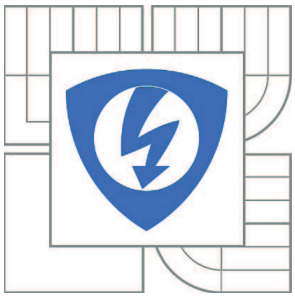


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

IMPEDANČNÍ MĚŘENÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

IMPEDANCE MEASUREMENT OF LEAD-ACID ACCUMULATOR

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE — Ing. PAVEL ABRAHAM

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2013

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá impedančním měřením olověného akumulátoru. Cílem práce bylo nastudovat problematiku současných možností impedančního měření na olověném akumulátoru, především však zjistit možnosti rozšířené rozdílové metody měření, ověřit její funkčnost a interpretovat výsledky získané jejím prostřednictvím. Původní stejnosměrná rozdílová metoda byla vyvinuta dříve v naší laboratoři elektrochemických zdrojů Ústavu elektrotechnologie. Původní i nová metoda je nedestruktivní, obě tudíž umožňují získávat informace o zkoumané elektrodě *in situ*. Nová metoda by navíc měla poskytnout podstatně větší soubor informací, neboť měření probíhá v širokém frekvenčním spektru.

Tato metoda byla použita ke sledování elektrod olověného akumulátoru, především pak rozhraní kolektor/aktivní hmota a aktivní hmoty samotné, a to v různých stavech a režimech provozu. Získané výsledky doplňují výsledky získané dříve a více tak osvětlují podstatu sledovaných degradačních mechanizmů. Dále byly porovnány elektrody s mřížkami z různých olověných slitin z hlediska rychlosti korozní vrstvy na rozhraní žebro / aktivní hmota elektrody. Byly získány nové poznatky o působení různých režimů nabíjení a vybíjení, zejména pak pulzních režimů, režimu částečného stavu nabití (PSoC) a režimu hlubokého cyklování.

Měření byla realizována především na zařízení BioLogic VSP. Měřicí režim tohoto zařízení byl optimalizován pro potřeby rozšířené rozdílové metody a použitých elektrod.

KLÍČOVÁ SLOVA

EIS, impedanční měření, rozšířená rozdílová metoda, olověný akumulátor, impedance aktivní hmoty, impedance kolektoru, pulzní režimy

ABSTRACT

This dissertation deals with impedance measurements of lead-acid accumulator. Main aim was to study recent problems of impedance measurements of lead-acid accumulator and most importantly to extend difference method and also to interpret its results. The original DC difference method was developed earlier at our Power Sources Laboratory of Department of Electrical and Electronic Technology. The DC difference method and also the new AC difference method are both non-destructive, which means that experimental data can be obtained *in situ*. New method provides more accurate set of information because of its wide frequency range nature.

Electrodes of lead-acid accumulator were analysed with special attention to collector / active mass double layer and to active mass itself. Various states and operation regimes were investigated. Obtained data contributed to better understanding of involved degradation mechanisms. Main aim of other experiment was to observe and interpret corrosion rates of electrode collector composed of various lead alloys. Last but not least charge and discharge regimes e.g. 100% deep of discharge regime, partial state of charge (PSoC) regime and pulse charge regime were analysed.

BioLogic VSP was the device used for almost all experimental measurements. It takes a lot of effort to optimise VSP operation regime. Best operation regime of VSP for the difference method was suggested too.

KEYWORDS

EIS, impedance measurements, extended difference method, lead-acid accumulator, impedance of active mass, impedance of collector, pulse regimes

Bibliografická citace

ABRAHAM, P. *Impedanční měření olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 109 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma „Impedanční měření olověného akumulátoru“ vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce doc. Ing. Petra Bači, Ph.D. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne ....

Ing. Pavel Abraham

Děkuji vedoucímu dizertační práce Doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za odborné konzultace dané problematiky. Dále děkuji Ing. Petru Křivíkovi Ph.D. za poskytnuté odborné rady a pomoc při vývoji softwaru. Též děkuji ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních prací a za možnost zúčastnit se celodenního kurzu zaměřeného na elektrochemickou impedanční spektroskopii ve Vídni, který vedl uznávaný odborník v oboru - profesor M. Orazem. Konečně bych rád poděkoval rodině za podporu a shovívavost během studia.

OBSAH

1 Úvod 10

2 Cíle práce 12

3 Stručně z historie olověného akumulátoru 13

3.1 Objev olověného akumulátoru a jeho vynálezce Gaston Planté 13

3.2 Vývoj olověného akumulátoru během dvacátého století 15

4 Podrobněji o olověném akumulátoru 16

4.1 Principy činnosti 16

4.2 Obecně o degradačních dějích 18

4.2.1 Souhrn jednotlivých degradačních dějů a jejich příčin 18

4.2.2 Předčasná ztráta kapacity (PCL) 22

5 Nabíjení a formace 28

5.1 Nabíjení konstantním proudem 28

5.2 Nabíjení s konstantním napětím 28

5.3 Pulzní nabíjení 29

5.3.1 Algoritmy pulzního nabíjení 29

5.3.2 Pulzní nabíjení jiných než olověných akumulátorů 30

5.3.3 Očekávané benefity pulzního nabíjení olověných akumulátorů 30

5.4 Formace 32

5.4.1 Příprava elektrod před formací 32

5.4.2 Formace a formační režimy 34

6 Impedanční měření 35

6.1 Historie impedančního měření 35

6.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) 37

6.3 Grafická reprezentace změřených dat 39

6.3.1 Souhrn impedančních vlastností akumulátoru 39

6.3.2 Speciální náhradní prvky 41

6.4 Impedance elektrochemického článku 43

6.4.1 Dynamický systém akumulátoru 43

6.4.2 Rozdíl mezi elektrickým odporem rezistoru a elektrochemického článku 43

6.4.3 Elektrolytická dvouvrstva 44

6.4.4 Vliv porosity elektrod 46

7 Použité metody, přístroje a zařízení 47

7.1 Rozdílové metody 47

7.1.1 Původní rozdílová metoda 47

7.1.2 Rozšířená rozdílová metoda 47

7.1.3 Software umožňující hromadný import dat a výpočet Z_k 50

7.2 Měřící pracoviště 50

7.2.1 Manuální pracoviště 50

7.2.2 Pracoviště na platformě Agilent 51

7.2.3 Potenciostat VSP 51

7.2.4 Ústředna 53

7.3 Experimentální elektroda s nespojitým systémem paralelních žeber 53

7.4 Experimentální články 55

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 56

8.1 Manuální měření 56

8.1.1 Měření na odporově - kapacitním modelu elektrody 56

8.1.2 Experimenty s nenapastovanou kladnou elektrodou 57

8.1.3 Ověření časové stálosti naměřených hodnot 60

8.1.4 Ověření linearity proudové odezvy 60

8.1.5 Ověření, že vytvoření korozní vrstvy nenaruší linearitu proudové odezvy 61

8.1.6 Experiment s nenapastovanými elektrodami s žebry z různých olověných slitin 62

8.1.7 Ustálení napětí napastované elektrody 67

8.1.8 Experiment s postupným vybíjením záporné a kladné elektrody 67

8.2 Automatizovaná měření 69

8.2.1 Měření na modelu TestBox-4 69

8.2.2 Nastavení VSP 70

8.2.3 Měření nenapastované elektrody 70

8.2.4 Měření záporné a kladné napastované elektrody 72

8.2.5 Závislost impedance kladné elektrody na nabití článku 75

8.2.6 Měření záporné napastované elektrody cyklované v režimu PSoC po dobu 1 měsíc 79

8.2.7 První experiment s příměsemi v záporné aktivní hmotě 81

8.2.8 Druhý experiment s příměsemi v záporné aktivní hmotě 82

8.3 Experimenty s pulzním nabíjením a pulzní formací doprovázené impedančním měřením 84

8.3.1 Obnova dlouhodobě nepoužívaného článku pomocí pulzního nabíjení 84
8.3.2 Experiment s pulzní formací 90
9 Závěr 102
10 Literatura 106
11 Seznam použitých zkratek 109

1 ÚVOD

V dnešní době dochází k neustálému nárůstu spotřeby elektrické energie, proto je třeba hledat její nové zdroje a zdokonalovat ty stávající. Mnohem větší význam by měl být přikládán nekonvenčním a obnovitelným zdrojům energie. Zdroje elektrické energie používané v budoucnosti, by měly oproti dnešním mít vylepšená jistá kritéria; jako nejdůležitější se mi jeví nejenom zlepšování důležitých parametrů a vlastností, ale také ekologie výroby, použití a likvidace takového zdroje. Je však jisté, že jejich cena bude i nadále hrát velkou roli a prosadí se i méně ekologická řešení.

Elektrickou energii není snadné uchovávat, proto se energie uchovává v podobě nějaké primární energie, která je pak přeměněna na energii elektrickou – například mechanická energie vody nad turbínou, nebo tepelná energie, která se uvolní při spalování biopaliva. Jedním z možných způsobů, jak uskladnit elektrickou energii v menším měřítku jsou akumulátory, které se vyrábějí v mnoha provedeních – tato práce se zaměřuje na olověné akumulátory a snaží se více pochopit děje, ke kterým dochází v průběhu života takového akumulátoru.

Mnoho lidí nezasvěcených do problematiky elektrochemických zdrojů se domnívá, že olověný akumulátor je neekologický z důvodu toxicity olova. Olověné akumulátory mají však velmi dobře zvládnutou technologii výroby, jsou spolehlivé a relativně levné. Naprostá většina materiálu použitého v nových olověných akumulátorech pochází ze starých recyklovaných kusů. Díky recyklaci tak můžeme olověný akumulátor považovat za ekologický zdroj elektrické energie. Důležitým předpokladem ekologického zpracování je však návrat použitých olověných akumulátorů na odběrová místa. Objem recyklace dokládá statistika kovohutě Příbram za rok 2008, kdy bylo vyrobeno 36 077 tun čistého olova ze 48 064 tun olověných odpadů[1]. Celosvětová produkce olova (včetně olova z recyklace) v roce 2003 byla 6.7 milionu tun. V USA, které jsou jedním z největších světových producentů olova, tvořilo recyklované olovo 63% z celkové tamní produkce[2]. Internetové stránky společnosti Johnson Controls uvádějí, že olověné baterie jsou v současnosti recyklovány z více než 97%[3].

Olověný akumulátor byl vynalezen již více než před sto lety, a tak by se mohlo zdát, že je již dokonale prozkoumán. Ovšem není tomu tak. Tato dizertační práce se zabývá problémy, jejichž řešení si vynutil a umožnil především pokrok v oblastech, které s olověnými akumulátory blízce souvisejí.

Velký pokrok nastává například v oblasti zdokonalování řídící a měřící elektroniky, která umožňuje stále větší kontrolu nad akumulátorem, zejména pak nad řízením procesů nabíjení a vybíjení, a také stále přesnější měření; to umožňuje získat stále přesnější výsledky a data dříve nedostupná. Řídící a měřící elektronika umožňuje též modifikovat proces provozu olověného akumulátoru. Pro nasazení takového systému do praxe však bude rozhodující, zda se ukáže, že výhody, které přináší složitější zařízení, převažují nad jeho pořizovacími náklady.

Objevují se i různé nové provozní režimy a aplikace, ve kterých akumulátor může pracovat. Zatímco například provozní režimy u startovacích akumulátorů se zdají být již poměrně dobře prozkoumány a výrobní postupy těchto akumulátorů jsou optimalizovány tak, aby životnost byla 4-6 let, akumulátory určené pro provoz v hybridních elektrických vozidlech (HEV) stále skýtají mnoho problémů k vyřešení. Akumulátor se totiž při provozu v HEV většinu času nachází ve stavu částečného nabití (PSoC). V tomto stavu jsou však dominantní jiné degradační mechanizmy a tak jsou jiné i příčiny selhání

akumulátorů než v běžných akumulátorech se zaplavenou konstrukcí. Ve stavu PSoC se často nacházejí i akumulátory použité v kombinaci se solárními panely nebo jinými alternativními zdroji energie.

Tato práce se zabývá impedančním měřením olověného akumulátoru v různých režimech a stavech. Informace byly získávány pomocí stejnosměrné rozdílové metody již dříve užívané na našem pracovišti[4] a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS), což je metoda měření impedance v širokém frekvenčním spektru běžně používaná ve světě. Fůzí těchto metod vznikla rozšířená rozdílová metoda. Vyvinout a ověřit použitelnost této metody bylo jedním z hlavních cílů této práce. Pomocí synergie uvedených metod lze totiž rozšířit množství získávaných informací v porovnání s měřením pouze stejnosměrnou rozdílovou metodou či EIS. Nové informace se týkají především dvouvrstev a vrstev projevujících se kapacitní složkou impedance, kterých se v systému olověného akumulátoru nachází hned několik, a reflektují jejich změny v závislosti na změnách různých parametrů olověného akumulátoru.

Podstatnou část této práce pak tvoří konkrétní problémy v kontextu nové metody – režimy provozu, použité příměsi a další. Nemalá část práce je pak věnována porovnání různých pulzních režimů formace. Vzhledem k často několika měsíčnímu charakteru těchto experimentů, však tato práce nemůže přinést odpovědi na všechny otázky, které dosud nebyly zcela objasněny. Další podrobnosti jsou uvedeny v kapitole zabývající se konkrétními cíli této práce.

2 CÍLE PRÁCE

… nastudovat problematiku impedančního měření v elektrochemii, tak jak je uvedena ve vědeckých publikacích. Seznámit se s faktory ovlivňujícími měření. Seznámit se se systémem modelových schémat zapojení obvodových prvků odpovídajících výsledkům měřené testovací elektrody.

… vyvinout novou metodu pro impedanční měření v olověném akumulátoru, která bude vycházet z metody známé ve světě jako EIS (elektrochemická impedanční spektroskopie) a metody čtyřbodového stejnosměrného měření vyvinuté v minulosti na Pracovišti elektrochemických zdrojů na ústavu Elektrotechnologie. Nově vyvinutá metoda by měla být kombinací uvedených metod. Měla by umožnit měřit nikoli celý akumulátor, ale jednotlivá žebra experimentálních elektrod a změny na nich.

…pro tuto novou metodu vytvořit automatizované měřící pracoviště. Automatizované pracoviště by mělo významně zrychlit získávání výsledků experimentálních měření, a také vyloučit chyby zaviněné při manuálním měření lidským faktorem. Automatizované pracoviště bude řízeno programem napsaným v programovacím jazyku VEE Pro 8.0, který bude ovládat generátor vstupního sinusového signálu, bude zajišťovat přepínání jednotlivých měřených žeber elektrody, a bude obsluhovat osciloskop, pomocí něhož se budou vyhodnocovat průběhy napětí, proudu a vzájemné posunutí těchto signálů.

