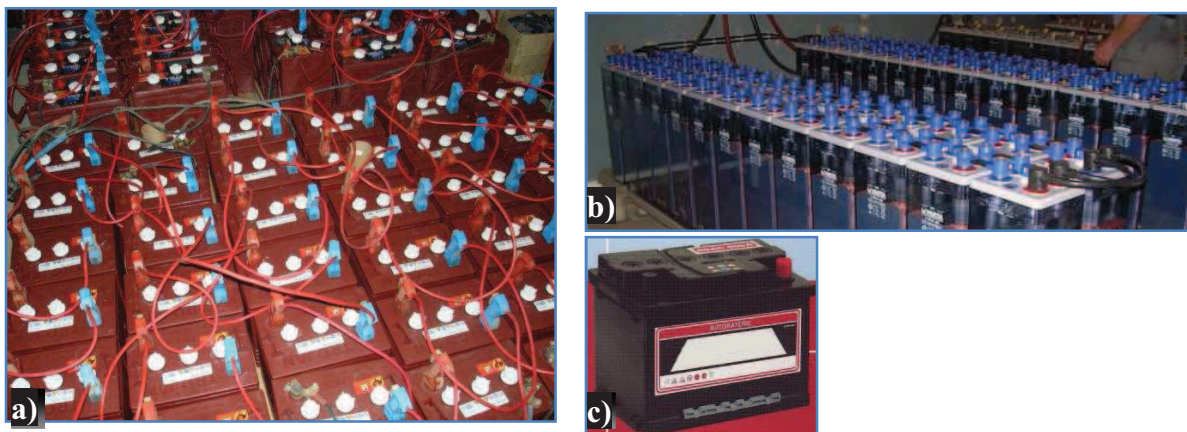
Staniční akumulátory plní funkci nouzového napájení při výpadcích elektrické energie (v metru, elektrárnách, telekomunikacích, nemocnicích, divadlech, atd.). Hlavními požadavky na ně kladenými jsou tedy vysoká spolehlivost a dlouhá životnost (až 20 let) při trvalém dobíjení konstantním napětím 2,3 V na článek.

Elektrody těchto akumulátorů jsou obvykle velkopovrchové, trubkové, tyčové nebo mřížkové a elektrolyt tvoří kyselina sírová ve formě kapaliny, gelu nebo nasáknutá do separátoru [31].

2.3.3 Startovací akumulátory

Se startovacími akumulátory se již každý určitě setkal v automobilu či motocyklu. Hlavním požadavkem na ně kladeným je dodat jednorázově velké množství energie, potřebné pro start motoru. Za běžných provozních podmínek jsou tyto akumulátory neustále v nabitěm stavu [32].

Vzhledem jsou podobné akumulátorům trakčním pro malou trakci. Jejich jmenovité napětí je 6 nebo 12 V a dosahují kapacit od 3 do více než 220 Ah.



Obr. 7: Trakční (a), staniční (b) a startovací akumulátory (c) [22], [20], [6].

2.4 Princip olověného akumulátoru

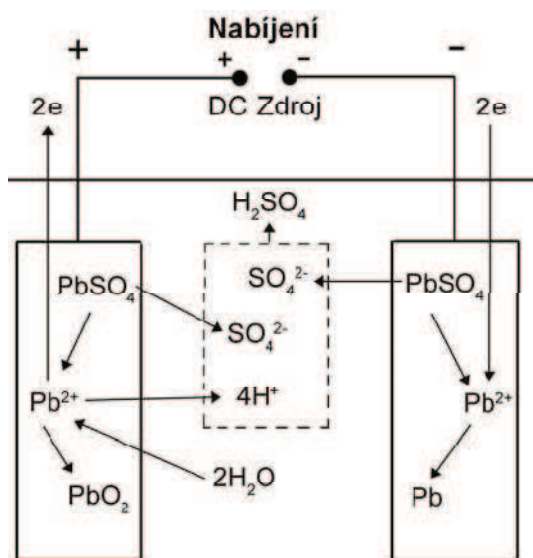
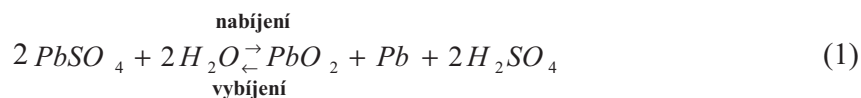
Olověný akumulátor je tvořen dvěma olověnými elektrodami, ponořenými ve vodném roztoku kyseliny sírové.

Po ponoření elektrod dojde k disociaci kyseliny sírové na anionty SO_4^{2-} , HSO_4^- a kationty H^+ , a k uvolňování kationů olova Pb^{2+} . Slučovací reakcí dochází k vyloučení vrstvičky síranu olovnatého na obou elektrodách.

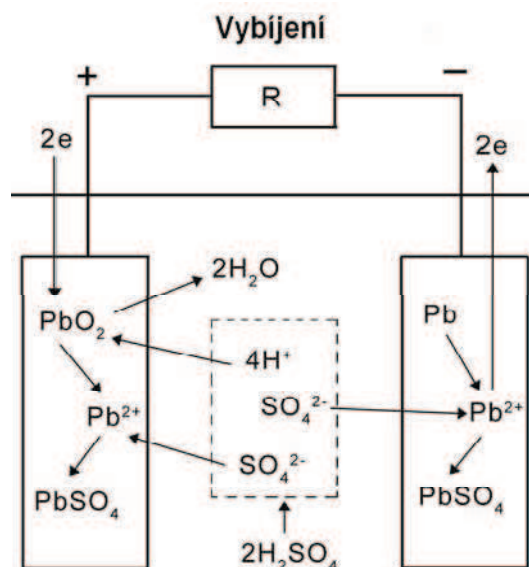
Při nabíjení stejnosměrným proudem dochází k disociaci elektrolytu. Kationty H^+ putují k záporně nabitě elektrodě (katodě) a anionty HSO_4^- a SO_4^{2-} k opačně nabitě elektrodě (anodě).

Připojením elektrického spotřebiče začne probíhat vybíjení. Při tomto ději dochází k opačným reakcím než při nabíjení. Na záporné elektrodě dochází k oxidaci olova, na kladné elektrodě k redukci olova, čímž opět na povrchu elektrod vzniká vrstvička síranu olovnatého.

Sumární reakce, probíhající při vybíjení a nabíjení akumulátoru, jsou znázorněny na obrázku 8 a 9, a popsány v rovnici 1 [4].



Obr. 8: Nabíjení olověného akumulátoru [4].



Obr. 9: Vybíjení olověného akumulátoru [4].

3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je analytická metoda, která se využívá ke sledování stavů a změn elektrochemických systémů už více než třicet let, a zájem o ní stále vzrůstá [10]. Její hlavní výhoda tkví ve schopnosti zaznamenat pomocí jediného experimentu, probíhajícího v dostatečném frekvenčním rozsahu, více chemických dějů, ke kterým ve zkoumaném systému dochází[24].

V posledních letech došlo k významnému rozvoji a rozšíření této metody mezi vědeckými pracovníky, zkoumajícími vlastnosti materiálů a především korozivních vrstev [11].

3.1 Historie impedančního měření a EIS

Základ impedanční spektroskopie položil Oliver Heviside použitím Laplaceovy transformace na časovou odezvu elektrických obvodů. Vytvořil slova induktance, kapacitance a impedance a zavedl tyto koncepty do zpracování elektrických obvodů. Svou práci publikovanou roku 1872 v časopise *Elektrikář* a editoval roku 1894 do knižní podoby.

Impedanční spektroskopii ve fyzikálních systémech využil však až Nernst roku 1894, použitím Wheatstoneova můstku k měření relativní permitivity kapalných elektrolytů a rozličných organických tekutin. Nernstův přístup byl záhy využit jinými k měření dielektrických vlastností a odporu galvanických článků. Finckstein využil tuto techniku na analýzu dielektrické odezvy oxidů. Warburg objevil vyjádření pro impedanční odezvu asociovanou se zákonem o difúzi, objeveným o 50 let dříve Flickem. Také vytvořil elektrický obvod, analogický pro elektrolytické systémy, ve kterých byla kapacitance a resistance funkcí frekvence. Tento koncept použil Krüger při zkoumání kapacitní odezvy rtuťových elektrod.

Ve 20 letech 20. století byla technika impedanční spektroskopie aplikována na biologické systémy, zahrnující rezistanci a kapacitanci rostlinných buněk a dielektrickou odezvu krevní suspenze. Impedanční spektroskopie byla také použita na svalová vlákna, kožní tkáň a jiné biologické systémy.

V roce 1941 bratři Cole a Cole dokázali, že frekvenčně závislá komplexní permitivita může být reprezentována jako zploštělá půlkružnice v komplexní rovině a navrhli vzorec, shodující se s Frickeho zákonem, nyní znám jako element s konstantní fází (CPE).

V roce 1940 prozkoumal Frumkin vztahy mezi dvouvrstvou na rtuťových elektrodách a povrchové napětí, v návaznosti na Lippmanna. K měření kapacitance použil Wheatstoneův můstek. Dolin a Ersher aplikovali koncept ekvivalentních obvodů s frekvenčně závislými prvky na elektrochemický pohyb. Randles objevil pro ideálně polarizovanou rtuťovou elektrodu ekvivalentní obvod, který považoval za model pro adsorpční reakci.

Macdonald a Boukamp aplikovali na data získaná impedanční spektroskopii soubor nelineárních regresních technik, objevených počátkem 70. let. Tento přístup byl založen na použití ekvivalentních elektrických obvodů, které se staly dominantní metodou pro interpretaci impedančních dat. Experimentální výzkum se stále příznivěji obracel ke zkoumání vlastností korozivních vrstev. Mezitím byly aplikovány na data elektrochemické impedanční spektroskopie Kramers-Kroningovi funkce, objevené na konci 20. let.

V posledních letech probíhají každé tři roky konference, které slouží k výměně dosažených informací. Hlavním zájmem těchto konferencí je heterogenita povrchu a dohoda o používání či nepoužívání prvku s konstantní fází (CPE) [3].

3.2 Princip

Základní princip EIS spočívá v buzení zkoumaného systému malým harmonickým signálem a zkoumáním jeho impedanční odezvy na tento signál [24]. Protože chemické prvky systému se navzájem liší časovou konstantou polarizace, dochází změnou frekvence i k změnám složek impedance [14].

3.3 Části přístroje a metody měření

Typický přístroj pro měření EIS se skládá z potenciostatu nebo galvanostatu a analyzátoru FRA (frequency response analyser), který vysílá budící signál a zkoumá odezvu systému.

Data o měřeném systému se mohou získat pomocí dvou až čtyřbodového měření, kde se využívá pracovní elektroda a protielektroda, sloužící k uzavření obvodu.

Dvou elektrod se využívá u systémů, kde není důležitá přesná kontrola napětí. Jsou to například různé elektrolyty nebo systémy pevných látek.

Tříbodové měření je obvyklejší pro typické elektrochemické aplikace. Třetí elektroda (referentní) slouží k přesnému určení potenciálu elektrody pracovní. V tomto případě nelze měřit absolutní potenciál jedné elektrody, ale všechna měření jsou vztažena k této referentní elektrodě, jejíž potenciál by měl být v průběhu měření konstantní.

Čtyřbodové měření článků se využívá při studiu procesů probíhajících v elektrolytu mezi dvěma elektrodami oddělenými membránou. Tento způsob se obvykle využívá ke zkoumání průchodu iontů přes membránu nebo k měření pevných látek s nízkou impedancí, kde je nutné minimalizovat vliv kontaktů a vodičů [12].

3.4 Parametry nastavení měřicího přístroje:

3.4.1 Parametry potenciostatu nebo galvanostatu

a) *Nastavení modu měření*

Měření EIS může probíhat v potenciostatickém či galvanostatickém režimu. V případě potenciostatického měření je nastavena fixní hodnota stejnosměrného napětí a superponovaného harmonického signálu. Přístroj poté volí takový budicí proud, aby této odezvy dosáhl. Ke zjištění impedance přístroj počítá podíl napěťové odezvy a proudu protékajícího vzorkem.

Při použití režimu galvanostatického je přístroji zadávána přímo hodnota stejnosměrného proudu a superponovaného harmonického signálu, kterým je zkoumaný systém buzen.

b) *Stejnoseměrné napětí nebo proud*

Toto nastavení se používá k detailnímu měření jevů, probíhajících vlivem působení stejnosměrného signálu, superponovaného na střídavý budicí signál.

3.4.2 Nastavení FRA

a) *Single sine/multi sine*

Zařízení může být nastaveno na režim „single sine“, při kterém je systém buzen jedním harmonickým signálem, nebo režim „multi sine“, kdy se měří odezva způsobená signálem, obsahujícím všechny frekvence. Obvykle se používá „single sine“ režimu. Režim „multi sine“ se používá pouze pro urychlení měření na velmi nízkých frekvencích.

b) *Amplituda budicího signálu*

Je důležité, aby budicí signál měl dostatečně malou amplitudu, aby nedošlo ke změně systému. Při nastavení příliš malé amplitudy může však dojít k velké chybě měření způsobené rušením signálu odezvy okolím. Typická hodnota je 10 mV pro většinu elektrochemických systémů. Pro každý systém je však důležité tuto hodnotu upřesnit.

c) *Integrační čas.*

V případě, že je amplituda budicího signálu malá, dojde ke zmenšení odstupu signál/šum (viz. Bod b). K tomu se využívá průměrování několika sinusových vln odezvy. Tento způsob je znám jako integrace.

d) *Doba ustálení.*

Při změně frekvence je nutné počkat na stabilizaci systému. Proto se několik prvních cyklů měření nezaznamenává.

e) Frekvenční rozsah.

Frekvenční rozsah je teoreticky nutné zvolit co největší, aby došlo k zachycení všech časových konstant systému. V praxi je však tento rozsah omezen shora přístrojem, který mívá maximální frekvenci 1 MHz a referentní elektrodou, zdola pak měřeným systémem. Hlavně při použití nízkých frekvencí dochází k prodlužování doby. Proto se volí rozsah od 0.1 Hz do 100 kHz, při kterém toto měření trvá okolo 10 minut.

f) Rozdělení frekvencí.

Může být lineární, logaritmické, či mocninné. Nejčastěji se využívá logaritmické [12].

3.1 Analýza dat EIS

Data EIS se většinou vyhodnocují pomocí vhodných modelů, kterými mohou být elektrické prvky (rezistor, kapacitor, cívka) a prvky odvozené (Warburgova impedance a prvek s konstantní fází CPE), představující stav systému nebo procesy v něm probíhající. Cílem těchto modelů je předpovědět chování systému v různých podmínkách. Tyto prvky se sériově či paralelně kombinují, a pak se jim přiřazuje fyzikální význam [13].

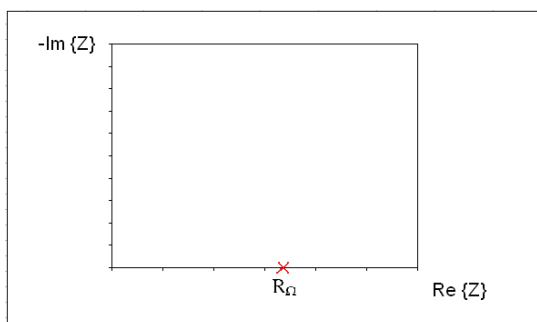
3.1.1 Rezistor

Impedance rezistoru je nezávislá na frekvenci a nemá žádnou imaginární složku. To znamená, že proud jím protékající je vždy ve fázi s napětím (viz. obrázek 10).

Ohmický odpor R (rezistance), je způsoben poklesem napětí mezi referentní a pracovní elektrodou. V Niquistově grafu je jeho velikost určena průsečíkem impedance křivky s reálnou osou.

Polarizační odpor R_p je způsoben změnou polarizace elektrody [13].

Odpor elektrolytu je často významným faktorem při vytváření náhradního schématu. Je přímo závislý na koncentraci iontů v elektrolytu měřeného článku, jeho teplotě a geometrii prostoru článku [29].



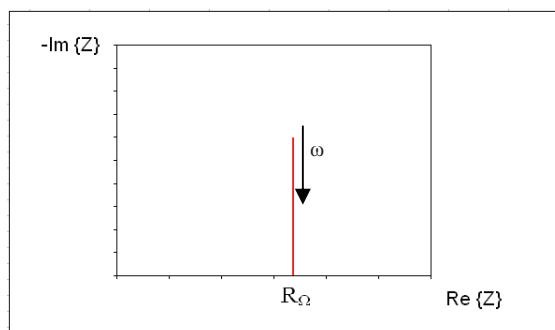
Obr. 10: Průběh impedance nahrazený v ekvivalentním obvodu pomocí rezistoru..

3.1.2 Kapacitance

Kapacitance je frekvenčně závislá a mění fázi o -90° .

Kapacita se projevuje na dvouvrstvě - např. na rozhraní elektrody a elektrolytu. Tato dvouvrstva je tvořena ionty vyloučenými na povrch elektrody [13].

U kovových elektrod, ponořených v elektrolytu, lze odhadnout velikost plošné kapacitance dvouvrstvy na přibližně 30 mF/cm^2 [29].

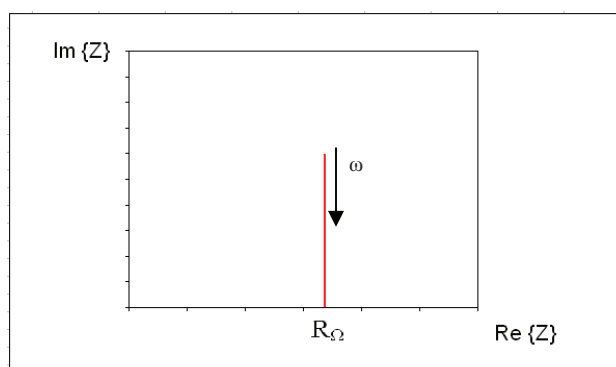


Obr. 11: Průběh impedance nahrazovaný v ekvivalentním obvodu sériovou kombinací kondenzátoru a rezistoru.

3.1.3 Induktance

Induktance roste s frekvencí. Stejně jako kapacitory, také induktory mají pouze imaginární složku impedance. Ale cívka posouvá fázi o $+90^\circ$.

Impedance elektrochemického článku se někdy může zdát induktivní díky adsorpci reaktantů na povrchu. Induktivní chování článku může také vyplývat z nejednotné distribuce proudu, induktance vodičů a nedokonalosti potenciostatického režimu. V tomto případě indikuje přítomnost induktance chybu v EIS měření [13].

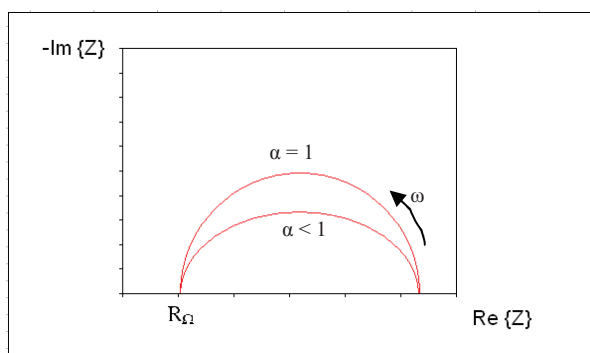


Obr. 12: Průběh impedance nahrazovaný v ekvivalentním obvodu pomocí sériové kombinace rezistoru a cívky.

3.1.4 Prvek s konstantní fází (CPE)

Modelování pomocí ideální kapacity C předpokládá, že vrstva pod zkoumaným povrchem je homogenní. V případě, že tato podmínka není splněna, používá se k modelování prvek CPE.

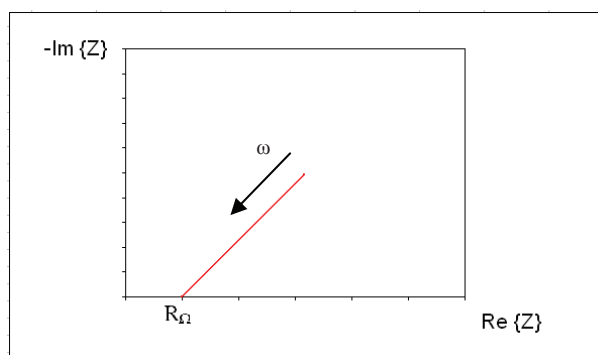
CPE se tedy obvykle nechová jako ideální kondenzátor. Většinou se používá k modelování kapacity povlaku a dvouvrstvy [13].



Obr. 13: Průběh impedance nahrazovaný v ekvivalentním obvodu prvkem CPE.