… vytvořenou metodu použít na zjišťování rychlosti koroze mřížek nenapastovaných elektrod a tedy možné životnosti akumulátorů, jejichž elektrody (případně nosný substrát v případě bipolárního olověného akumulátoru) budou vyrobeny z vybraných olověných slitin. V průběhu experimentu by na žebrech experimentálních elektrod měla vznikat korozní vrstva, která by měla mít kapacitní charakter, a jejíž zvětšování by mělo vést ke změnám impedance jednotlivých žeber. Pro impedanční měření použít testovací elektrody, vyrobené na Pracovišti elektrochemických zdrojů z průmyslově vyráběných mřížek pro akumulátory.

… vyhodnotit zjištěné výsledky, porovnat jednotlivé olověné slitiny z hlediska jejich životnosti a korozní rychlosti v kyselině sírové.

… sledovat jak se mění výsledky impedančního měření v průběhu cyklování napastovaných elektrod při stoprocentním vytěžování aktivních hmot a zjistit zda by bylo možné použít této metody i pro vyhodnocování stavu elektrod při jiných experimentech probíhajících na Pracovišti elektrochemických zdrojů.

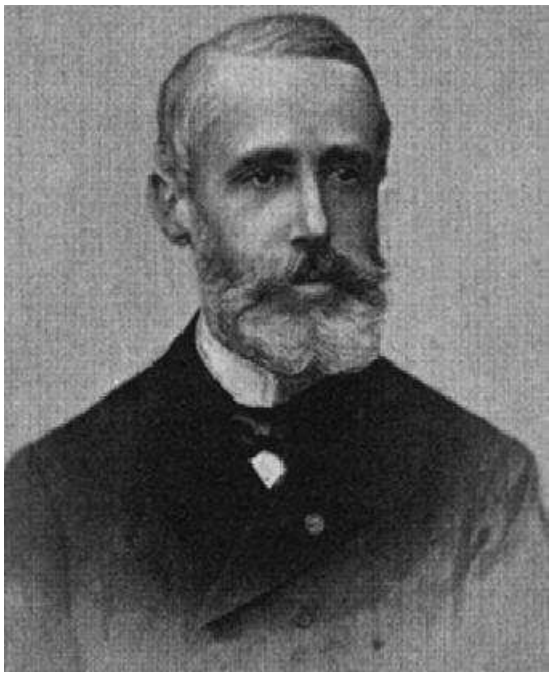
… navrhnout další možná využití do budoucna, a pokud se v průběhu experimentů zjistí nějaká omezení této metody, navrhnout opatření pro jejich eliminaci.

3 STRUČNĚ Z HISTORIE OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

3.1 Objev olověného akumulátoru a jeho vynálezce Gaston Planté

Raimond Louis Gaston Planté se narodil 22. dubna roku 1834 ve Francii poblíž Paříže jako prostřední ze tří bratrů, kteří se později proslavili každý ve svém odvětví. Nejstarší se zabýval právem, Gaston fyzikou a nejmladší byl jedním z nejlepších pianistů Paříže.

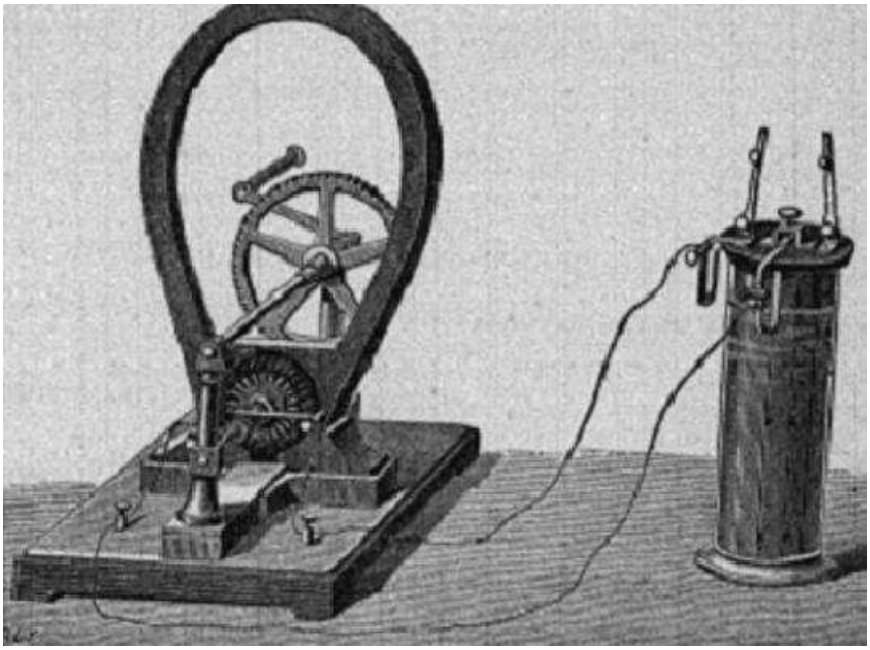
Mladý Gaston byl všestranně talentovaný, mimo jiné maloval a byl hudebníkem. Své schopnosti však zaměřil především na literaturu, přírodní vědy, matematiku a fyziku. Plynule hovořil anglicky, německy, španělsky a italsky. Četl v řečtině a latině a studoval literaturu v původních jazycích dalších evropských zemí. Vystudoval Sorbonu – nejprestižnější pařížskou univerzitu. Planté se původně zabýval paleontologií. Objevil velkého bezkřídlého ptáka, který na Zemi žil před 55 miliony lety. Ten to druh byl pojmenován podle jeho jména gastornis parisiensis Francouzskou akademií věd.



Obrázek 3.1: Gaston Planté[5]

Svoji klíčovou práci o olověných akumulátorech prezentoval Planté Akademii věd v roce 1860. Od roku 1875 se zaměřil na studium vysokých napětí, výbojů, elektrické jevy v atmosféře a využití elektřiny při léčení. Plantého baterie také napájely elektrické lampy horníků, dále elektrické zvonky, elektrické svíčky a obloukové lampy, elektrické brzdy parních vlaků atd.

V roce 1880 Plantému zemřel otec. Možná právě proto se v následujících letech zaměřil na výzkum různých mysteriózních jevů jako kulový blesk nebo polární záře. Pomocí svých experimentů byl schopen reprodukovat blesky v miniaturním měřítku. Věnoval se výzkumu statické elektřiny a dynamické elektřiny z baterií. Tak vynalezl mechanické zařízení s rotujícím komutátorem. Dosahoval napětí až 200 000 V.



Obrázek 3.2: Nabíjení Plantého článku Grammeho generátorem[5]

Na výstavě ve Vídni v roce 1873 Planté předvedl kombinaci parního motoru (s generátorem) s dva kilometry vzdálenou pumpou[5].

Byť byl olověný akumulátor vynalezen již v roce 1859, až tato výstava zřejmě přitáhla k akumulátorům větší pozornost. Po této výstavě se totiž začaly vyrábět olověné baterie a mnoho vědců se pustilo do jejich dalšího zdokonalování. První elektrody byly tvořeny olověným plechem, na kterém se aktivní hmota vytvářela mnohonásobným nabíjením a vybíjením stejnosměrným proudem. Roku 1881 zavedl Henry Tudor velkopovrchové elektrody, které pomocí drobného žebrování zvyšovaly kapacitu elektrody. Dnes je pomocí tohoto principu povrch elektrody zvětšen až desetinásobně.

Později chemik Kamil Faure přišel s myšlenkou nanášet na olověné elektrody sloučeniny olova, ze kterých vznikala aktivní hmota prvním nabitím. Correns zavedl použití olověných mřížek, na kterých byla pasta s různými přísadami. Akumulátory byly dále zdokonalovány dle zamýšleného účelu použití a v tomto zdokonalování se neustále pokračuje[6].

V roce 1881 Gustave Trouvé sestavil tříkolové vozidlo poháněné pětikilovým elektromotorem napájeným šestičlánkovou Plantého baterií, které při váze 160 kg dosahovalo rychlosti 12 $km.h^{-1}$. První elektrická vozidla však existovala daleko dříve už kolem roku 1832. V roce 1899 byl stanoven nový rychlostní rekord 109 km.h-1 Camillem Jénatzym, který řídil elektromobil poháněný dvěma 80-ti článkovými bateriemi.

K výrobě baterií v opravdu průmyslovém měřítku přispěl vynález Morseova telegrafu a později telefonu v USA.

Plantému se z prodeje jeho akumulátorů a jeho reostatického stroje dostával stálý přísun peněz. Nikdy z něj však nevyužíval více, než kolik postačovalo na skromný život. Vůči tomu, že na jeho vynálezech vydělávají jiní, neměl žádných námitek „vždy mě potěší, když někdo chce využít mé nápady, protože to ukazuje, že člověk občas vymyslí něco užitečného“.

Planté byl vyznamenán mnoha cenami například Ampérovou zlatou medailí. Ze svých pokusů s výboji začal ztrácet zrak, a tak se ze strachu ze slepoty naučil Braillovo písmo.

Gaston Planté zemřel 21. 3. 1889 na infarkt ve svých 55 letech. Své jmění odkázal především vědeckým institucím a chudým vědcům[5].

3.2 Vývoj olověného akumulátoru během dvacátého století

Hlavní hnací silou vývoje olověných akumulátoru ve dvacátém století byla snaha o vytvoření bezúdržbového olověného akumulátoru. Jedním z problémů, které bylo třeba překonat, byla výrazná ztráta vody během exploatace akumulátoru. Ta byla urychlena přítomností antimonu, který se během koroze kladné mřížky uvolňoval do elektrolytu a ve formě iontů se dostával až na zápornou elektrodu, kde se vylučoval v kovové formě. Vývoj vodíku na antimonu probíhá při nižším potenciálu, a proto byl úbytek vody markantní. Slitina s antimonem byla původně nahrazena za slitinu Pb-Ca a později Pb-Ca-Sn.

Dalším velkým krokem vpřed byla imobilizace elektrolytu, a to nejdříve ve formě gelu, to představil Otto Jache v roce 1957 a později v roce 1967 McClelland a Devit uvedli akumulátor s elektrolytem nasáknutým v AGM separátoru, který usnadňoval transport kyslíku k záporné elektrodě a umožňoval tak, aby probíhal kyslíkový cyklus. Tak byl vynalezen bezúdržbový olověný VRLA akumulátor.

Objevily se však problémy s předčasnou ztrátou kapacity způsobené použitím olověných slitin s vápníkem. Životnost olověných akumulátorů dramaticky poklesla až na řádově 20 cyklů. Tento efekt byl označen jako PCL 1. Další problém se objevil v případě soudržnosti kladné aktivní hmoty, jež byl označen jako PCL 2.

Po druhé světové válce došlo k nahrazení dřevěných separátorů za plastové, což vedlo k rapidnímu poklesu kapacity. Zjistilo se, že z dřevěných separátorů se uvolňovaly lignosulfáty. Aby se tento problém vyřešil, začaly se přidávat do záporné aktivní hmoty při výrobě. Mechanizmus jejich působení spočívá v tom, že zabraňují vzniku souvislé pasivující vrstvy síranu na povrchu záporné elektrody, a zabraňují poklesu kapacity[7].

Další snahy o vylepšení olověného akumulátoru z hlediska určité vlastnosti se však bohužel vždy projevily citelným zhoršením nějaké jiné vlastnosti. Díky tomu byly objeveny další vztahy a souvislosti, které ve složitém fyzikálně-chemickém systému olověného akumulátoru panují.

Vzhledem k tomu o jak složitý systém se jedná, není do dnešního dne vývoj olověného akumulátoru ukončen. Současný vývoj pohání především snaha o optimalizaci olověného akumulátoru pro provoz v hybridních vozidlech. Zásadním problémem provozu olověných akumulátorů v těchto aplikacích se ukazuje sulfatace záporné elektrody. Od roku 2004 proto ALABC (Advanced Lead-acid Consortium) sponzoruje výzkum zaměřený na odstranění tohoto problému pomocí příměsí do záporné aktivní hmoty[7].

4 PODROBNĚJI O OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU

Aby bylo vůbec možné vyhodnocovat impedanční měření, jež tvoří stěžejní část této práce, je třeba mít co nejpřesnější představu o tom, co se ve zkoumaném systému děje. Tato kapitola proto sumarizuje princip činnosti olověného akumulátoru, degradační děje v něm probíhající a příčiny selhání jeho činnosti.

4.1 Principy činnosti

Nabíjecí a vybíjecí reakce

Na kladné elektrodě reaguje při vybíjení oxid olovičitý s kyselinou sírovou a vzniká tak síran olovnatý a voda (nabíjecí reakce je opačná)

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\mathrm{e}^- \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2 \tag{4.1}$$

Na záporné elektrodě, olovo reaguje se síranovým iontem za vzniku síranu olovnatého.

$$Pb + SO_4^{2-} \leftrightarrow 2e^- + PbSO_4 \tag{4.2}$$

Souhrnná reakce pro celý článek pak vznikne kombinací předchozích dvou rovnic.

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \tag{4.3}$$

Disociace kyseliny sírové v elektrolytu

Elektrolytem je v olověném akumulátoru vodný roztok kyseliny sírové, ve kterém je kyselina částečně disociována podle následujících rovnic. Elektrolyt obsahuje směs vodíkových iontů (protonů), síranových a hydrogensíranových iontů, jejichž složení kolísá s koncentrací a teplotou.

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \tag{4.4}$$

$$HSO_4^- \rightarrow H^+SO_4^{2-} \tag{4.5}$$

Samovolné vybíjení

Následující reakce limitují dobu skladování olověného akumulátoru. Tyto reakce probíhají určitou rychlostí, která je závislá na teplotě a potenciálu.

Reakce na kladné elektrodě:

Vývoj kyslíku:

$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \tag{4.6}$$

Oxidace přidaných organických sloučenin (R představuje organickou sloučeninu vstupující do reakce, R‘ pak sloučeninu vystupující z reakce po oxidaci):

$$2PbO_2 + R + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O + CO_2 + R' \tag{4.7}$$

Sulfatace zbytkového PbO po formaci:

$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O \quad (4.8)$$

Koroze kolektoru:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \quad (4.9)$$

Vývoj vodíku:

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2 \quad (4.10)$$

Rekombinace kyslíku:

$$Pb + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow PbSO_4 + H_2O \quad (4.11)$$

Reakce při přebíjení akumulátoru

Je-li akumulátor nabit na cca 85 procent, klesá postupně s dalším nabíjením účinnost tohoto procesu.