3.1.5 Warburgova impedance

Slouží k modelování difúze iontů [13]. Tato impedance je závislá na frekvenci. Při vysokých frekvencích je malá, protože se difúzní reaktanty pohybují na velké vzdálenosti. U nízkých frekvencí je vysoká, protože reaktanty mohou překonávat větší vzdálenosti [29].



Obr. 14: Průběh impedance nahrazovaný v ekvivalentním obvodu Warburgovou impedancí.

3.1.6 Stručný přehled základních prvků a jejich vlastností

Tab. 1: Přehled vlastností prvků ekvivalentních obvodů [29]:

Název prvku	Zástupný symbol	Impedance
Rezistor	R	R
Kondenzátor	C	$1/j\omega C$
Cívka	L	$j\omega L$
CPE	CPE	$1/(j\omega C)^\alpha$
Warburgova impedance	R_w	$-jR_D/\omega$

C...kapacitance [F]
L...induktance [H]
R...rezistence [Ω]
 R_D ..difúzní odpor
 α ...empirická konstanta
 ω ...úhlová rychlost [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$]

4 Měřicí metoda

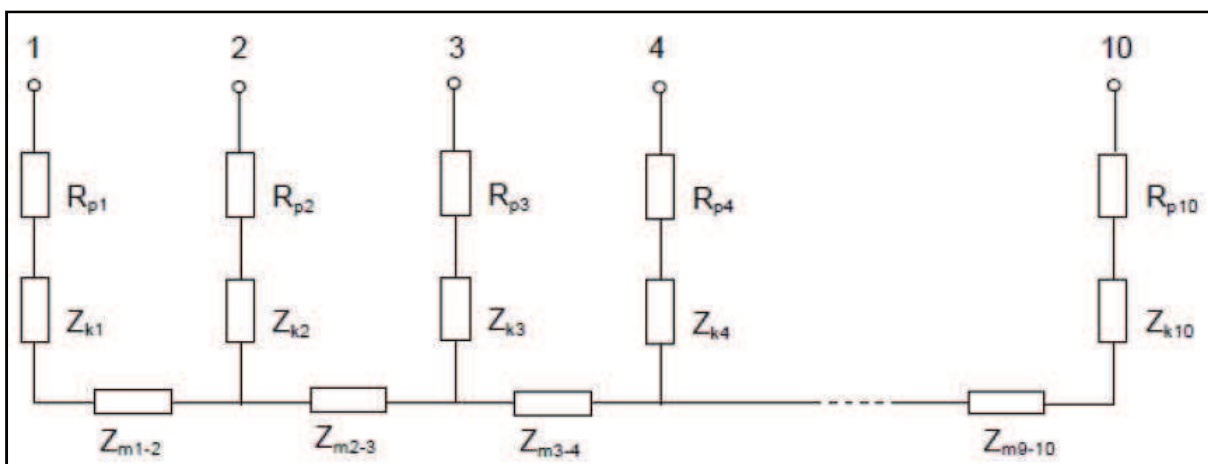
Jedná se o zcela novou, ve světě ojedinělou, dvoukrokovou metodu, založenou na rozšíření čtyřbodové rozdílové metody stejnosměrným proudem, která se na pracovišti elektrochemických zdrojů Ústavu elektrotechnologie VUT používá přes dvacet let. Nová metoda rozšiřuje možnosti metody staré zavedením měření střídavým proudem v širokém rozsahu frekvencí. Díky tomu poskytuje mnohem více informací o systému. Pro vyhodnocení získaných dat platí zákonitosti známé z elektrochemické spektroskopie.

V prvním kroku připojíme vodiče s budícím signálem na žebra 1 a 4, a měříme odezvu mezi žebry 2 a 3, která je tvořena pouze impedancí hmoty Z_{m2-3} , protože ostatními impedancemi budící signál neprotéká.

Ve druhém kroku se přepojí svorky s budícím signálem na žebra 2 a 4, přičemž měříme odezvu stále mezi druhým a třetím žebrem. Tím získáme druhý průběh, tvořený impedanční odezvou hmoty Z_{m2-3} a dvouvrstvou hmota-elektrolyt Z_{k3} .

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

Následným odečtením průběhu z druhého kroku od průběhu z prvního kroku a zanedbáním zmíněné indukční složky vodičů, získáváme tedy výslednou frekvenční charakteristiku dvouvrstvy hmota-elektrolyt.

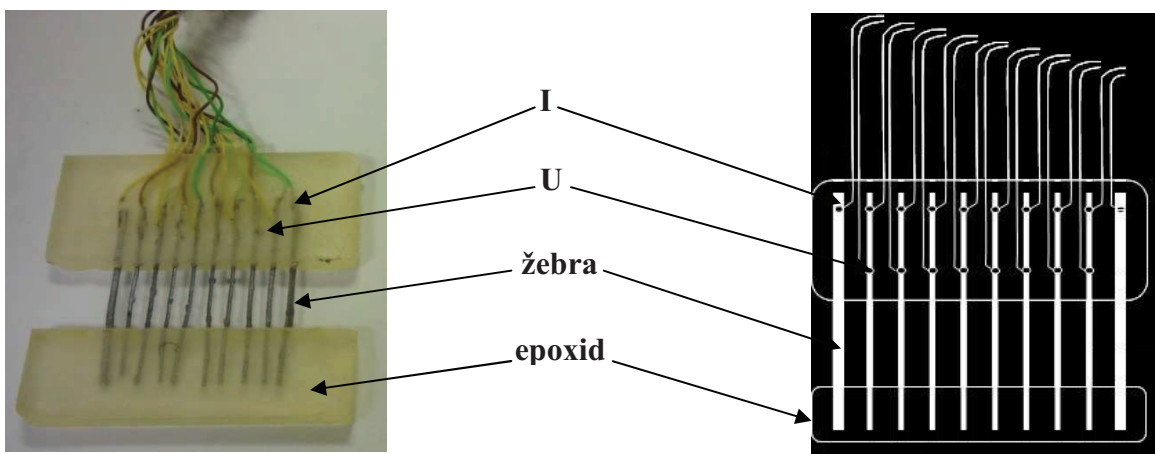


Obr. 15: Náhradní schéma měřené elektrody.

R_podpor přívodů

Z_{k_i}impedance tvořená především dvouvrstvou aktivní hmota - elektrolyt na i-tém žebru

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



Obr. 16: *Popis elektrody s nespojitým systémem žebra.*

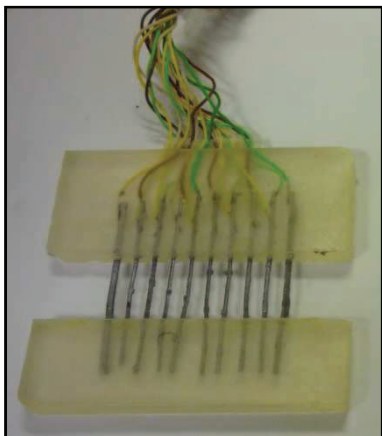
5 Praktická část

5.1 Výroba elektrod

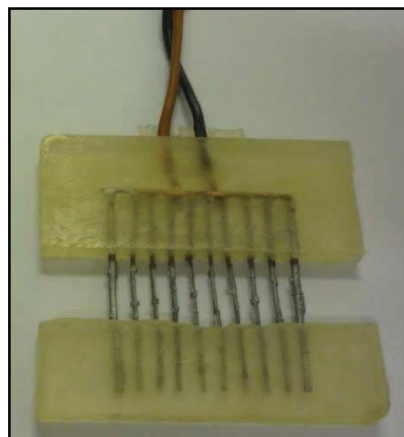
V rámci praktické části své práce na pracovišti elektrochemických zdrojů VUT na Ústavu elektrotechnologie jsem se také podílel na výrobě experimentálních elektrod s nespojitým systémem žeber a protielektrod, na kterých probíhá měření.

Žebra těchto elektrod jsou tvořena olovem s příměsí 2,1 hmotnostních procent antimonu. Dvě krajní žebra jsou nosná, a proto silnější. Zbylá žebra slouží k měření.

Elektrody jsou na vrchní a spodní straně spojeny trámcem z dvousložkového epoxidu, který spojuje jednotlivá žebra a chrání připájené vodiče před degradací vlivem kyseliny sírové.



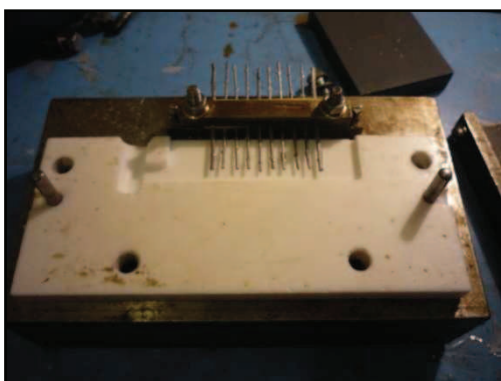
Obr. 17: Elektroda s nespojitým systémem žeber.



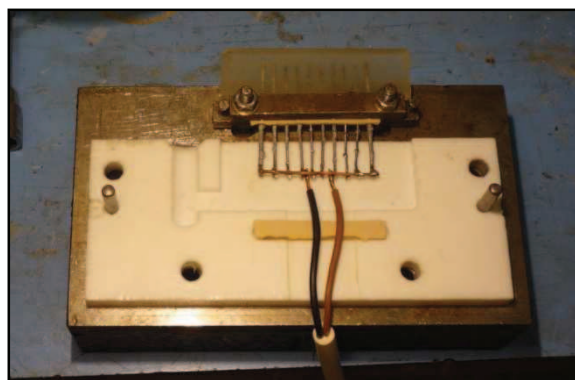
Obr. 18: Protielektroda.

Příprava těchto elektrod probíhala ve dvou dnech. První den jsem si připravil jednotlivá žebra, která jsem nastříhal z olovené mřížky. Poté jsem je vyrovnal a upevnil do formy tak, aby vzdálenost mezi nimi byla stejná. Po zkompletování formy, jsem si na vahách přesně odvážil jednotlivé složky dvousložkového epoxidu a elektrodu zalil.

Následující den, po vytvrzení epoxidu, jsem tuto část elektrody vyjmul z formy, očistil ji a připájel přívodní vodiče. Poté jsem ji vrátil opět do formy a zalil dříve zmíněným dvousložkovým epoxidem. Po vytvrzení epoxidu, jsem z formy vyjmul hotovou elektrodu.



Obr. 19: Příprava žeber protielektrody.