V zaplaveném stavu se na kladné elektrodě uvolňuje kyslík a na záporné z vodíkových iontů vzniká vodík.

Reakce na kladné elektrodě:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (4.12)$$

Reakce na záporné elektrodě:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (4.13)$$

Souhrnnou reakcí je pak elektrolýza vody a vzniklé plyny volně odcházejí do atmosféry:

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (4.14)$$

V hermetizovaném stavu navíc probíhá tzv. kyslíkový cyklus. Hermetizované články byly totiž speciálně navrženy s ohledem na to, aby tento cyklus mohl probíhat, a aby se minimalizovala ztráta vody během exploatace článku. Na kladné elektrodě probíhá stejná reakce jako v případě zaplaveného stavu.

Reakce na kladné elektrodě:

viz výše

Reakce na záporné elektrodě:

$$Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2 \quad (4.15)$$

$$PbSO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + H_2SO_4 \quad (4.16)$$

Kyslík způsobuje pokles potenciálu záporné elektrody a díky tomu se na záporné elektrodě prakticky nevyvíjí vodík. Síran vzniklý na záporné elektrodě se dalším nabíjením prakticky ihned přeměňuje na zpět na olovo. Souhrnnou reakcí kyslíkového cyklu je proto nula, ve výsledku tedy nedojde ke změně stavu akumulátoru. Dodaná energie se tak mění na teplo. Účinnost kyslíkového cyklu dosahuje kolem 99%.

Reakce připadající na zbývající jedno procento dodané energie probíhají na kladné elektrodě (koroze mřížky):

$$Pb + H_2O \rightarrow PbO + H_2 \quad (4.17)$$

$$\frac{1}{2}Pb + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}PbO_2 + H_2 \quad (4.18)$$

První z těchto dvou reakcí je pak zásadní z hlediska předčasné ztráty kapacity označované jako PCL 1[8].

4.2 Obecně o degradačních dějích

Mechanizmy způsobující stárnutí akumulátoru jsou provázané. Například koroze mřížky kladné elektrody má za následek zvýšení vnitřního odporu, což může znemožnit nabíjení částí elektrody, a to vede k sulfataci. Podle toho jakým způsobem je akumulátor využíván, obvykle nějaký degradační mechanizmus převažuje a je pro daný způsob použití charakteristický.

Přebíjení urychluje korozi mřížky a ztrátu vody. Převybití naopak akceleruje degradaci kladné aktivní hmoty a také způsobuje vznik dendritů, které zkratují elektrody. Životnost staničních akumulátorů obvykle omezuje koroze mřížky kladné elektrody. U akumulátorů podrobených hlubokému cyklování to bývá degradace kladné aktivní hmoty. U startovacích akumulátorů obvykle dochází k ukončení života kvůli rozpadu nosné mřížky, výjimku tvoří autobusy MHD, které často startují, v nichž je limitačním faktorem kladná aktivní hmota. Ventilem řízené akumulátory obvykle selhávají kvůli sulfataci záporné hmoty nebo ztrátě vody[9].

To, že v různých aplikacích převládají různé degradační mechanizmy, vede k tomu, že olověný akumulátor musí být optimalizován pro použití v dané aplikaci. Optimalizací se podařilo dosáhnout velkých pokroků v různých oblastech. Optimalizované akumulátory tak mohou dosáhnout životnosti více než tisíc hlubokých cyklů, a hodnoty energie 50 Wh kg^{-1} a 150 až 200 W kg^{-1}ovšem ne v jednom univerzálním akumulátoru[8].

Jednotlivé degradační děje probíhají ve všech typech olověných akumulátorů různou rychlostí. Za příčinu konce života se pak považuje ten, který měl na selhání funkce článku největší podíl.

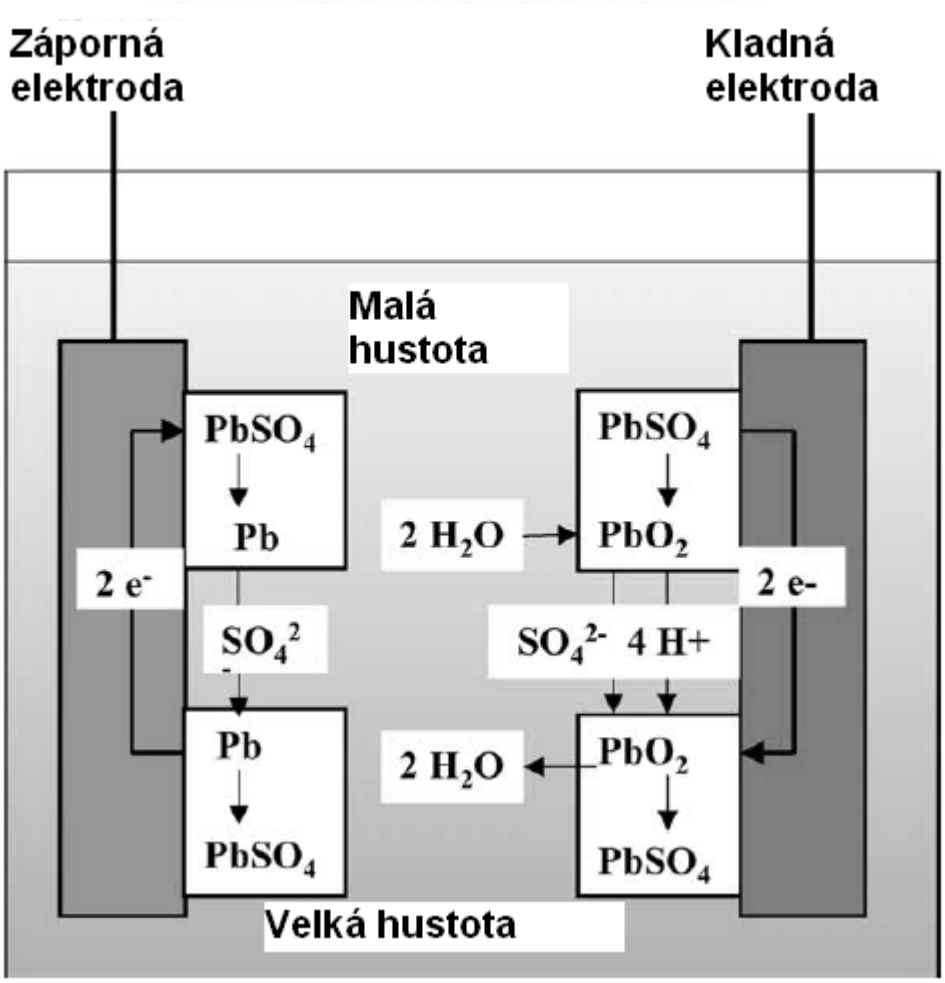
4.2.1 Souhrn jednotlivých degradačních dějů a jejich příčin

Ztráta elektrolytu

Ztráta elektrolytu má za následek snížení efektivní plochy elektrod a následné zvýšení vnitřního odporu akumulátoru. Tento problém je možné vyřešit doplněním destilované vody, umožňuje-li to konstrukce akumulátoru.

Stratifikace elektrolytu

Během nabíjení se do elektrolytu dostává koncentrovaná kyselina sírová, která vzniká na obou elektrodách. Kyselina sírová má hustotu kolem 1,835 $g.cm^{-3}$, zatímco voda pouze 1 $g.cm^{-3}$, elektrolyt nabitého olověného akumulátoru má hustotu kolem 1,280 $g.cm^{-3}$. Kyselina vytvořená na elektrodách klesá dolů ke dnu, kde se hromadí a postupně se rozptyluje difuzními procesy. Jedná se však o pomalý proces. Důsledkem uvedeného je, že v horní části článku se nachází nedostatek kyseliny. Tento nedostatek způsobuje vznik potenciálu mezi různými částmi elektrody. Vzniká tak obvod, jenž je tvořen žebrem s elektronovou vodivostí a aktivní hmotou, ve které dochází k chemickým změnám[10].



Obrázek 4.1: Reakce způsobené stratifikací elektrolytu[9]

Důsledkem je pak to, že horní část elektrody je více nabitá než spodní část, kterou se díky stratifikaci nemusí vůbec podařit kompletně nabít. To pak vede k sulfataci části elektrody. Uvádí se však, že stratifikace je dostatečně významná až od výšky elektrod 25 cm. Stejný mechanizmus může způsobit lokální sulfataci záporné elektrody díky tomu, že je v nich elektrolyt imobilizován a v určitých místech může nastat rozdíl koncentrací, jež se nemusí dostatečně rychle vyrovnat.

Zavodnění akumulátoru a následný zkrat

Tento problém nastával především v armádních akumulátorech, je to stav kdy je v elektrolytu nedostatek kyseliny sírové a při vybití akumulátoru v něm zůstává pouze voda. Pokud se takovým elektrolytem vede proud, dochází ke vzniku málo elektricky vodivých dendritů, které prochází skrz póry separátoru a dochází ke vzniku mikrozkratů, tím se zvýší samovybíjení.

Mechanizmus tohoto procesu je takový, že v nekyselém prostředí se síran olovnatý poměrně snadno rozpouští, dostává se do separátorů, kde dochází k jeho precipitaci. Při nabíjení se pak mění na dendritické olovo – dochází tak k „metalizaci“ separátoru. Tento problém se dá řešit přidáním Na_2SO_4 do elektrolytu.

Koroze kladné mřížky

Na rozhraní oxidu olovičitého, který tvoří aktivní hmotu kladné elektrody, a olověné slitiny nosné mřížky dochází k samovolné termodynamické reakci. Naštěstí je kinetika této reakce velmi pomalá. Z toho plyne, že životnost olověného akumulátoru je principielně omezena, neboť mřížka kladné elektrody díky přirozené korozi vymizí. Ukazuje se, že rychlost koroze stoupá nepřímo úměrně s kyselostí elektrolytu. Akumulátor přechovávaný v nabitém stavu by tedy z tohoto hlediska měl mít delší životnost než ten ve stavu vybitém.

Ztráta soudržnosti a následný rozpad kladné aktivní hmoty

Tento problém nastává v důsledku velkých objemových změn kladné aktivní hmoty při hlubokém vytěžování článku. Postupem času dochází k narušení vodivých propojení mezi částečkami kladné aktivní hmoty, což vede k nárůstu vnitřního odporu článku. Aktivní hmota se následně rozpadá a může způsobit zkrat. Řešením tedy může být zmenšení hloubky cyklů, použití kapsových separátorů a především aplikace přítlaku.

Kontaminace elektrolytu

V případě autobaterií k němu často dochází neodborným zásahem obsluhy, kdy je do akumulátoru často dolita běžná voda místo vody destilované. Taková voda obsahuje určité množství minerálů a obecně nečistot, které mohou podstatně zvětšit samovybíjení akumulátoru – dokonce do takové míry, že akumulátor není vůbec schopen dalšího nabíjení.

Poškození obalu a konektorů externími vlivy

Občas může dojít k externímu poškození akumulátoru. Takové poškození bývá obvykle nevratné.

Narušení elektrického propojení uvnitř článku

Jednotlivé články uvnitř jednolité nádoby akumulátoru bývají propojeny z výroby skrz stěnu. Tato propojení sice bývají dobře testována, ale občas se stává, že v průběhu života akumulátoru dojde k narušení těchto spojů.

Sulfatace (rekrystalizační efekt) ve smyslu vzniku nereaktivních krystalů síranu olovnatého

Toto je nejstarší a nejvíce diskutovaná příčina selhání olověného akumulátoru. Dochází ke vzniku krystalů síranu olovnatého. Síran olovnatý je nevodič a krystaly se tak neúčastní další chemické aktivity. Jsou-li krystaly velké a na velké ploše je téměř nemožné takový akumulátor nabít, alespoň tedy konvenčními metodami[10].

Sulfatace (v Anglické literatuře uváděná jako sulfation nebo sulfatation) byla a stále je jednou z hlavních příčin selhání olověných akumulátorů. Obecně je to stav elektrody, na které se vytvořily prakticky nereversibilní krystaly síranu olovnatého. Tento typ síranu nemůže být vůbec, nebo může být pouze částečně přeměněn zpět na elektroaktivní formu, a tak dochází k poklesu kapacity akumulátoru. Vznik krystalů síranu olovnatého může nastat vždy, když akumulátor setrvává v (částečně) vybitém stavu po delší dobu, tedy především při nedostatečném nabíjení nebo nedostatečně častém nabíjení, tento stav je pak nutností v režimu PSoC.

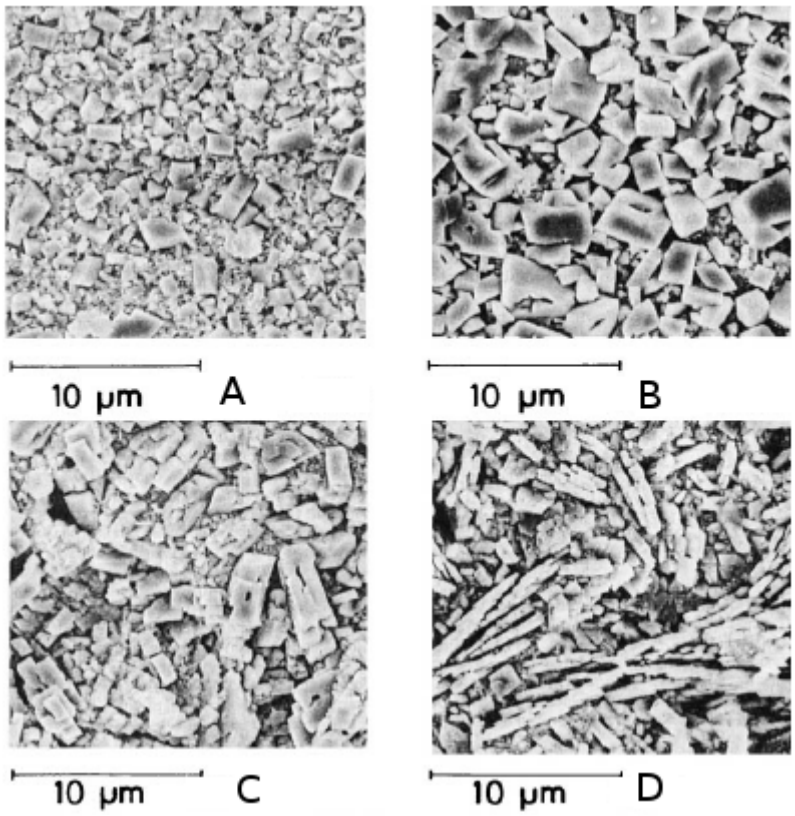
Dlouhé období stání akumulátoru v nezapojeném stavu může vést k sulfataci zejména při zvýšené teplotě. Samovybíjení tudíž může být důležitým faktorem z hlediska sulfatace. Díky vnitřnímu kyslíkovému cyklu k sulfataci tíhnou spíš záporné elektrody.