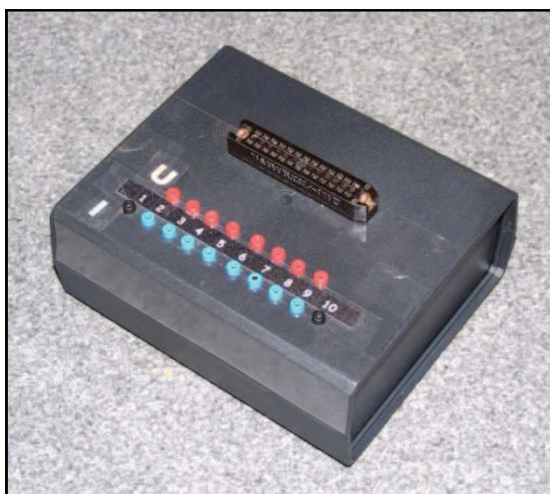


Obr. 20: Příprava druhé části elektrody k zalití epoxidem.

5.2 Měřicí přípravek

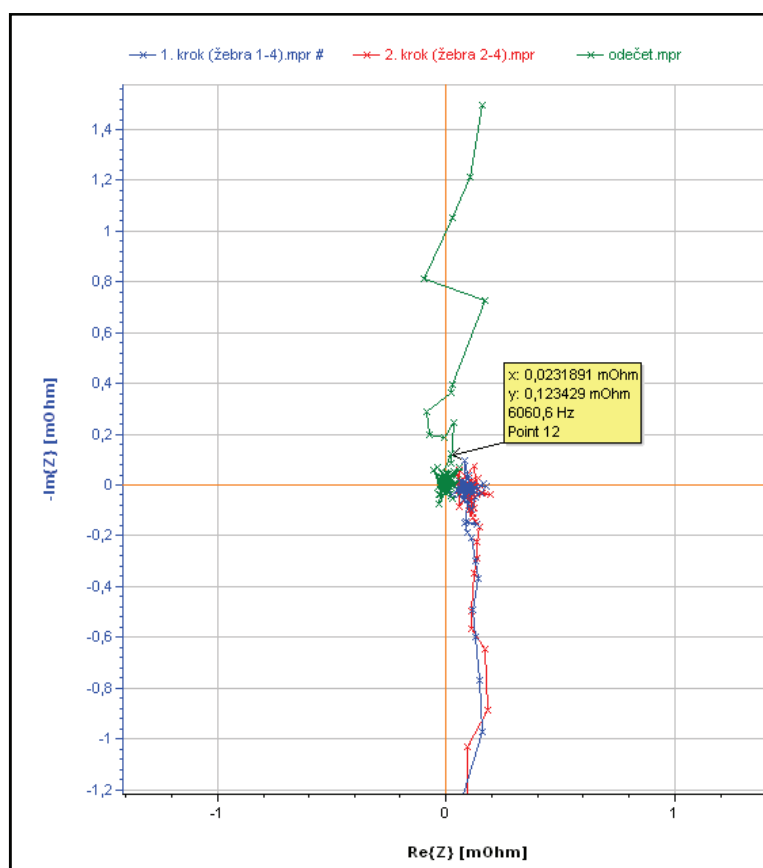
Při prvních pokusných měřeních bylo propojení mezi přístrojem Potenciostat VSP a měřenou elektrodou realizováno pomocí krokosvorek. Tím bylo přepojování měřících vodičů obtížné a měření nereprodukovatelné, protože kontakty tvořené zmíněnými krokosvorkami, se při opakovaném zapojování lišily svou impedancí.

Tyto problémy se mi podařilo vyřešit vyrobením redukce mezi konektory, používanými v laboratoři elektrochemických zdrojů Ústavu elektrotechnologie, a výstupem zmíněného měřicího přístroje, tvořeného banánky o průměru dva milimetry (viz obrázek č. 21). Na konstrukci této redukce byly použity zdička o průměru 2 mm a měděné vodiče o průřezu 0,15 mm.



Obr. 21: Měřicí přípravek.

Pomocí pokusu, který měl za úkol zjistit impedanční charakteristiku samotné redukce, a po odečtení jednotlivých kroků měření, popsanych ve čtvrté kapitole, bylo zjištěno, že výrobek při takovémto postupu zanáší do měření chybu, která je závislá na frekvenci. Pro kmitočty menší než 6 kHz je rozptyl reálné složky $\pm 0,05 \text{ m}\Omega$ a imaginární $0,08 \text{ m}\Omega$ (viz. obr. 22). Tato chyba se projevuje zejména při měření druhého kroku a v této práci je zanedbána.



Obr. 22: Impedanční charakteristika vyrobené redukce pro měření na 2. žeburu.

5.3 Program k odečtení jednotlivých kroků

Jak jsem se již zmínil ve čtvrté kapitole, kde popisuji měřicí metodu, odečtením kroků získáme impedanci dvouvrstvy, tvořené žebrem a aktivní hmotou. Abych si usnadnil toto odečítání a eliminoval tak vznik možných chyb z důvodu nepozornosti nebo odlišnosti kmitočtů, na kterých byl daný krok měřen, pokusil jsem se tuto úlohu automatizovat naprogramováním jednoduchého programu.

V prvé řadě je nutné naměřené hodnoty z jednotlivých kroků exportovat z měřicího softwaru EC-Lab do textových souborů, umožňujících další zpracování. Tyto soubory jsou poté načteny do programu, který jsem naprogramoval v C++ Builderu verzi 6.0. Po kliknutí na příslušná tlačítka se objeví dialogová okna, kde si uživatel vybere soubory

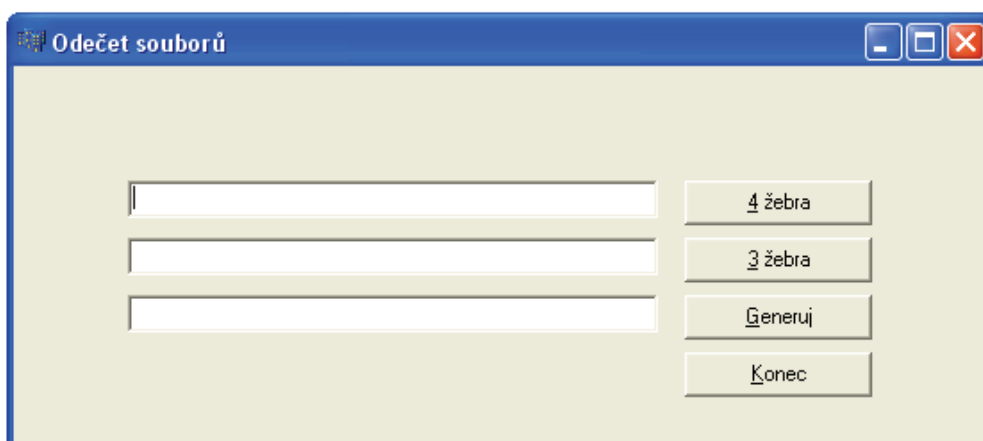
s hodnotami naměřenými přes tři a čtyři žebra. Tyto hodnoty jsou následně převedeny na čísla a uloženy do proměnných. Zároveň dojde k zobrazení názvů vybraných souborů v textových polích vedle příslušných tlačítek.

Pokud uživatel zadá do třetího, zatím volného textového pole přímo název a stiskne tlačítko „Generuj“, dojde k vytvoření nového souboru do adresáře, určeného cestou zobrazovanou nad všemi textovými poli. Tato cesta je zároveň shodná s adresou posledního načítaného souboru.

Pokud uživatel žádný název nezadá a stiskne tlačítko pro generování, dojde k zobrazení dialogového okna pro ukládání. Poté si uživatel může zvolit nejen název, ale také adresář uložení.

Hlavní výhodou tohoto programu je, že zamezí nejen prohození při odečítání, ale zároveň hlídá, zda se shoduje počet měřených bodů a zda jsou odečítány hodnoty, měřené na stejných kmitočtech. V případě, že tyto podmínky nejsou splněny, zobrazí se chybová hláška.

Generované soubory je nutné poté importovat zpět do měřicího softwaru EC-Lab, který umožňuje hledání náhradního obvodu, objasňujícího děje, probíhající ve zkoumaném systému.



Obr. 23: Program pro odečítání jednotlivých kroků měření.

6 Měření

6.1 Nastavení přístroje a volba zapojení

6.1.1 Potenciostat VSP

Veškerá měření uvedená v této práci byla prováděna na měřicím zařízení Potenciostat VSP, zobrazeném na obrázku č. 24. Základní parametry tohoto přístroje s ohledem na prováděná měření uvádí tabulka č. 2.



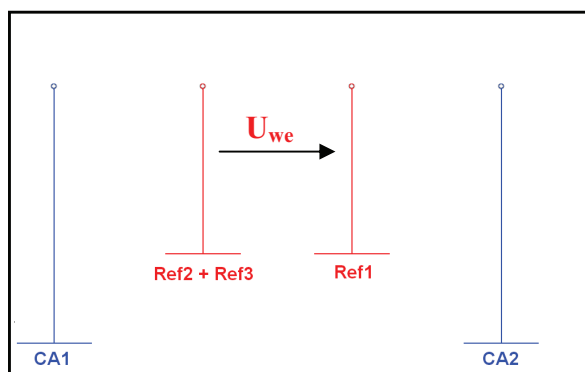
Obr. 24: Potenciostat VSP [5].

Tab. 2: Základní parametry přístroje Potenciostat VSP.

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

6.1.2 Zapojení a nastavení přístroje

Po prostudování manuálu a prozkoumání jednotlivých způsobů připojení přístroje k měřenému systému v něm uvedených bylo zjištěno, že je nutné vymyslet zapojení nové. To se nakonec po mnohých pokusech a měřeních podařilo. Výsledek je znázorněn na obrázku číslo 25. U tohoto zapojení je impedance určována jako podíl proudu, který je do měřeného systému přiváděn vodiči označenými CA1 a CA2 (na obrázku označeny modře), a napěťové odezvy na tento proud měřené mezi svorkami Ref (na obrázku označeny červeně).



Obr. 25: Schéma zapojení.

Dalším krokem bylo zvolení galvanostatické nebo potenciostatické metody, které jsou blíže popsány v kapitole 3.4.1. Pokusnými měřeními byla nakonec určena metoda galvanostatická jako vhodnější, protože proudy protékající měřeným systémem byly menší.