Aby se sulfataci předešlo, přidávají se do záporné hmoty expandéry, obvykle jsou to 0,3% BaSO4, 0,2% lignosulfátu a 0,1% uhlíkových sazí.

Ve ventilem řízených akumulátorech může dojít k sulfataci záporné aktivní hmoty v místech, která nejsou dostatečně vlhčená kyselinou sírovou. Stejný efekt se objevuje i v zaplavených akumulátorech v případě, že se v článku nachází nedostatek elektrolytu a dojde k obnažení elektrod. V případě ventilem řízených akumulátorů může vzdušný kyslík, který se dostane defekty v utěsnění nebo ventilu dovnitř také zvýšit rychlost sulfatace[9].

Mechanizmus vzniku krystalů dle teorie rozpouštění/precipitace vychází ze základních reakcí probíhajících v olověném akumulátoru. Zejména v počáteční fázi vybíjení vzniká u obou elektrod oblast přesycená ionty Pb^{2+}. Po té se zformují jádra síranu olovnatého, na kterých následně probíhá precipitace síranových krystalů. Velikost krystalů vysrážených během vybíjení závisí na koncentraci iontů Pb^{2+}. Tato koncentrace je určena koncentrací elektrolytu a velikostí vybíjecí proudové hustoty. Vzhledem k tomu, že krystaly síranu jsou nevodivé, dochází k reakci na rozhraní síranu olovnatého a oxidu olovičitého na kladné elektrodě respektive na rozhraní síranu olovnatého a olova mřížky na záporné elektrodě.

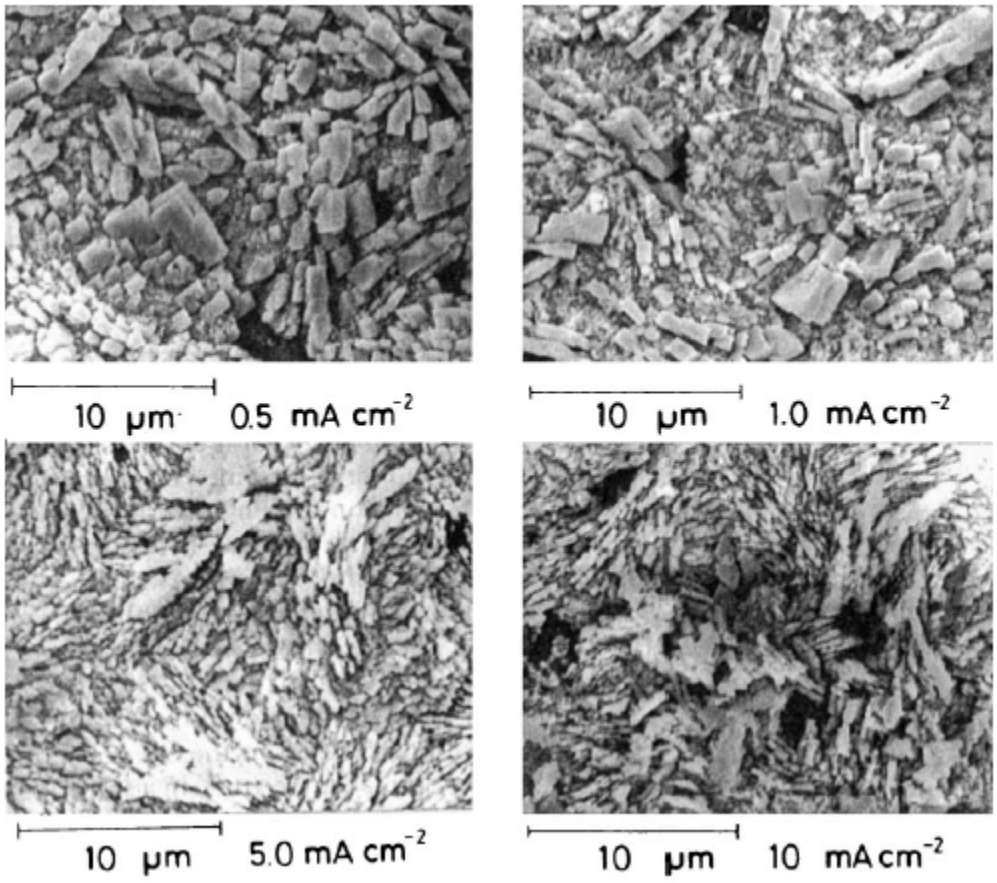
Největší krystaly vznikají v koncentrovaném roztoku kyseliny sírové, (který má hustotu v případě zkoumaném na obrázku 1,29 $gcm^{-3)}$, při této hustotě je také pozorována největší přítomnost iontů Pb^{2+} u povrchu elektrod[11].



Obrázek 4.2: Závislost velikosti vznikajících krystalů síranu olovnatého na hustotě kyseliny sírové postupně pro obrázky A až D (1,00 1,02 1,14 1,29) gcm^{-3}[11]

Velikost krystalů závisí také na velikosti vybíjecího proudu. Je-li vybíjecí proud velký, využijí se ionty Pb^{2+} spíše na vznik zárodečných center krystalů. Je-li naopak

vybíjecí proud malý, pak se ionty Pb^{2+} využijí spíše na růst velkých síranových krystalů[11].



Obrázek 4.3:Závislost velikost krystalů síranu olovnatého na velikosti vybíjecího proudu[11]

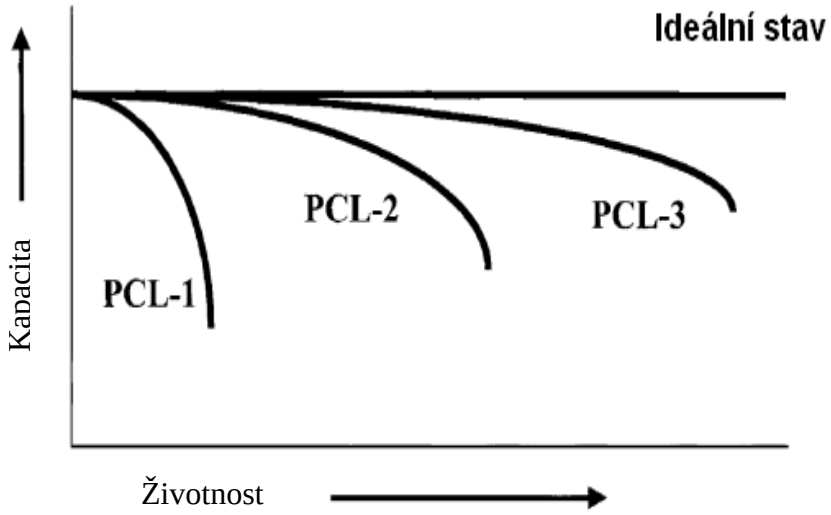
4.2.2 Předčasná ztráta kapacity (PCL)

Vlastnosti olověného akumulátoru jsou úzce spjaty s použitými materiály, které jej tvoří. Snaha o zlepšení jedné vlastnosti se často projeví zhoršením vlastnosti jiné. Tak se sice olověný akumulátor stále vylepšuje, avšak stále se objevují nové výzvy pro týmy zainteresovaných vědců. Příkladem výše uvedeného jsou tzv. efekty předčasné ztráty kapacity. O „předčasné“ ztrátě kapacity hovoříme v případě, že nějaká úprava olověného akumulátoru způsobila razantní snížení životnosti oproti doposud pozorované životnosti. Zatím rozlišujeme tři druhy PCL.

Efekt předčasné ztráty kapacity se začal nejdříve projevovat po té, co byl antimon v olověné slitině kolektoru kladné elektrody nahrazen vápníkem. Za touto změnou stáli Haring a Thomas z Bellových laboratoří[7]. Tento krok byl nezbytný, pro snížení ztráty vody v bezúdržbových olověných akumulátorech, neboť na antimonu, který se během koroze kladné mřížky dostával na zápornou elektrodu, probíhá vývin vodíku při nižších potenciálech, než je tomu u olova. V případě staničních akumulátorů, pro které byla tato změna provedena poprvé, to nepředstavovalo problém, neboť tento typ akumulátorů za

celou dobu své životnosti nemusí být podroben ani jednomu cyklu (je udržován trvale nabit). U jiných typů akumulátorů se však použití nové slitiny projevilo markantním poklesem životnosti z hlediska hlubokých cyklů na hodnotu kolem deseti cyklů[12].

Bylo zjištěno, že tato ztráta kapacity souvisí s kladnou elektrodou – konkrétně se vznikem korozní vrstvy na rozhraní kolektor / aktivní hmota (PCL 1) a s narušením soudržnosti kladné aktivní hmoty (PCL 2).



Obrázek 4.4: Efekty předčasné ztráty kapacity PCL 1 a PCL 2[13]

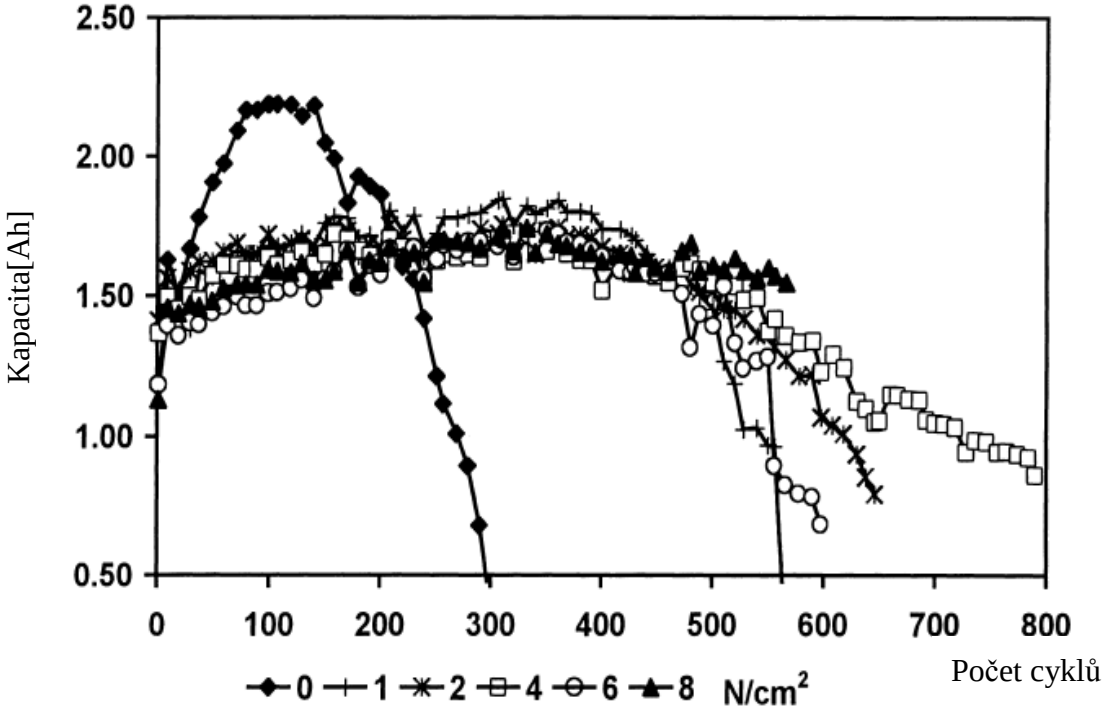
PCL 1 a PCL 2

Pavlov ve své knize [7] vysvětluje, že k PCL 1 dochází následkem toho, že během nabíjení a přebíjení se vzniklý kyslík dostává skrz korozní vrstvu až ke slitině kolektoru a oxiduje její povrch na PbO. Vzniklá vrstva PbO se projevuje velkým ohmickým odporem. Díky další přítomnosti kyslíku dochází k další oxidaci vrstvy na PbO_n ($1 < n < 2$) případně až na PbO_2. To jestli se projeví PCL 1, závisí na tom, zda rychleji vzniká vrstva PbO, či rychleji probíhá oxidace této vrstvy na vyšší oxidy. Probíhá-li rychleji další oxidace, pak tlustá vrstva PbO nevznikne a tím se vzniku PCL 1 zamezí. Ukazuje se, že přídavek antimonu nebo cínu do slitiny kolektoru rychlost této oxidace zvyšuje, a proto se do olověné slitiny přidávají, aby se zpomalil či úplně zastavil PCL 1. Další teorie tvrdí, že PCL 1 je způsoben jak kombinací rychlosti vzniku korozní vrstvy a jejího složení, tak zhoršenou adhezí aktivní hmoty ke kolektoru[14]. Představy o tom, čím je vlastně PCL 1 způsobeno, se v jednotlivých vědeckých publikacích různí.

Předčasná ztráta kapacity označovaná jako PCL 2 souvisí především s problémy se soudržností kladné aktivní hmoty. Z počátku nebylo jasné, že se jedná a jiný mechanizmus selhání kladné elektrody než v případě PCL 1. Problém s PCL 2 se podařilo vyřešit aplikací přítlaku na aktivní hmotu[12]. Na objasnění tohoto jevu velkou měrou přispělo i naše pracoviště výzkumem zaměřeným na optimální velikost aplikovaného přítlaku[15]. Následující obrázek ukazuje průběh kapacity článku v závislosti na aplikovaném přítlaku, jež byl vytvořen na základě experimentů provedených na našem pracovišti. Závěr z tohoto experimentu byl, že jako nejvhodnější se jeví přítlak 4 N/cm^2.

Je však třeba zmínit, že vysvětlení PCL efektů zejména co se týče vzniku a charakteru vrstvy na rozhraní kolektor / kladná aktivní hmota se v literatuře různí.

Zajímavé jsou výsledky výzkumu prezentované v [16]. Pro výzkum uvedený v této práci využili Japonští vědci elektrody a rozdílovou metodu navrženou na našem pracovišti. Došli k zajímavému zjištění, že v nabitém stavu se neobjevuje žádná změna v elektrickém odporu rozhraní kolektor / aktivní hmota ani změna v odporu aktivní hmoty. Ve vybitém stavu se však elektrický odpor rozhraní žebro / aktivní hmota citelně zvyšuje. Za touto změnou stojí síran olovnatý, jenž byl nalezen mezi kolektorem a kladnou aktivní hmotou ve vybitém stavu. Tento nález svědčí o přednostním vybíjení nejbližšího okolí kolektoru, což naznačuje velkou korozní vrstvu kolektoru nebo špatnou adhezi aktivní hmoty ke kolektoru a tudíž velký přechodový odpor mezi kolektorem a hmotou.



Obrázek 4.5: Vliv různě velkého aplikovaného přítlaku na kladnou aktivní hmotu[15]

Další výzkum ve stejné práci byl zaměřen na vliv složení korozního rozhraní a koncentrace kyseliny sírové v blízkosti kolektoru. Před experimentem byla na kolektoru vytvořena korozní vrstva různým postupem tak, aby byla složena z α nebo z β formy oxidu olovičitého. Ukázalo se, že toto složení má mnohem větší vliv na změnu kapacity během cyklů než koncentrace kyseliny v daném prostoru, přičemž výsledky byly výrazně horší pro případ beta formy oxidu olovičitého (krystalické struktury oxidu olovičitého jsou rozebrány v dalším textu). V této práci se též hovoří o kladném působení aplikovaného přítlaku, ten je však zřejmě nesprávně interpretován pouze působením na adhezi aktivní hmoty ke kolektoru, přičemž vliv na soudržnost kladné aktivní hmoty zde není diskutován. Víceméně stejný kolektiv autorů se v další práci [17] zaměřil na to, jaká forma oxidu v blízkosti žebra vzniká, a zjistil, že pokud je vrstva tvořena alfa-formou, pak PCL 1 nenastane, zatímco výskyt beta formy oxidu olovičitého k PCL 1 vede.

Dvě krystalické struktury PbO_2

Oxid olovičitý se vyskytuje kromě amorfní fáze také ve dvou krystalických strukturách, a sice jako α-PbO_2nebo jako β-PbO_2. Mezi výhody α-formy patří zejména kompaktnější struktura, díky které jsou částice soudržnější a v případě kladné elektrody

olověného akumulátoru je i pevnější spojení mezi nosnou mřížkou a kladnou aktivní hmotou, tuto formu je ale obtížnější vybít. Druhá, tedy β-forma, se vyznačuje větší pórovitostí, což vede k většímu aktivnímu povrchu. Nevýhodou je však menší soudržnost částic. Jaký je poměr těchto struktur v naformované elektrodě určuje mechanizmus formace, každopádně se však dá říci, že β–formy bývá vytvořeno při formaci více[18]. Výsledky uvedené v článku [19] navíc ukazují, že formování pomocí pulzů převahu β-formy ještě umocňuje. Výsledný poměr lze také ovlivnit použitím různých expandérů při formaci a to tak, že se zvětšující velikostí kationtu jednotlivých perchlorátů (H<Li<Na<K) dochází k zvětšení podílu α-formy. Zvýšení podílu α-formy pak lze dosáhnout použitím menších formačních proudů. Během cyklování je pak α-forma nevratně přetvářena na β-formu, což vede ke vzniku větších krystalů, a menší soudržnosti hmoty[18].

PCL 3

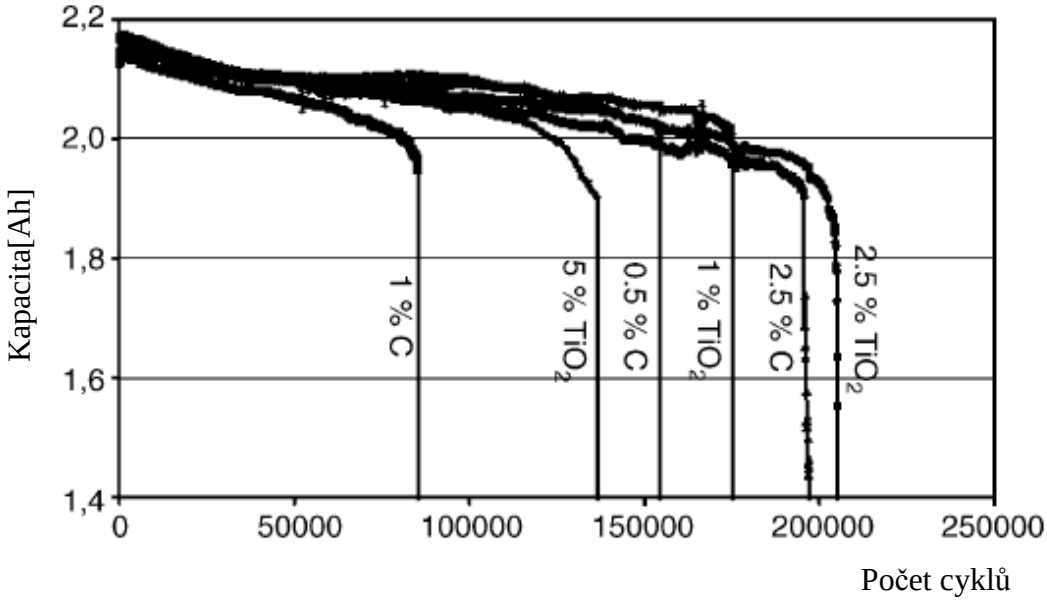
Jako PCL 3 bývá někdy označována nevratná sulfatace záporné elektrody, ke které dochází v olověných akumulátorech v důsledku selhání záporné elektrody. Tento problém se objevil po tom, co byl překonán problém s PCL 2 a akumulátor dosáhl životnosti několika set hlubokých cyklů. Na tento problém je v současnosti zaměřena největší pozornost výzkumníků v oblasti olověných akumulátorů[20].

Za možné příčiny PCL 3 byly stanoveny:

1) Zmenšení povrchu elektrod, jež může být způsobeno ztrátou organických expandérů, pro jejichž molekuly je kyslík (jež se při kyslíkovém cyklu dostává na zápornou elektrodu) destruktivní
2) Stratifikace elektrolytu, jež může být umocněna použitím AGM separátoru
3) Pokles potenciálu záporné elektrody z důvodu kyslíkového cyklu
4) Velký vývoj vodíku díky nečistotám
5) Neefektivní nabíjení díky selektivnímu vybití elektrody[13]

Jako řešení PCL 3 se ukazují příměsi do záporné aktivní hmoty. Tyto příměsi zpomalují sulfataci na povrchu záporné elektrody[21].

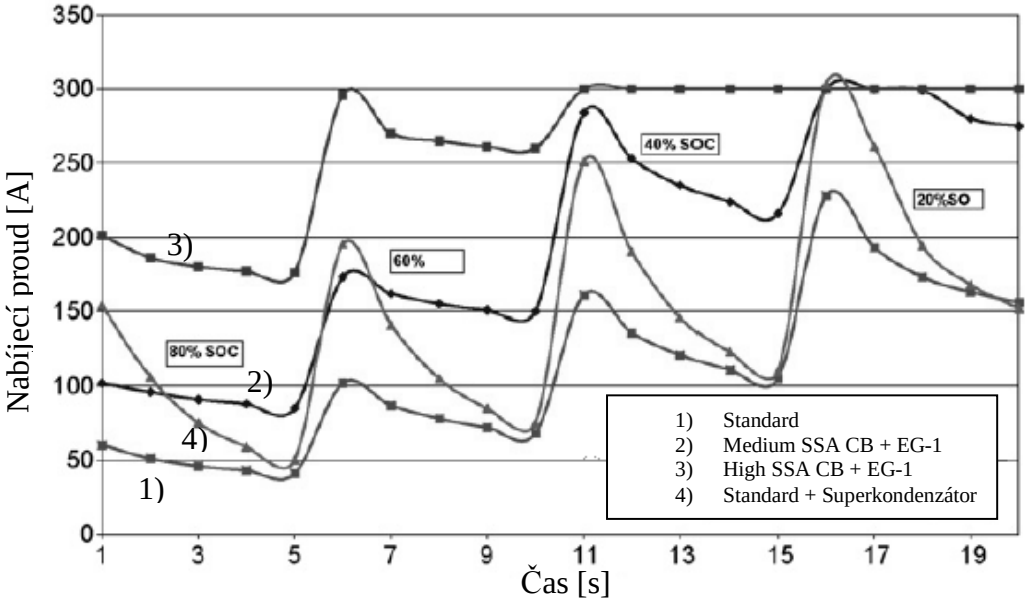
Na našem pracovišti je výzkum v této oblasti zaměřen na několik různých příměsí. Byl jasně prokázán kladný vliv uhlíku. Tento vliv však byl odůvodňován velkou vodivostí uhlíku. Výsledky s příměsí uhlíku byly publikovány[22] a vliv vodivosti uhlíku byl vyvrácen. Nyní se výzkum na našem pracovišti zaměřuje na nevodivé příměsi, aby tak bylo možno prokázat, že i nevodivé příměsi mají podobný vliv jako uhlík.



Obrázek 4.6: Vliv příměsí v záporné aktivní hmotě na počet HRPSoC cyklů[22]

Základní hnací silou výzkumu v této oblasti je snaha umožnit užití olověného akumulátoru v režimu částečného stavu nabití s velkými proudy (HRPSoC režim). Příměs uhlíku do záporné aktivní hmoty umožňuje olověnému akumulátoru dosáhnout mělkých 220 000 cyklů při vytěžování 2,5 %. Díky tomu už se olověný akumulátor stává zajímavým z hlediska výběru vhodného typu akumulátoru pro použití v hybridních vozidlech ve srovnání s Ni-MH nebo Li-ion akumulátory[23].

Zajímavé vysvětlení vlivu příměsí na zápornou aktivní hmotu navrhuje článek[24]. V této práci byl zkoumán vliv paralelně připojeného superkondenzátoru k článku, který byl cyklován v HRPSoC režimu.



Obrázek 4.7:Vliv příměsí na akceptanci dodaného náboje (8V, 5s, 25 C)[24]

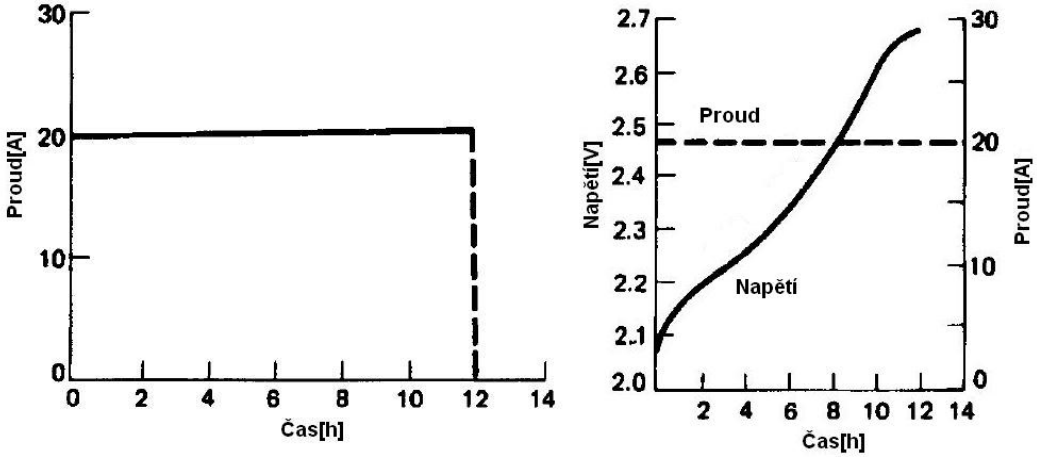
Autoři vyzkoušeli několik různých kombinací příměsí uhlíku a superkondenzátoru a povšimli si, že příměs uhlíku výrazně zvedá proudovou akceptanci elektrody, podobně jako paralelně připojený superkondenzátor. Považují proto za pravděpodobné, že příměs uhlíku v hmotě v podstatě vytváří „vnitřní superkondenzátor“ jak vliv příměsi uhlíku ve své práci nazývají. (EG v grafu odkazuje na expandovaný grafit a CB představuje uhlíkové saze, SSA pak představuje velikost specifického povrchu vyjádřitelnou v g cm^{-2}).

5 NABÍJENÍ A FORMACE

Existuje více nabíjecích režimů, které mohou být použity pro úspěšné nabíjení akumulátorů. Tyto režimy se odlišují požadavky na složitost nabíjecího zařízení a rychlostí nabíjecího procesu. Mezi nejběžnější nabíjecí režimy patří:

5.1 Nabíjení konstantním proudem

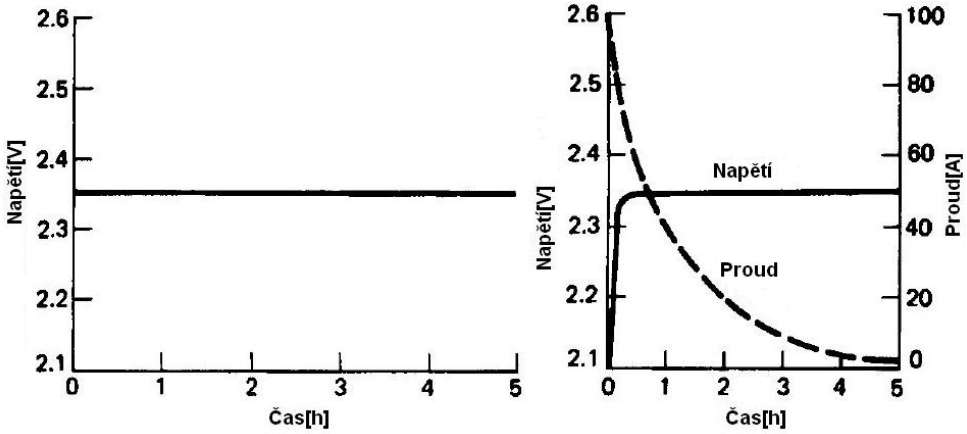
Pro nabíjení olověných akumulátorů se příliš nepoužívá, protože konec nabíjení by se musel počítat z dodaného náboje a při překročení plynovacího napětí (2,45V) by navíc docházelo k bouřlivému vývoji plynu. Speciálním případem tohoto režimu je trvalé dobíjení akumulátoru velmi malým proudem, který má odstranit efekt samovybíjení. Tento způsob nabíjení ale umožňuje snadný výpočet dodaného náboje.



Obrázek 5.1: Nabíjení konstantním proudem (vlevo nastavený průběh na nabíjecím zařízení, vpravo průběh na akumulátoru) pro akumulátor 200Ah[25]

5.2 Nabíjení s konstantním napětím

V tomto režimu je napětí udržováno na konstantní hodnotě, zatímco velikost nabíjecího proudu se postupně snižuje. Důležité je správně nastavit velikost napětí, v praxi bývá tato hodnota stanovena v blízkosti plynovacího napětí (2,35 – 2,45V).



Obrázek 5.2: Nabíjení s konstantním napětím (vlevo nastavený průběh na nabíjecím zařízení, vpravo průběh na akumulátoru) pro akumulátor 200Ah [25]

Tyto základní režimy je možno kombinovat – například v první fázi může být použito nabíjení konstantním proudem a po dosažení určitého napětí nebo stupně nabití může být zahájeno nabíjení s konstantním napětím.