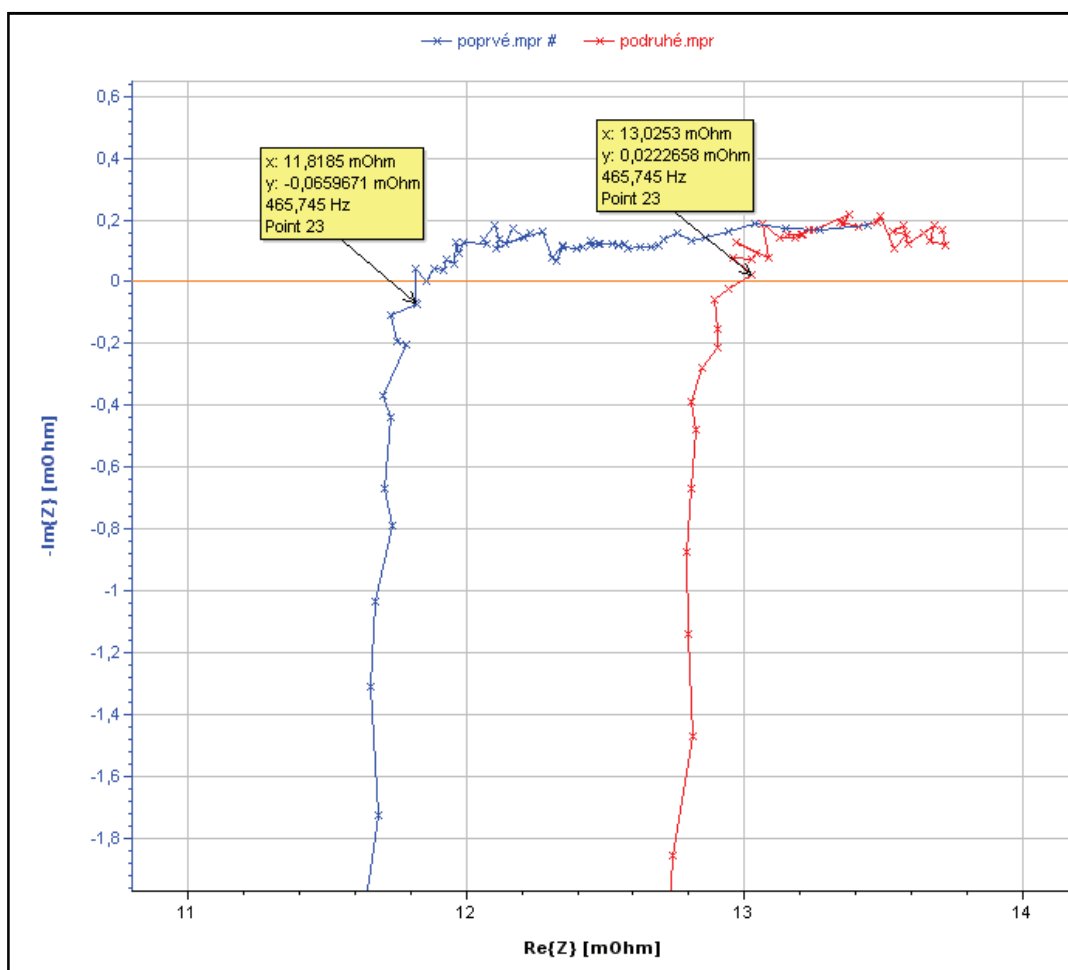
Aby výsledky byly co nejpřesnější a měření co nejkratší (kvůli ovlivnění měřeného systému), byly zbylé parametry voleny tak, jak zobrazuje tabulka č. 3. Při takovémto nastavení trvalo změření jednoho kroku přibližně 48 minut.

Tab. 3: Parametry měření.

Kmitočet	100 0000 - 0,01 Hz
Bodů na dekádu	10
Amplituda budicího signálu	20 mA
Doba ustálení	1 perioda
Počet měření na jednom kmitočtu	5
Proudové omezení	100 mA

6.1.3 Určení míry ovlivnění měřeného systému

Pokusnými měřeními bylo dokázáno, že při opakovaném měření dochází ke zvýšení reálné složky impedance měřeného systému. To může být způsobeno průchodem budicího signálu nebo ději probíhajícími v hmotě po odpojení akumulátoru od nabíjecího zdroje. Výsledky tohoto měření jsou na obrázku č.26, kde vidíme průběhy téhož měření, prováděného bezprostředně po sobě. Tato změna činí přibližně 9,79 %.



Obr. 26: Posun impedanční charakteristiky při opakovaném měření.

6.2 Výsledky měření

Výsledky měření uvádějí obrázky na stranách 31 - 35, řazeny postupně od akumulátoru nabitého na 70%, po úplné vybití.

K naměřeným průběhům jsem se dále snažil najít jeden ekvivalentní obvod (obrázek číslo 27), který by interpretoval co nejpřesněji naměřené výsledky, a pomocí něhož by bylo možné určit chemické změny, ke kterým v průběhu vybíjení akumulátoru dochází.

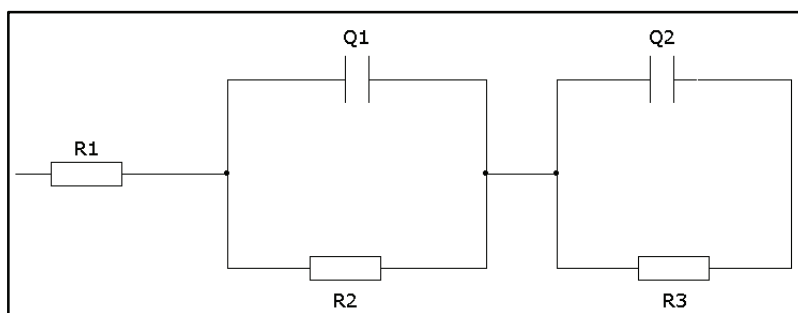
Přesnost, se kterou se mi podařilo daný průběh nahradit, je dána χ^2 . Tato odchylka je v použitém měřicím softwaru definována vztahem č. 2, a platí, že čím je menší, tím průběh náhradního obvodu přesněji odpovídá průběhu naměřenému [1].

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{|Z_{\text{měř.}(i)} - Z_{\text{param.}(f_i, \text{param})}|^2}{\sigma_i^2} \quad (2)$$

$Z_{\text{měř.}(i)}$impedance měřená na i-tém kmitočtu

$Z_{\text{param.}(f_i, \text{param})}$impedance náhradního obvodu po dosazení příslušných parametrů a kmitočtu

σ_isměrodatná odchylka



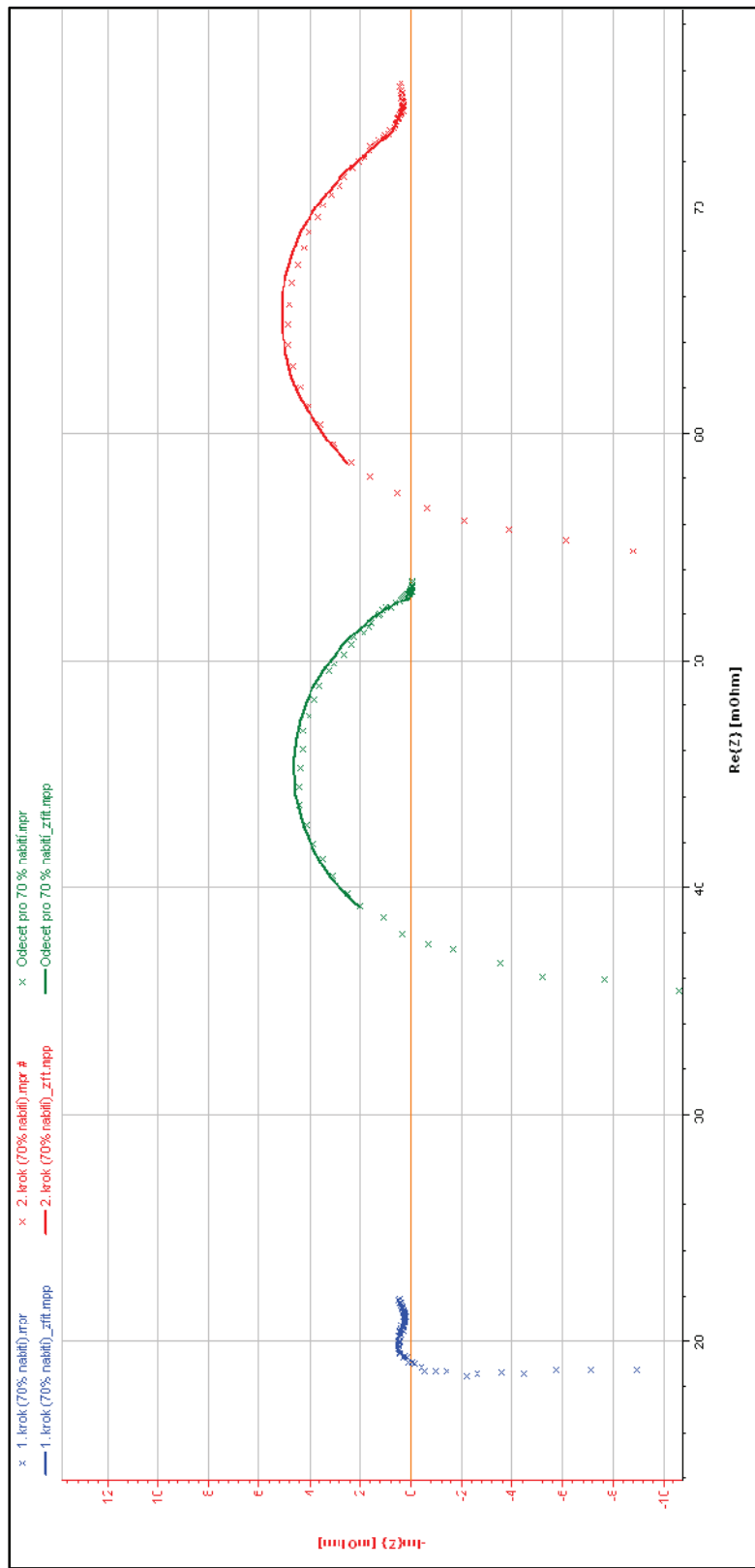
Obr. 27: Schéma zvoleného náhradního obvodu.