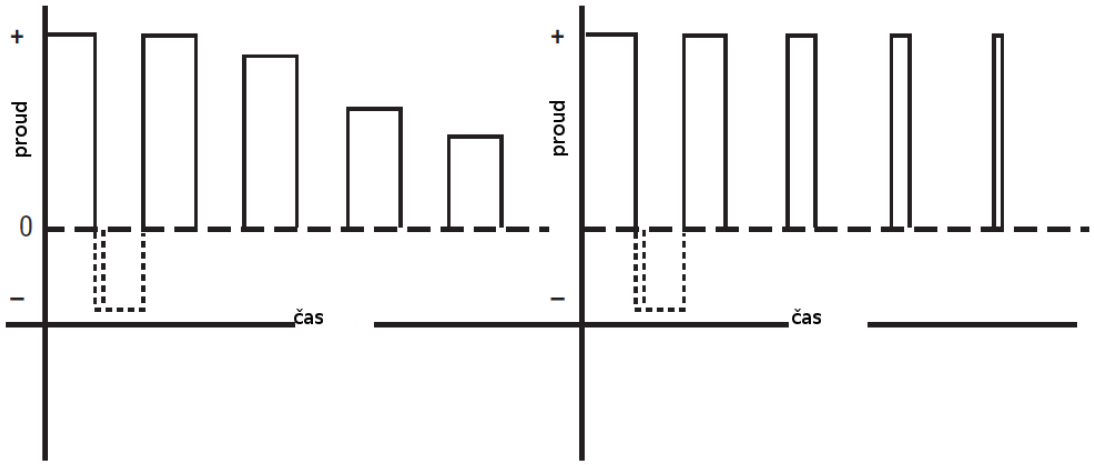
5.3 Pulzní nabíjení

V oblasti akumulátorů existuje pochopitelná snaha zrychlit nabíjení. Rychlé nabíjení sebou však může přinést komplikace v podobě snížené kapacity nebo zkrácené životnosti akumulátoru. Klíčový faktor pro zachování těchto parametrů je udržet vnitřní odpor akumulátoru malý. V opačném případě by se totiž podstatná část energie na tomto odporu přeměnila na teplo, což by mohlo akcelerovat degradační procesy.

K pulznímu nabíjení olověných akumulátorů je obtížné najít literaturu, která by jasně kvantifikovala benefity pulzního nabíjení. Lze však najít, jaké benefity by mělo pulzní nabíjení mít. Zůstává však otázkou zda tyto benefity dokážou vyvážit nutnost složitějšího nabíjecího zařízení.

5.3.1 Algoritmy pulzního nabíjení

V případě režimů ukázaných na obrázku, se jednotlivé pulzy buď postupně snižují, nebo zkracují. To by mělo vést k dalšímu zmenšení množství vzniklého plynu díky snižující se velikosti náboje předaného během jednoho pulzu, neboť oblasti plynování je dosaženo později. Pulzní nabíjení může stejně jako konvenční nabíjení probíhat konstantním proudem nebo s konstantním napětím.



Obrázek 5.3: Režimy pulzní formace[26]

5.3.2 Pulzní nabíjení jiných než olověných akumulátorů

Jak ukazují výzkumy na ostatních typech akumulátorů, mohlo by pulzní nabíjení olověných akumulátorů mít potenciál naplnit některé z dále uvedených očekávání:

Lithium-ion akumulátor

Výsledky porovnání konvenčního a pulzního nabíjení na tomto druhu akumulátorů ukazují, že pulzní nabíjení pomáhá odstranit koncentrační gradient, zvyšuje rychlost přenosu náboje a snižuje dobu nabíjení, tím že není třeba nabíjet s konstantním napětím, jako při konvenčním nabíjení. Při pulzním nabíjení s krátkými depolarizačními zápornými pulzy se ukazuje, že pulzní nabíjení zvyšuje také využitelnost elektrody, a tím zvyšuje kapacitu a delší životnost udanou v počtu cyklů. Impedanční měření ukazují, že získaná velikost impedance dvouvrstev je malá, avšak nezávisle na počtu cyklů je pro pulzní cyklování vždy vyšší. Studium hmoty pomocí XRD a SEM ukazuje, že na katodě je stabilnější LiCoO2, a že na anodě brání vzniku pasivační vrstvy během cyklování[27].

NiMh akumulátor

Práce [28] se zabývá porovnáním účinků pulzního nabíjení a konvenčního nabíjení na NiMh akumulátoru. Výsledky experimentů uvedené v práci ukazují, že pulzní nabíjení je efektivní způsob, jak snížit vnitřní tlak akumulátoru během nabíjení a přebíjení, práce ukazuje, že vnitřní tlak je tím nižší, čím větší je frekvence pulzů, jako optimum pak práce nabízí 5s nabíjení a 1s stání (kratší pulzy však bohužel testovány nebyly). Pulzně nabité akumulátory vykazují pomalejší pokles kapacity při stejné rychlosti nabíjení/vybíjení. Navíc anoda nabitá pulzním nabíjením se projevuje menší pulverizací (rozpadem). Jako vysvětlení se zde dle autorů nabízí zmenšení koncentračního gradientu díky periodám stání, zvýšení nabíjecí účinnosti a tím zrychlení nabíjecího procesu a zmenšení vývinu plynu. V této studii však nebyl použit depolarizační pulz.

5.3.3 Očekávané benefity pulzního nabíjení olověných akumulátorů

Typické algoritmy pulzního nabíjení ukazuje předchozí obrázek. Na článek je možné kromě nabíjecího pulzu aplikovat periodu stání nebo vybíjecí pulz. Dle [26] se o vybíjecích pulzech soudí, že působí pozitivně tak, že eliminují povrchové náboje na elektrodách, což by mělo snížit polarizační přepětí elektrod a vést ke snížení intenzity vývoje plynu.

Zjevné výhody údajně spočívají ve zvýšeném rozptylu tepla, při současném použití relativně velkých proudů (dokonce i ke konci formace či nabíjení).

V [29] jsou pak uvedeny tyto benefity:

(a) Snížená doba potřebná k návratu baterie k plnému nabití

(c) Redukce vývoje plynů a ztráty vody

(d) Zvýšená čistota baterie např. snížená přítomnost aerosolu kyseliny sírové v horní části baterie během a po nabíjení, při kterém dochází k vývoji plynů

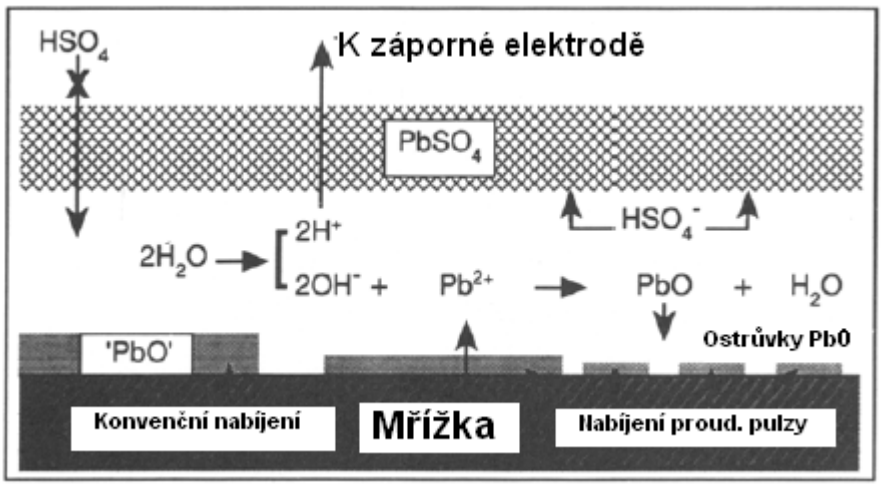
(e) Snížení rychlosti koroze elektrody, ke kterému běžně dochází během nabíjení, při kterém dochází k vývoji plynu, což povede ke zvýšení životnosti baterie

(f) Zvětšení rychlosti přijímání náboje

(g) Zrychlení výrobního procesu

(h) Obnova článků zasažených předchozí nevratnou sulfatací elektrod

V případě olověného akumulátoru by pulzní nabíjení mělo mít pozitivní vliv hned na několik důležitých parametrů – zkrácení doby nabíjení, a to až desetinásobně, trojnásobné zvětšení životnosti z hlediska počtu cyklů, minimalizaci vzniku vrstvy PbO[30]. V experimentální části práce [30], však byly použity velmi krátké pulzy (v řádu milisekund). Nabíjecí režim se skládal vždy z 200 ms tvořených těmito krátkými pulzy a 600 ms stání. Dvouvrstva na rozhraní elektroda / elektrolyt se chová jako frekvenční filtr - dolní propusť (jak je blíže vysvětleno v kapitole popisující dvouvrstvu). Použití takto krátkých pulzů by proto nemělo mít žádný účinek. Naskýtá se tak otázka, zda by režim složený z jediného relativně dlouhého 200 ms pulzu (místo krátkých milisekundových pulzů aplikovaných po stejnou dobu) a 600 ms stání neměl na akumulátor stejný vliv.



Obrázek 5.4:Jeden z možných scénářů vzniku vrstvy PbO[30]

Obrázek ukazuje možný mechanizmus vzniku vrstvy PbO. Dle autorů[30], při konvenčním nabíjení (vlevo) vzniká silnější vrstva PbO, zatímco při použití pulzního nabíjení vzniká tato vrstva tenčí, či dokonce pouze nespojité ostrůvky. To je dáno tím, že při konvenčním nabíjení je pohyb H^+ iontů zapříčiněn, jak migrací (určenou rozdílem potenciálů), tak difuzí (určenou koncentračním gradientem). Při pulzním nabíjení ve stání má však na pohyb H^+ iontů vliv pouze difuze – tím je posun k nižšímu pH uvnitř korozní vrstvy menší a vznik PbO je pomalejší.

Při použití depolarizačního vybíjecího pulzu zůstává vnitřní odpor malý, neboť se snižuje polarizace elektrod a koncentrační gradient, a to mnohem více než při použití pouze periody stání. Depolarizační pulz také snižuje nárůst teploty článku[31].

V případě olověného akumulátoru se ukazuje, že při pulzním nabíjení vzrůstá potenciál záporné elektrody rychleji, než potenciál kladné. Doba do plného nabití článku se dá pulzním nabíjením výrazně zkrátit[32].

5.4 Formace

O formaci můžeme uvažovat jako o specifickém typu nabíjení elektrod. Formace elektrod je nezbytný krok při výrobě olověných akumulátorů před jejich uvedením do provozu. Mezi základní materiály pro výrobu elektrod nového akumulátoru patří slitiny olova, ze kterých se vyrábí vodivá mřížka nesoucí aktivní hmotu a tzv. olověný prach – směs oxidů olova a malé množství zbytkového čistého olova. Olověný prach slouží jako základ pro výrobu aktivní hmoty (podrobněji o přípravě aktivní hmoty pro experimenty popsané v této práci pojednává kapitola popisující experimentální elektrodu). Samotnému procesu formace předchází proces zrání, při kterém jsou vyrobené elektrody s nanesenou aktivní hmotou udržovány v trvale vlhkém prostředí.

Existují dva typy formace – buď formace probíhá přímo v akumulátorové nádobě, nebo jsou elektrody formovány samostatně ve velké nádrži. To, který způsob je vhodnější, závisí na více faktorech. Výhody formace v nádrži jsou markantnější především pro větší elektrody s velkou kapacitou, naopak tento typ formace není příliš použitelný pro složitější baterie - například pro cylindrický design. Výhodou formace v nádrži je větší životnost (ať už udávaná v celkové době provozu nebo v počtu cyklů). Pro menší baterie volí výrobci obvykle formaci elektrod v akumulátorové nádobě. Odpadá tu totiž vliv dodatečných nákladů na čištění nádrže, na sušení elektrod (při kterém je třeba použít inertní plyn) a na opětovné úplné nabití článku po jeho sestavení z naformovaných elektrod. V případě formace v akumulátorové nádobě je však třeba zvážit, z kolika článků se baterie skládá (z důvodu odvodu tepla). Dalším důležitým faktorem je, která forma síranu vznikla před formací, zda došlo ke vzniku převážně tribazického (3BS) síranu ($3PbO \cdot PbSO_4$) či tetrabazického (4BS) síranu ($4PbO \cdot PbSO_4$), protože 3BS síran se snadněji formuje, 4BS síran vede ke vzniku aktivní hmoty s větší životností. Další možností hodnou uvážení je přídavek určitého množství minia (Pb_3O_4) do kladné aktivní hmoty. Podle některých zdrojů toto snižuje velikost náboje (v Ah) potřebného k úspěšné formaci článku a tím i zkracuje čas, během kterého proces formace probíhá [26].

5.4.1 Příprava elektrod před formací

Příprava hmoty

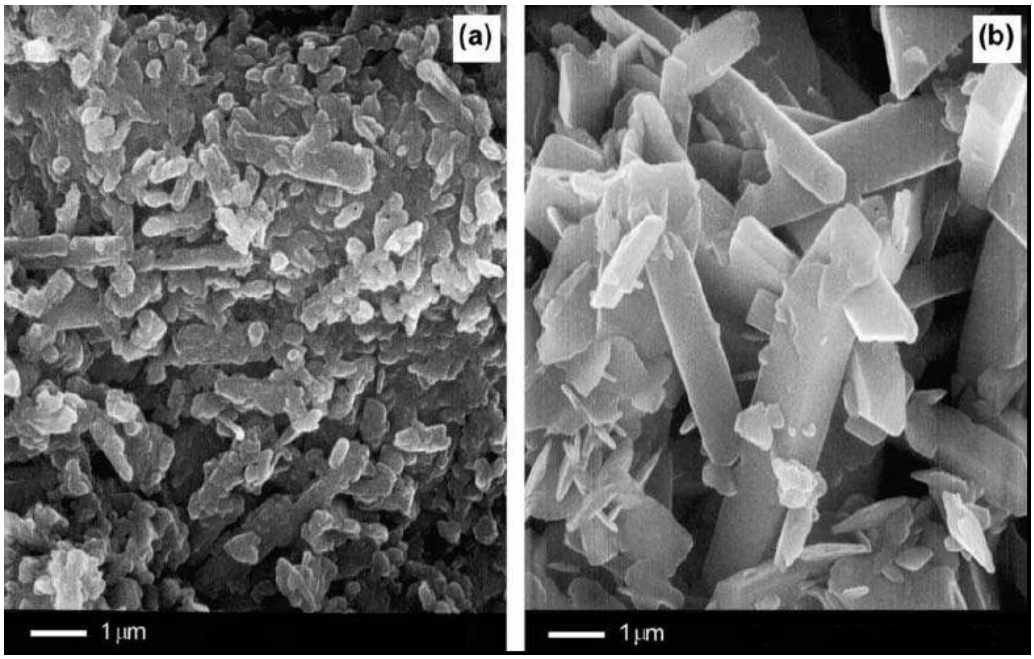
Již při přípravě hmoty, probíhá několik chemických reakcí – oxid olovnatý reaguje s kyselinou sírovou za vzniku síranu olovnatého a vody. Dochází též k uvolňování tepla. V prostředí s nadbytkem oxidu olovnatého a vody však vzniklý síran není stabilní a tak dochází k jeho změně na 3BS a 4BS síran olovnatý dle následujících rovnic:

$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O \quad (5.1)$$

$$PbSO_4 + 3PbO \rightarrow 3PbO \cdot PbSO_4 \quad (5.2)$$

$$PbSO_4 + 4PbO \rightarrow 4PbO \cdot PbSO_4 \quad (5.3)$$

Při teplotě do cca 70 stupňů Celsia dochází ke krystalizaci 3BS síranu, a to v podobě jehlovitých krystalků s malým objemem, ale velkým měrným povrchem. Naopak 4BS síran krystalizuje při vyšších teplotách a vzniklé krystaly jsou objemnější[33], jak je vidět na následujícím obrázku. Ukázalo se, že 4BS krystaly vedou ke vzniku aktivní hmoty s větší životností, což je důležité zejména v případě kladné aktivní hmoty. Jako protiváha zvětšení životnosti elektrody stojí delší doba formace a složitější výrobní proces. Aby vznikl 4BS síran, je třeba nechat elektrody zrát v prostředí cca 86 ˚C při vlhkosti nad 95%[34].



Obrázek 5.5: Porovnání struktury (a) 3BS, (b) 4BS síranu pomocí SEM mikroskopie[7]

Zrání

Během zrání se bazické sírany nijak zásadně nemění, pokud teplota nepřesahuje 70˚C. Je-li cílem vytvořit hmotu s co největším obsahem 4BS síranu (a největší životností) bývá, jak již bylo uvedeno, požadovaná teplota vyšší.

Během zrání však probíhají další důležité reakce. Dochází k oxidaci residuálního olova, které se rozpouští ve vodě obsažené v pastě, a po té precipituje na povrchu síranových krystalů, čímž mechanicky stabilizuje celou strukturu. Bez této reakce by materiál mohl vykazovat praskliny nebo dokonce odpadávat. Současně dochází k oxidaci mřížky a tím k propojení mřížky s aktivní hmotou[33].

Nalití kyseliny a smáčení elektrod

Před formací je třeba nalít kyselinu sírovou do akumulátoru. To má za následek vývoj tepla. Příliš velkému nárůstu teploty se dá zabránit chlazením, nebo pomalejším napouštěním elektrolytu. Délka časového úseku od zalití po zahájení formace je důležitá, s narůstající dobou stání dále narůstá množství vzniklého síranu olovnatého na elektrodách, což usnadňuje formační proces, avšak také zvyšuje vnitřní odpor článku. Při dlouhém stání navíc může nastat rozpouštění síranu olovnatého ve vodě, který následně může způsobit zkraty v separátoru – toto rozpouštění však v již lehce kyselém prostředí nenastává. Doporučená doba mezi zalitím a formací článků je 2 až 4 hodiny. Přidání Pb_3O_4 v množství

10 – 25% do kladné aktivní hmoty je též považováno za prospěšné zejména během úvodních stádií formace, neboť zvyšuje vodivost této hmoty.

5.4.2 Formace a formační režimy

Zahájení formace

Zahájení formace se u jednotlivých výrobců může lišit. Obecně však může být formace zahájena nejdříve malým proudem, který je pak skokově změněn, nebo postupně narůstajícím proudem, nebo hned od začátku velkým proudem.

Perioda stání a vybíjení

Generování plynů při formaci závažně snižuje účinnost formačního procesu jednak tím, že určité množství dodávané energie se použije na elektrolýzu vody, a jednak tím, že dojde k zpomalení difúze kyseliny a vody v pórech elektrod. Účinnost nabíjení kladné elektrody je relativně malá, a to i v případě že je elektroda kompletně naformována. Během formace samotné je však účinnost natolik špatná, že vývin kyslíku může začít už po pár hodinách nebo i dříve. Později se začne vytvářet vodík i na záporné elektrodě a v obou případech to narušuje patřičnou konverzi dosud nezreagovaných oxidů olova na síran olovnatý hluboko v pórech elektrod a potom následně reakci síranu na aktivní materiály.

První zmíněný krok vyžaduje, aby kyselina, která se generuje na povrchu elektrod z počátku formace, vnikla do objemu elektrod. Druhá reakce pak vyžaduje vodu k vytvoření houbovitého olova a oxidu olovičitého. Když se na jedné nebo na druhé elektrodě začne vytvářet plyn, dojde k vytlačení tekutiny pryč z pórů elektrod do separátorů, případně při velmi silné plynovací reakci je velká část elektrolytu natlačena do horních oblastí akumulátoru nebo dokonce vytlačena z akumulátoru buď v tekuté formě, nebo ve formě aerosolu.

Tomuto stavu se předchází přidáním období stání nebo vybíjecích pulzů do algoritmu formování. V obou případech, ve chvíli kdy je přerušeno nabíjení, může nastat difuze kyseliny a vody do objemu elektrod. To následně umožňuje pokračování formačního procesu. Kdyby se formování nepřerušovalo, tak by vývin plynu výrazně narušoval tyto procesy a tudíž periody stání paradoxně vedou k rychlejšímu a mnohem kompletnějšímu formačnímu procesu. Stání nebo záporné pulzy mohou být zařazeny periodicky nebo mohou být aplikovány v momentě, kdy je dosaženo určité napětí. Vliv výše popsaného je zásadní zejména v případě tlustších elektrod (2.0 mm nebo více)[35].

Obtížněji se formuje kladná elektroda a tak by se případné výhody pulzního formování měly týkat právě kladné elektrody.

K tématu formace pomocí pulzů je obtížné najít nějakou literaturu. Ta, která existuje[19], nabízí příslib zrychlení doby formace a tím i snížení výrobních nákladů. Nevýhodou pulzní formace by pak údajně mělo být určité množství residuálního 4BS síranu olovnatého v aktivní hmotě elektrody (což se u konvenční formace nepozoruje) a také větší poměr β ku α formě oxidu olovičitého. Pulzní formace by měla být efektivnější než formování konvenční a mělo by být vhodnější použít menší střídu. Dle[30] však nenaformovaná aktivní hmota nemá z počátku dostatečnou vodivost na to, aby pulzní formace probíhala hned zpočátku dostatečně efektivně.

6 IMPEDANČNÍ MĚŘENÍ

Impedanční měření umožňuje studovat stavy sledovaného systému a jevy, ke kterým v něm dochází. Patří sem například koroze, životnost povrchů vzniklých pokovením, životnost a změny v akumulátorech, či dokonce v biologických systémech a další.

Měření je možno provádět pomocí stejnosměrného nebo střídavého proudu a napětí. V případě střídavého měření není obvykle třeba použít tak vysoké hodnoty budícího signálu, vlastnosti měřeného systému nebývají střídavým měřením tolik ovlivňovány, což je jeden z důvodů proč se tomuto způsobu měření dává přednost[20].

Je-li provedeno měření stejnosměrným napětím a proudem, pak získané hodnoty odpovídají fyzikální veličině zvané elektrický odpor. Ten vyjadřuje schopnost materiálu vzdorovat toku elektrického proudu a je definovaný Ohmovým zákonem jako podíl elektrického napětí a proudu.

$$R = \frac{U}{I}[\Omega] \tag{6.1}$$

V případě střídavých napětí a proudů je koncept elektrického odporu rozšířen ještě o imaginární složku (kapacitní nebo induktivní reaktanci). Tato veličina se nazývá impedance a značí se Z. Je to obecně číslo v komplexní rovině mající reálnou a imaginární složku.

Při impedančním měření se obvykle používá sinusový budící signál. Výslednou frekvenční závislost pak určují amplitudy střídavého napětí U_0 a proudu I_0 a jejich vzájemné posunutí φ v čase[36].

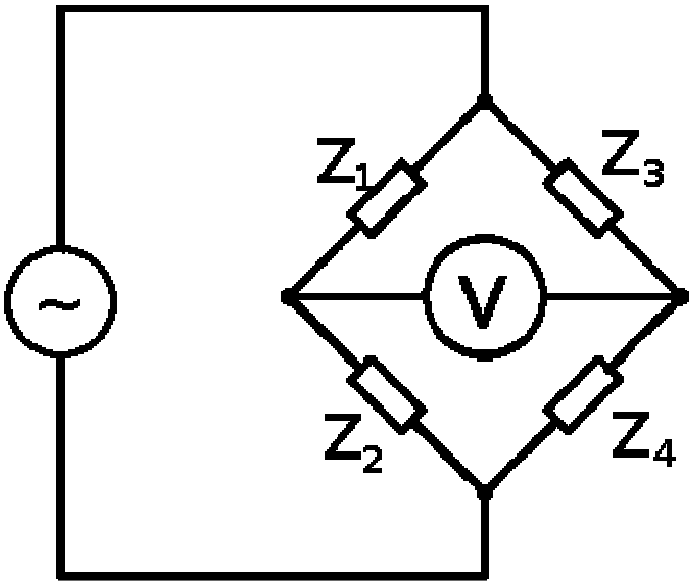
$$Z = \frac{U_t}{I_t} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)}[\Omega] \tag{6.2}$$

Impedanční měření obecně spočívá v tom, že sledovaný systém (např. akumulátor, baterie, korodující vrstva atd.) je buzen malým budícím proudovým respektive napěťovým sinusovým signálem, což má za následek vznik napěťové respektive proudové odezvy, jejíž charakter je určen mechanizmy, které uvnitř systému panují[20].

6.1 Historie impedančního měření

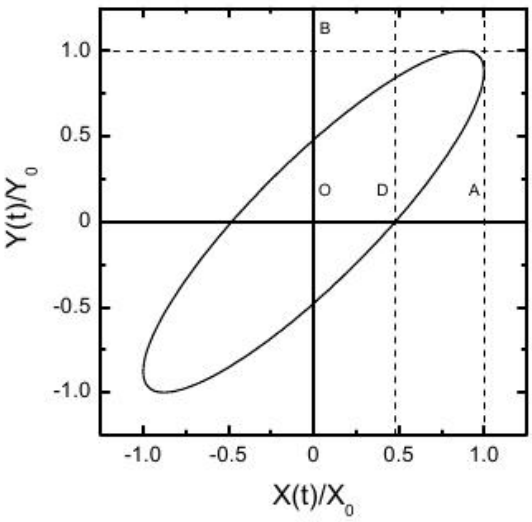
Impedanční měření jako nástroj přinášející nám informace o měřeném systému je již dlouho používaná metoda. Jeho základy položil Oliver Heaviside svou publikací již v roce 1872. Heaviside vymyslel slova induktance, kapacitance a impedance[37] a také zavedl používání komplexních čísel při práci s elektrickými obvody.

První měření probíhala na Wheatsonově můstku a jeho variacích, které umožňují měřit impedanci vyvažováním jeho dvou větví. Zprvu byly touto metodou měřeny různé vodné roztoky a organické tekutiny. Po té přišly na řadu dielektrické vlastnosti a odpor galvanických článků a dielektrické vlastnosti oxidů.



Obrázek6.1: Wheatsonův můstek

Data získaná měřením je možno reprezentovat například pomocí Lissajusových křivek. Ty se však používaly pro účely impedančního měření především v minulosti. Vznikají přivedením budícího napěťového signálu na X-ovou osu osciloskopu a proudové odpovědi systému na Y-ovou osu. Dají-li se vzdálenosti získané odečtem z takto vzniklého obrazce do poměru, je možné určit velikost reálné i imaginární složky impedance pro danou frekvenci. Výhodou tohoto systému byla možnost měřit v širokém rozsahu frekvencí. Nevýhodou pak především pomalost, jelikož se každý bod musel měřit zvlášť a následně provádět grafický odečet[38].



Obrázek 6.2: Lissajousovy křivky[39]

$$|Z| = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \frac{0A}{0B} \tag{6.3}$$

$$sin\varphi = -\frac{0D}{0A} \tag{6.4}$$

Kolem roku 1920 se impedančním měřením začaly zkoumat vlastnosti biologických systémů – od experimentů se zeleninou až po určování dielektrických vlastností krve, svalů, kůže a dalších.

Na začátku padesátých let se začalo používat impedanční měření na komplexnějších systémech. V roce 1941 byl vytvořen prvek s konstantní fází CPE, o kterém bude řečeno více v kapitole o náhradních obvodech elektrochemických systémů. Rozmach osobních počítačů na konci dvacátého století značně urychlil vývoj v oblasti a umožnil velmi rychlý proces „fitování“ – nalezení správného náhradního obvodu. Od roku 1989 se začaly pořádat vědecké konference zaměřené čistě na tématiku elektrochemické impedanční spektroskopie[37].

Zásadní z hlediska dnešních měření byl vynález potenciostatu ve 40. letech 20. století a frekvenčního analyzátoru FRA v 70. letech. Do budoucna se pak hovoří o použití umělých neuronových sítí k provádění analýzy.

Použití analogových obvodů v elektrochemii pak spadá už do roku 1940. Randlesův obvod poprvé navržený autorem v roce 1947 poskytuje velmi přesný průběh rychlého přenosu náboje na povrchu deskové elektrody[40].

Jak bylo popsáno dříve, EIS využívá analýzu odezvy na malý budící signál. Výsledkem je impedanční křivka, o které můžeme uvažovat jako o přenosové funkci systému. Změřené hodnoty je možné interpretovat čistě pomocí matematického aparátu, obvykle se ale používá vyhodnocení pomocí náhradního obvodu složeného z pasivních prvků – především elektrických odporů a kapacitorů a ze speciálních prvků jako prvek s konstantní fází, nebo Warburgova impedance.

Pokud se při měření objeví indukční reaktance, tak to obvykle znamená chybu, kterou do měření mohou zanášet například přívody k měřenému systému.