V měřicím softwaru EC-Lab je prvek CPE označován jako Q, a pro jeho impedanci platí [1]:

$$Z_Q(f) = \frac{1}{Q \cdot (j2\pi f)^\alpha} \quad (3)$$

Tab. 4: Parametry náhradního obvodu pro akumulátor nabitý na 70 %:

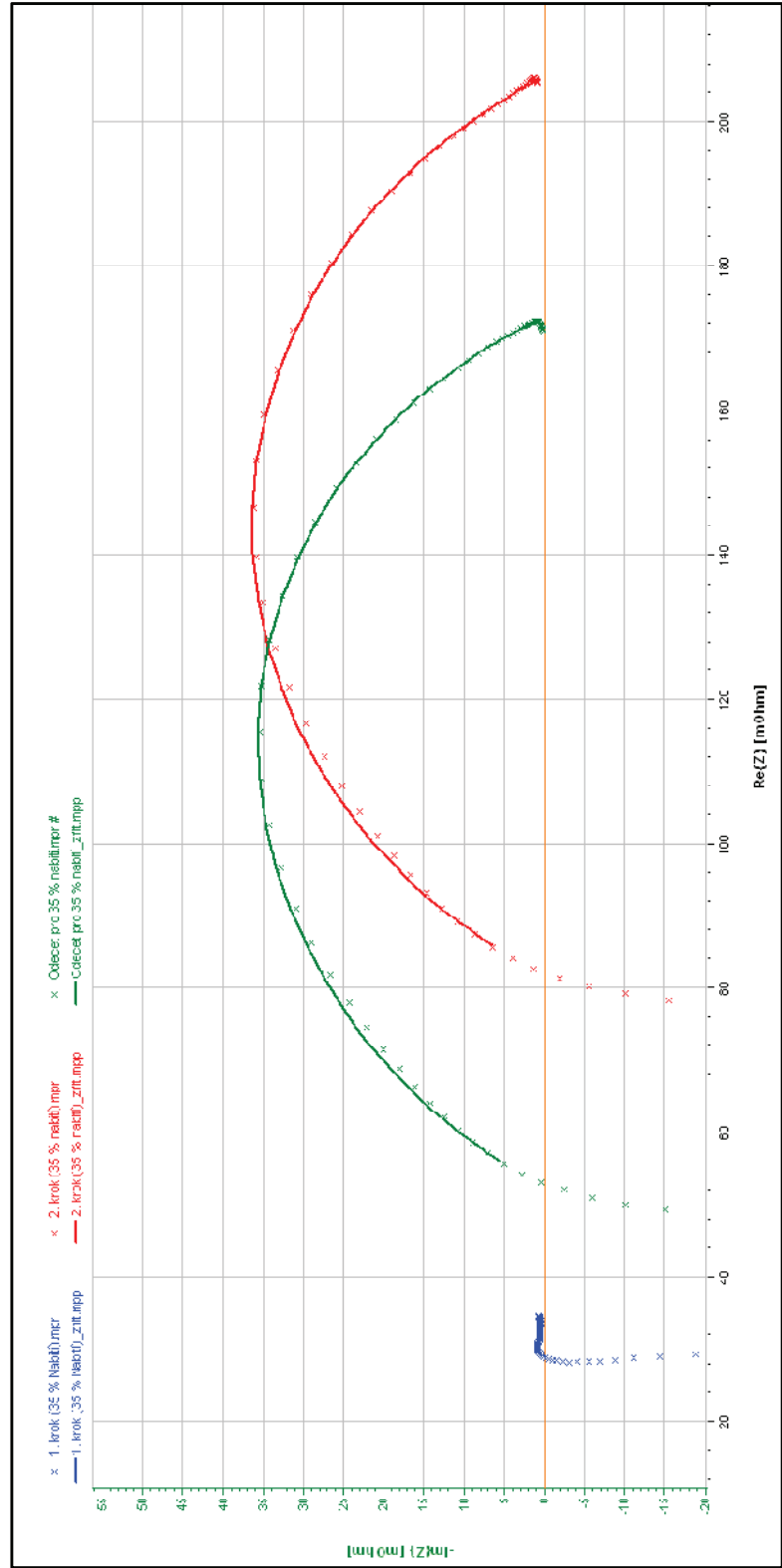
param.	1. krok	2. krok	odečet:	jednotky
R1	0.019	2.533e-3	0.0376E	Ω
Q1	550	0.792	9.38e-E	$F_{s\alpha-1}$
a1	0.257	0.7504	0.8565	
R2	2.155e-3	0.01385	25.52e-E	Ω
Q2	4.240	1.047	0.220	$F_{s\alpha-1}$
a2	0.7573	0.0602	0.6399	
R3	1.263e-3	0.0659	0.01514	Ω
χ^2	0.2303e6	11.49e-E	3.62e-6	



Obr. 28: Impedanční charakteristika jednotlivých kroků a jejich odečet pro akumulátor nabitý na 70 %.

Tab. 5: Parametry náhradního obvodu pro akumulátor nabíjí na 35 %:

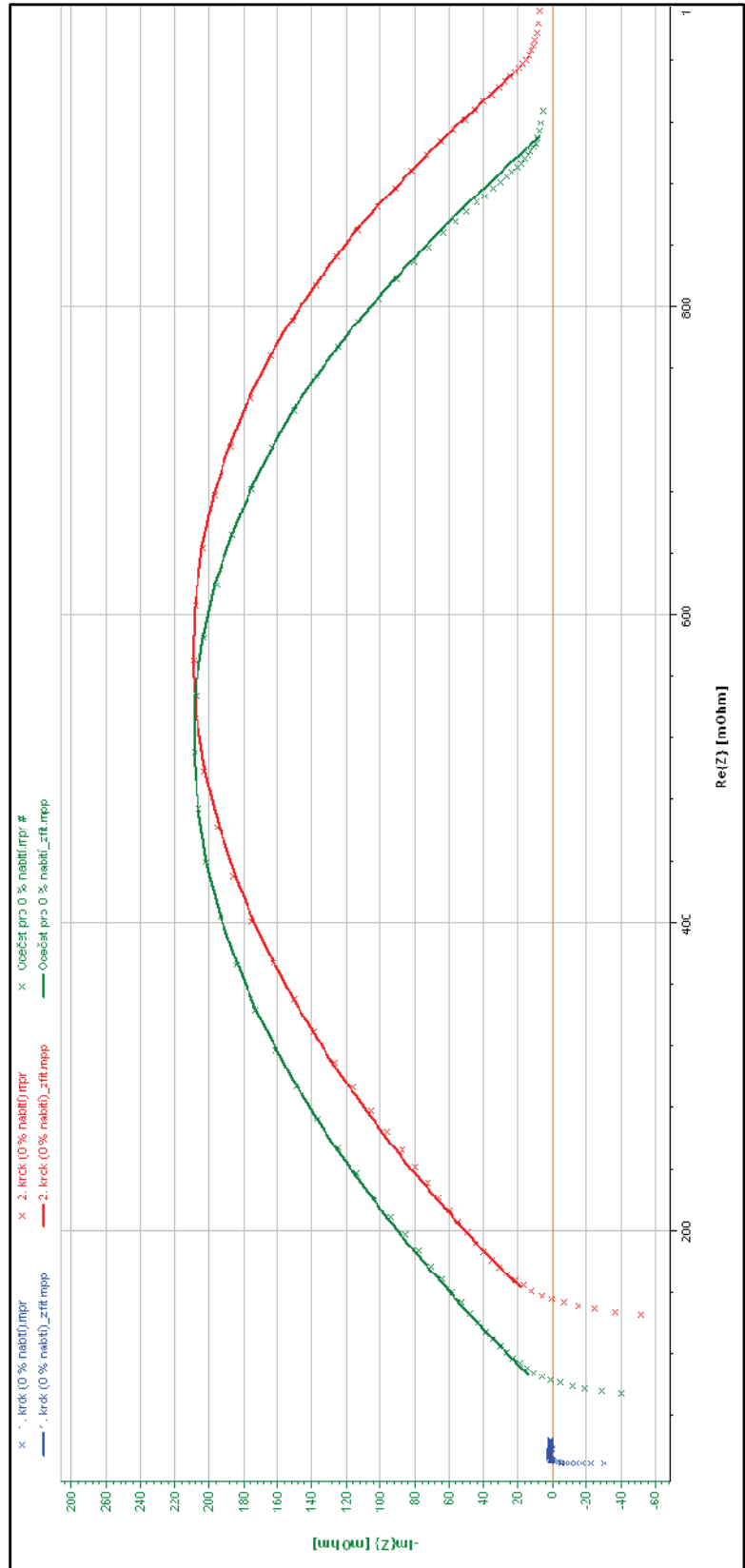
param.	1. krok	2. krok	odečet	jednotky
R1	0,028 83	0,077 03	0,052 4	Ω
Q1	0,858 3	0,065 86	0,072 8	$F_{S^{\alpha-1}}$
a1	0,734 9	0,673 4	0,710 2	
R2	2,609e-3	0,124 4	0,098 35	Ω
Q2	136,6	5,177e-12	0,256 7	$F_{S^{\alpha-1}}$
a2	0,497 4	0,776	0,630 5	
R3	2,727e-3	4,65e-3	0,021 98	Ω
χ^2	0,696 4e-6	83,31e-6	74,31e-6	



Obr. 29: Impedanční charakteristika jednotlivých kroků a jejich odečet pro akumulátor nabíjí na 35 %.

Tab. 6: Parametry náhradního obvodu pro vybitý akumulátor:

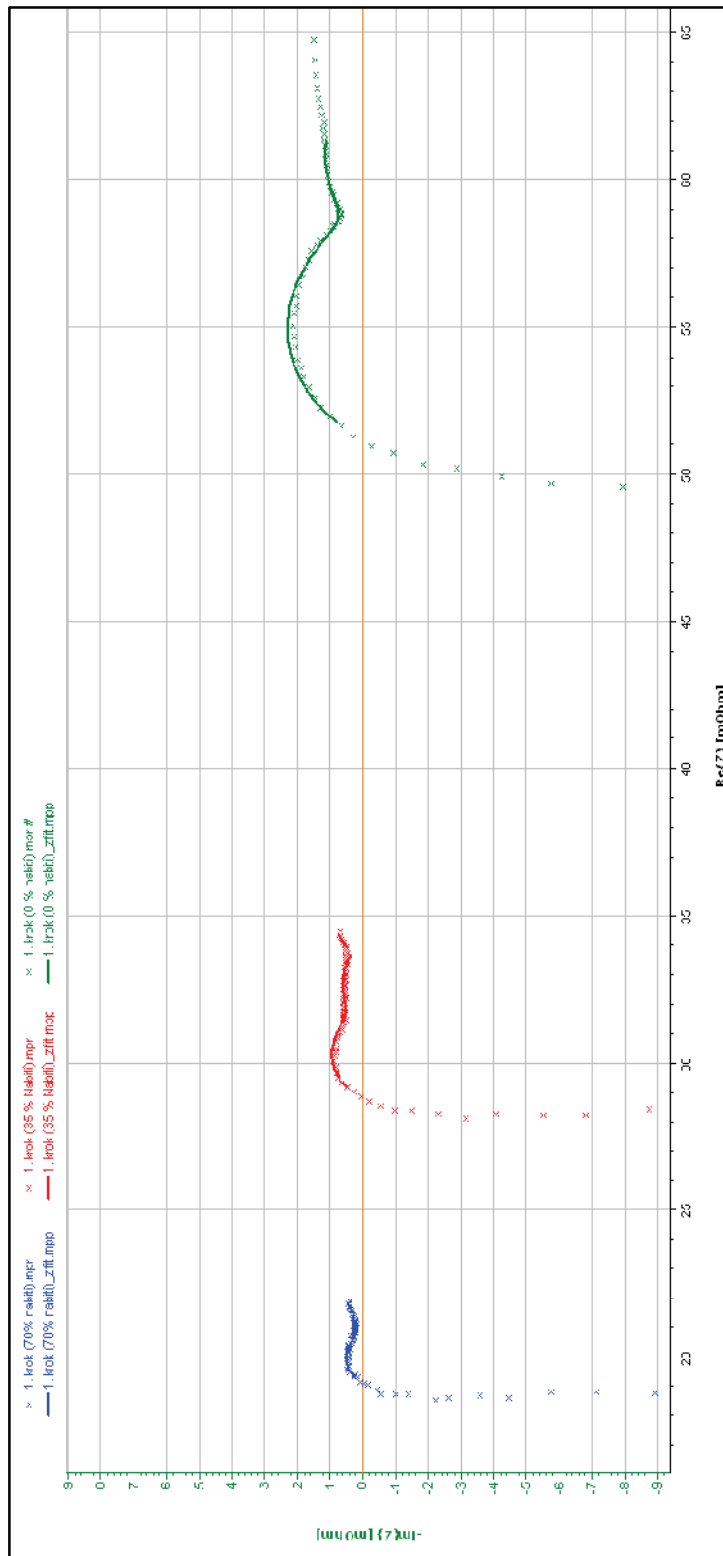
param.	1. krok	2. krok	odečet	jednotky
R1	0,051 29	0,144 3	0,092 33	Ω
Q1	190,6	0,130 4	0,142 1	$F S^{\alpha-1}$
α_1	0,540 8	0,486 8	0,479 2	
R2	4,999e-3	0,524 2	0,527 2	Ω
Q2	0,486 8	0,069 45	0,064 26	$F S^{\alpha-1}$
α_2	0,709 9	0,771	0,783 7	
R3	7,182e-3	0,304 5	0,298 4	Ω
χ^2	3,664e-6	0,437 5e-3	1,173e-3	



Obr. 30: Impedanční charakteristika, jednotlivých kroků a jejich odečet pro vybitý akumulátor.

Tab. 7: Parametry náhradního obvodu pro první kroky měření:

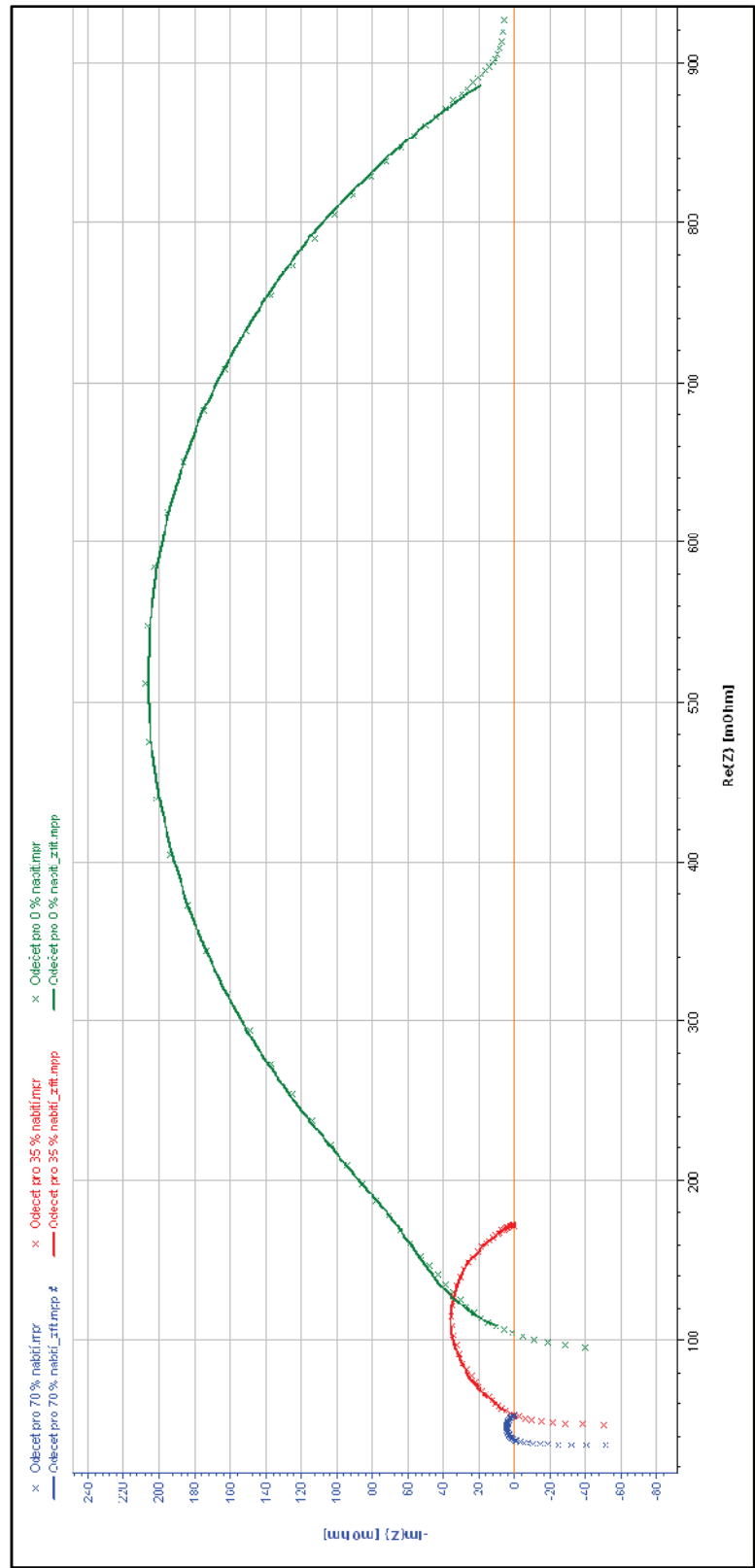
param.	0 % nabíť	35 % nabíť	70 % nabíť	jednotky
R1	0,051 29	0,028 83	0,019 1	Ω
Q1	190,6	0,858 3	560	$F_{S^{\alpha-1}}$
a1	0,540 8	0,734 9	0,297	
R2	4,998e-3	2,609e-3	2,155e-3	Ω
Q2	0,486 8	136,6	4,248	$F_{S^{\alpha-1}}$
a2	0,709 9	0,497 4	0,737 3	
R3	7,182e-3	2,727e-3	1,263e-3	Ω
χ^2	3,664e-6	0,696 4e-6	0,230 9e-6	



Obr. 31: Impedanční charakteristiky měřené v prvním kroku při různých stupních nabití akumulátoru.

Tab. 8: Parametry náhradního obvodu pro průběhy po odečtu:

param	1 % nabíjení	35 % nabíjení	70 % nabíjení	jednotky
R1	0,082 33	0,062 4	0,037 68	Ω
Q1	0,142 1	0,072 8	-9,38e-6	F S $_{\alpha-1}$
a1	0,479 2	0,710 2	0,656 5	
R2	0,577 2	0,098 36	25,52e-9	Ω
Q2	0,064 26	0,256 7	0,226	F S $_{\alpha-1}$
a2	0,783 7	0,630 5	0,699 9	
R3	0,258 4	0,021 98	0,015 14	Ω
χ^2	1,175e-3	74,31e-3	3,02e-6	



Obr. 32: Průběhy po odečtu jednotlivých kroků.

6.3 Diskuze měření

Pro nahrazení ekvivalentním obvodem byla volena část průběhu od průsečíku s osou x do bodu, měřeného při kmitočtu 100 mHz, protože při měření nižšími kmitočty, které trvá delší dobu, se začínaly více projevovat jevy, popsané blíže v kapitole 6.1.3. Tyto jevy měly za následek nárůst převážně reálné složky impedance, zatímco složka imaginární zůstávala téměř konstantní.

Dobu potřebnou k naměření impedance na dané frekvenci lze určit dosazením nastavených hodnot do rovnice 3.

$$t = \frac{p_w + N_a}{f} \quad (4)$$

p_w periody po které přístroj čeká na ustálení systému

N_apočet měření na jednom kmitočtu

ffrekvence

Pro nastavení uvedená v této práci je délka měření posledních pěti bodů charakteristiky znázorněna v tabulce č. 7.

Tab. 9: Časy potřebné pro změření posledních pěti bodů charakteristiky:

frekvence [mHz]	potřebný čas [min]
10	10
12,63	7,92
15,96	6,27
20,16	4,96
25,47	3,93

Z obr. č. 30, znázorňujícího průběhy naměřené v prvním kroku metody, je na první pohled vidět, že s rostoucím stupněm vybití akumulátoru, docházelo na experimentální kladné elektrodě k nelineárnímu nárůstu vnitřních odporů a kapacit dvouvrstev. Ještě více tento nárůst projevoval po odečtu jednotlivých kroků (obr. č. 31).

Protože olověný akumulátor je složitý elektrochemický systém, kde se vyskytuje velké množství látek se zcela odlišnými elektrochemickými vlastnostmi, je velice pravděpodobné, že průběhy, které se mi nejlépe podařilo nahradit ekvivalentním obvodem, nahrazujícím dvě dvouvrstvy, představují ve skutečnosti dvouvrstev více. Pro jejich jednoznačné odlišení je však nutné další měření.

7 Závěr

V teoretické části své bakalářské práce se stručně zabývám rozdělením elektrochemických zdrojů na primární, sekundární a palivové články. Dále se podrobněji věnuji olověným akumulátorům, které tvoří nedílnou součást zmíněných sekundárních článků, a kterých se mé experimenty týkaly.

Měření bylo prováděno pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie, což je analytická metoda, která spočívá ve vyhodnocování impedanční odezvy měřeného elektrochemického systému buzeného malým harmonickým signálem o různých frekvencích. Výsledky bývají nejčastěji analyzovány pomocí náhradních obvodů, které mají za úkol osvětlit chemické reakce, k nimž v měřeném systému dochází. Tato metoda bývá často volena jako metoda doplňková k jinému zkoumání. Alternativou k experimentům uvedeným v této práci by bylo například zkoumání pod mikroskopem, takže by bylo nutné experimentální elektrodu rozřezat a další měření by již nebylo možné.

Pro zkoumání dějů, probíhajících na kladné, napastované experimentální elektrodě v závislosti na stavu nabití akumulátoru, jsem volil dvoukrokovou metodu.

Získané charakteristiky nejlépe nahrazoval obvod, složený ze dvou radlesových článků, odpovídajících dvěma dvouvrstvám. Ale vzhledem k tomu, že olověný akumulátor je velice složitý elektrochemický systém, lze se domnívat, že ve skutečnosti průběhy znázorňují dvouvrstev více. Pro jejich jednoznačné odlišení je však nutné, aby kmitočty, na kterých se projevují, byly řádově jiné.

Hlavní chyba, kterou jsou získaná data zatížena, je pravděpodobně způsobena tím, že měření bylo prováděno bezprostředně po vybití akumulátoru, kdy probíhaly ještě difuzní děje. To se projevovalo nárůstem reálné složky impedance na nižších kmitočtech, zatímco složka imaginární zůstávala konstantní.

Výsledky potvrzují data již dříve získaná stejnosměrným měřením, která ukazují, že odpor při vybíjení akumulátoru narůstá. Střídavá metoda tvrzení obohacuje o informaci o kapacitě, která také zjevně narůstá. V náhradním obvodu ale nemůže být použit kondenzátor, neboť výsledná křivka vykazuje jisté zploštění. To je vyřešeno prvkem CPE (constant phase element), jehož použití se obvykle vysvětluje nehomogenitou povrchu. Oblouk se se snižujícím stavem nabití zplošťuje, což by se pravděpodobně dalo vysvětlit zvětšující se nehomogenitou povrchu, na kterém vzniká stále více síranu olovnatého.

V následujících semestrálních projektech a diplomové práci bych se chtěl dále zabývat problematikou impedančních měření na olověném akumulátoru a zopakovat uvedená měření ve více bodech. Pokud se podaří prokázat reprodukovatelnost výsledků měření, rád bych pokračoval dlouhodobým experimentem, který by sledoval změny v olověném akumulátoru během celé jeho délky života.

8 Zdroje

Literatura:

- [1] *EC-Lab Software User's Manual - Version 9.9x – July 2009*. 153 s.
- [2] KOZUMPLÍK, Josef. *Akumulátory motorových vozidel*. Praha: Nakladatelství dopravy a spojů, 1985. 236 s. Knižnice motoristů.
- [3] ORAZEM, Mark E.; TRIBOLLET, Bernard. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. [s.l.]: Wiley-Interscience, 2008. 560 s. ISBN 978-0470041406.
- [4] VANĚK, Milan; KŘIVÍK, Petr; NOVÁK Vítězslav. *Alternativní zdroje energie*. Brno, 2006. 158 s.
- [5] *VSP Installation and Configuration Manual*. 63s.

Internetové zdroje:

- [6] *Baterie na plný plyn* [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné na WWW: <http://www.fg-forte.cz/cz/kategorie/186-stanicni-baterie.aspx>
- [7] *Battery (electricity)* [online]. 2009 [cit. 2009-11-03]. Dostupné na WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%29#History
- [8] DEJMEK, Jiří. *Elektrochemické zdroje elektrické energie* [online]. 2008 [cit. 2010-05-04]. Dostupné na WWW: www.elektrochemie.zcu.cz/download.php?id=17
- [9] DUCHÁČEK, J.; RŮŽIČKA, L. *Akumulátor* [online]. 2005 [cit. 2009-11-05]. Dostupné na WWW: <http://www.motorkari.cz/clanky/jak-na-to/akumulator-3031.html>
- [10] *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)* [online]. [cit. 2009-11-01]. Dostupné na WWW: <http://corrosion-doctors.org/Electrochem/EIS.htm>

- [11] Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): 1. Basic Principles [online]. 2002 [cit. 2009-11-27]. Dostupné na WWW: <http://www.ecochemie.nl/download/content/App1011.pdf?PHPSESSID=d73209f2c72e2219c0b6f5487b9ea047>
- [12] Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): 2. Experimental Set-up [online]. 2002 [cit. 2009-11-27]. Dostupné na WWW: <http://www.ecochemie.nl/download/content/App1012.pdf?PHPSESSID=d73209f2c72e2219c0b6f5487b9ea047>
- [13] Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): 3. Data Analysis [online]. 2002 [cit. 2009-11-28]. Dostupné na WWW: <http://www.ecochemie.nl/download/content/App1013.pdf?PHPSESSID=d73209f2c72e2219c0b6f5487b9ea047>
- [14] Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost-Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics [online]. 2009 [cit. 2009-11-26]. Dostupné na WWW: <http://www.scribner.com/files/tech-papers/Scribner%20Associates%20-%20Electrochemical%20Impedance%20Spectroscopy%20for%20Fuel%20Cell%20Research.pdf>
- [15] FIALA, Václav. *Klasický palivový článek* [online]. 2008 [cit. 2010-05-08]. Dostupné na WWW: http://zatecsspse.cz/index.php?modul=article&name=vyzkum_vyvoj
- [16] HAMMERBAUER, Jiří. *Olověné akumulátory* [online]. 2005 [cit. 2009-11-02]. Dostupné na WWW: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>
- [17] *History of battery* [online]. 2009 [cit. 2009-11-03]. Dostupné na WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_battery
- [18] HORČÍK, Jan. *Palivové články* [online]. 2007 [cit. 2010-05-06]. Dostupné na WWW: <http://www.hybrid.cz/slovnicek/palivove-clanky>
- [19] HRUBÝ, Ondřej. *Zneškodnění odpadu s obsahem olova* [online]. 2008 [cit. 2009-12-11]. Dostupné na WWW: https://www.stag.utb.cz/apps/stag/dipfile/index.php?download_this_unauthorized=8562
- [20] *Internetové stránky firmy AKUtechnika* [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné na WWW: <http://www.akutechnika.cz/index.php?content=9&sub=5>
- [21] KAŠPAR, Jakub. *Novela zákona o odpadech: pro lepší třídění a recyklaci* [online]. 2008 [cit. 2010-05-28]. Dostupné na WWW: <http://www.mvcr.cz/clanek/novela-zakona-o-odpadech-pro-lepsi-trideni-a-recyklaci.aspx>

- [22] *Katalog výrobků firmy Autobateriepraha9*[online]. [cit. 2010-05-11]. Dostupné na WWW:
<http://www.autobateriepraha9.cz/stranka2.html>
- [23] KUNICKÝ, Zdeněk. *Recyklace polypropylenů z vyřazených automobilových baterií* [online]. 2009 [cit. 2009-12-11]. Dostupné na WWW:
<http://www.blf.cz/cena/2008/26.pdf>
- [24] LASIA, Andrzej. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* [online]. 2006 [cit. 2009-11-30]. Dostupné na WWW:
<http://www.chem.uw.edu.pl/studokt/wyklady/lasia/p1.pdf>
- [25] MELIŠKA, Michal. *Jak nabíjet baterky?* [online]. 2001 [cit. 2010-05-08]. Dostupné na WWW:
http://notebooky.idnes.cz/jak-nabijet-baterky-0ou-/tech-a-trendy-nb.asp?c=A011105_5160120_tech-a-trendy-nb
- [26] *Něco o elektroinstalaci* [online]. 2010 [cit. 2010-05-08]. Dostupné na WWW:
<http://www.shmoto.cz/index.php?nid=5044&lid=CZ&oid=754546>
- [27] *Palivové články* [online]. 2008 [cit. 2010-05-06]. Dostupné na WWW:
<http://trihybus.cz/palivove-clanky>
- [28] PORŠ, Zdeněk. *Co je to palivový článek* [online]. 2003 [cit. 2010-05-07]. Dostupné na WWW:
<http://www.tretipol.cz/181-co-je-to-palivovy-clanek>
- [29] *Redefining Electrochemical Measurement* [online]. 2009 [cit. 2009-11-28]. Dostupné na WWW:
http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm#Electrolyte%20Resistance
- [30] *Sekundární elektrochemické články* [online]. 2010 [cit. 2010-05-06]. Dostupné na WWW:
www.elektrochemie.zcu.cz/download.php?id=91
- [31] *Trakční a staniční olověné akumulátory* [online]. 2007 [cit. 2010-05-11]. Dostupné na WWW:
<http://web.fel.zcu.cz/fel/kae/NSA/Texty/Trak%ED%20baterie.pdf>
- [32] VLASÁK, Zdeněk. *Olověné automobilové akumulátory - konstrukce* [online]. 2002 [cit. 2010-05-05]. Dostupné na WWW:
http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf

- [33] VŠETEČKA, Roman. *Jak na baterie a akumulátory* [online]. 2004 [cit. 2010-05-05]. Dostupné na WWW:
http://technet.idnes.cz/jak-na-baterie-a-akumulatory-d1m/hardware.asp?c=A040517_5258399_hardware

Seznam zkratk:

CPE	(Constant phase element), Prvek s konstantní fází
EIS	(Electrochemical impedance spectroscopy), Elektrochemické impedanční spektroskopie
FRA	(Fervency response analyzer) Analyzátor frekvenční odezvy
Li-ion	(Lithium-ion batteries), Lithiové baterie
Li-pol	(Lithium-ion polymer batteries), Lithium-polymerové baterie
NiCd	(Nickel-Cadmium batteries), Nikl-kadmiové baterie
NiFe	(Nickel-iron batteries), Nikl-železné baterie
NiMH	(Nickel-Metal Hydride Cell), Nikl-metal hydridový článek
PE	(Polyethylene), Polyetylén
PVC	(Polyvinyl chloride), Polyvinylchlorid
R	(Resistance), Rezistance