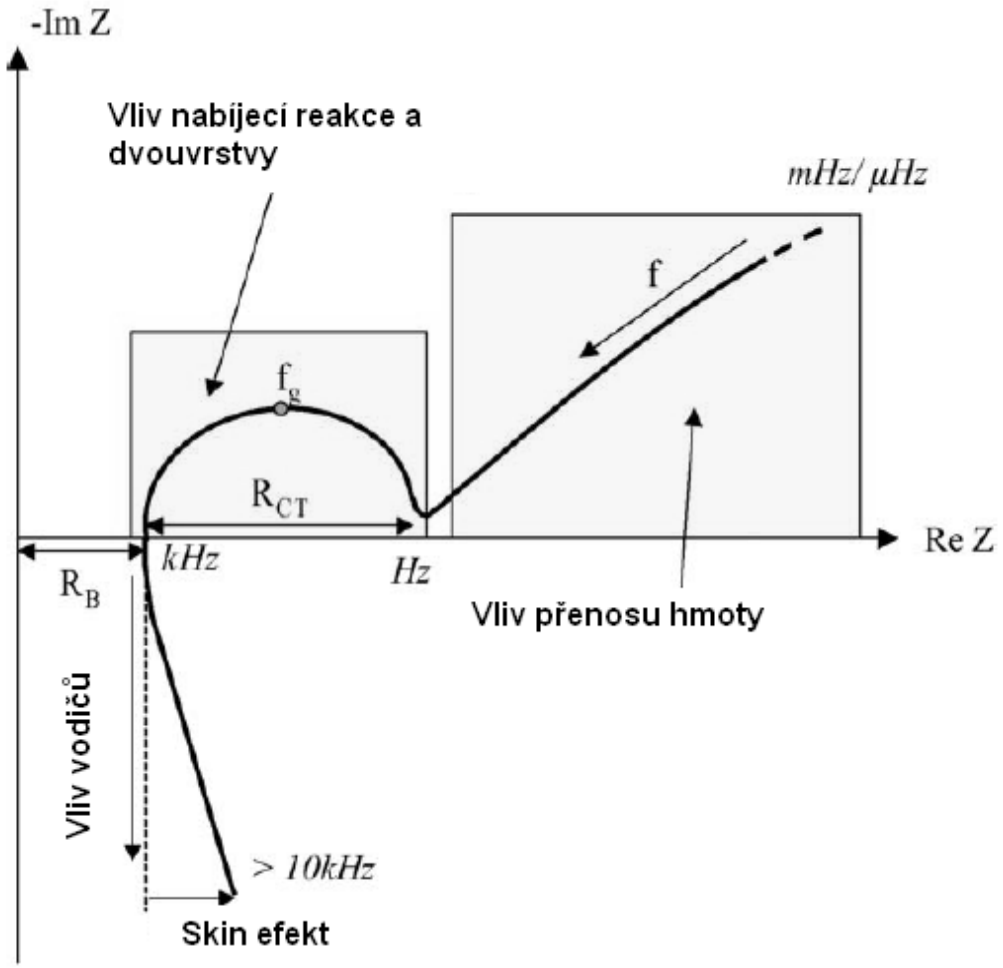
6.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Hlavním cílem této práce bylo vytvořit a následně v různých situacích otestovat novou metodu impedančního měření – rozšířenou rozdílovou metodu. Tato metoda měla vzniknout rozšířením stejnosměrné rozdílové metody. Postupné studium v rámci tohoto zadání pak ukázalo, že rozdílová metoda se po této modifikaci velmi přiblíží metodě známé jako elektrochemická impedanční spektroskopie, neboť velkou část teoretického základu této metody lze aplikovat na novou metodu. Elektrochemická impedanční spektroskopie byla v omezeném rozsahu pro měření také použita.

Typický průběh impedanční křivky pro olověný akumulátor ukazuje následující obrázek.

Základem všech impedančních metod je aplikace malého budícího sinusového signálu a sledování odezvy systému. Tímto signálem obvykle bývá napětí nebo proud, ale i jakýkoli jiný signál, v elektrohydrodynamické (EHD) spektroskopii je tímto signálem rychlost rotace.

Budící sinusový signál může být superponován na stejnosměrném signálu.



Obrázek 6.3: Typický průběh impedanční křivky získaný pomocí EIS olověného akumulátoru[41]

Skin efekt se projevuje při vysokých frekvencích jako důsledek průchodu střídavého proudu. Elektrony na povrchu vodiče se díky němu pohybují rychleji. Pro frekvence nad 10 kHz se vliv skin efektu může projevovat i na reálné složce impedance.

Složení měřicího systému

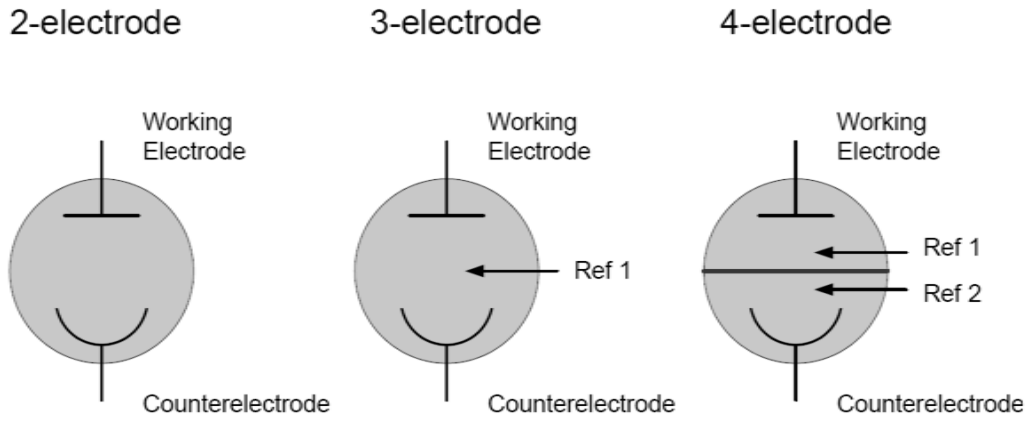
Měřicí systém se skládá z elektrochemického článku (měřená část), z potenciostatu/galvanostatu a analyzátoru FRA (frequency response analyser). FRA posílá budící signál a analyzuje odpověď.

Měření probíhá dvou až čtyř elektrodově. Nejběžnější je použití dvou elektrod. Dvě elektrody mohou být použity, pokud není kritické sledovat potenciál - obvykle ke sledování vlastností (např. vodivosti) elektrolytu a k měření pevných látek. První elektrodou je elektroda pracovní (jejíž vlastnosti chceme zjistit), druhou je pak protielektroda.

V případě tří elektrod je třetí elektrodou referentní elektroda, která slouží ke stanovení přesného potenciálu pracovní elektrody.

Čtyři elektrody se využívají v případě studia článků s elektrodami prostorově oddělenými membránou. Takové zapojení se obvykle využívá ke studiu transportu iontů.

Čtyři elektrody jsou také nezbytné k měření pevných látek, které mají minimální impedanci, protože je nutné, aby ovlivnění přívody a kontakty bylo co nejmenší.



Obrázek 6.4: Zapojení elektrod v EIS[37]

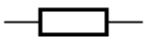
6.3 Grafická reprezentace změřených dat

Změřená data získaná z impedančního měření bývají nejčastěji reprezentována tzv. Nyquistovými či Bodeho grafy. V případě Nyquistova grafu jsou jednotlivé body představující impedanci zakresleny v komplexní rovině, na osách je reálná a imaginární složka impedance. Bodeho grafy se vyskytují obvykle v páru – první graf reprezentuje reálnou část impedance na frekvenci, druhý pak imaginární část impedance na frekvenci. V této práci byly pro reprezentaci dat použity Nyquistovy grafy pro jejich menší prostorovou náročnost.

6.3.1 Souhrn impedančních vlastností akumulátoru

V následujícím textu, který ukazuje simulace průběhů impedance elektrických prvků náhradního obvodu v závislosti na frekvenci, se hovoří o ideálních prvcích. Simulace průběhů byla prováděna pomocí volně dostupného programu EIS analyzer.

Rezistor



Obrázek 6.5: Rezistor

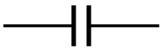
Rezistor se v grafu neprojevuje imaginární složkou impedance a je tedy reprezentován jediným bodem na reálné ose v komplexní rovině Nyquistova grafu. Rezistor v náhradním obvodu obvykle představuje elektrický odpor elektrolytu, tenkých povrchových vrstev, měřících přívodů apod.

Induktor

Každý článek vykazuje sériovou induktivní reaktanci. Pro olověný článek se udává, že její velikost se nachází v rozmezí 10 až 100 nH/článek pro 100 Ah[41]. Pro baterii je třeba uvažovat každý její článek. Další část induktivní reaktance připadá na přívodní vodiče. Induktivní reaktance však hraje roli až u větších baterií a frekvencí nad 1 kHz.

Kapacitor

Vzniká v článku v důsledku dvouvrstvy na rozhraní elektroda / elektrolyt nebo může reprezentovat vrstvu z materiálu, jež se projevuje kapacitními vlastnostmi. Typická hodnota pro olověný článek je kolem 10nF/článek[41].



Obrázek 6.6: Kapacitor

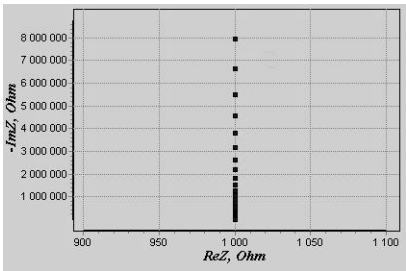
Kapacitor coby ideální prvek nemá reálnou složku a závislost jeho impedance (kapacitní reaktance) na frekvenci je v komplexní rovině Nyquistova grafu natočena pod devadesátistupňovým úhlem a s rostoucí frekvencí klesá.

Sériové zapojení rezistoru a kapacitoru



Obrázek 6.7: Sériové spojení elektrického rezistoru a kapacitoru

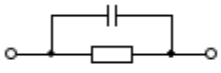
V komplexní rovině odpovídá tomuto spojení prvků průběh, který vypadá stejně jako u ideálního kapacitoru, jen je o hodnotu elektrického odporu posunut na reálné ose doprava.



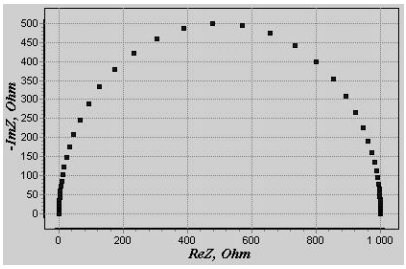
Obrázek 6.8: Impedanční závislost sériového zapojení elektrického odporu a kapacitoru

Paralelní zapojení rezistoru a kapacitoru

Pro paralelní spojení elektrického odporu a kapacitoru pak získáváme následující impedanční křivky.



Obrázek 6.9: Paralelní spojení elektrického odporu a kapacitoru



Obrázek 6.10: Impedanční závislost paralelního spojení elektrického oporu a kapacitoru

V komplexní rovině Nyquistova grafu vytvoří půlkruh. Při vysokých frekvencích se kapacitor chová vůči elektrickému odporu jako zkrat, a proto je impedance paralelního spojení nulová. S klesající frekvencí se stále více uplatňuje paralelně zapojený odpor, až při nulové frekvenci se kapacitor chová jako nekonečný odpor a veškerý proud tedy protéká přes větev s elektrickým odporem.

Obvykle se toto spojení používá k modelování kapacity dvouvrstvy a odporu přenosu nosičů náboje, viz detailní popis u Randlesova obvodu.

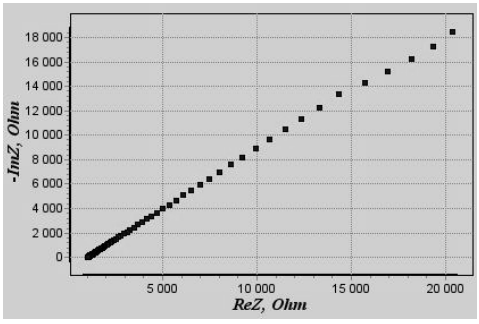
6.3.2 Speciální náhradní prvky

Prvek s konstantní fází

Protože ne všechna data se dají vyjádřit pomocí běžných pasivních prvků, bylo třeba zavést další speciální prvky. Jedním z nich je prvek s konstantní fází, neboli CPE (z anglického Constant Phase Element). Tento prvek bylo třeba zavést, především z důvodu nehomogenity povrchu. V komplexní rovině vypadá stejně jako křivka pro kapacitor ovšem natočený pod úhlem alfa, který odpovídá koeficientu alfa. V případě, že se tento koeficient rovná jedné, přechází CPE v kapacitor[20]. Teoreticky by mohl být koeficient i záporný, pak by se CPE stal v podstatě induktorem, dle slov profesora Orazema[39][37], by se však takovému prvku obtížně přiřazoval fyzikální význam. Graf paralelního spojení CPE a rezistoru pak vypadá stejně jako v případě paralelního spojení kapacitoru a rezistoru, je však zploštělý.

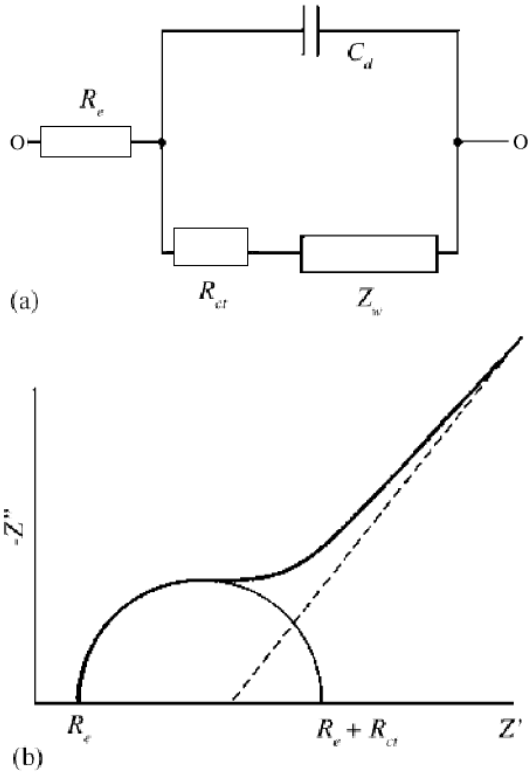
Warburgova impedance

V komplexní rovině představuje polopřímku pod úhlem 45 stupňů – hodnoty na reálné ose se tedy rovnají hodnotám na imaginární. S klesající frekvencí hodnoty impedance rostou v případě modelu donekonečna (jsou divergentní), neboť se zde počítá se seminekonečnou difuzí. Reálný systém však má vždy konečnou hodnotu impedance. Warburgova impedance představuje difůzi nosičů náboje. Můžeme též říci, že Warburgova impedance je vlastně CPE s úhlem 45 stupňů.



Obrázek 6.11: Impedanční závislost Warburgovy impedance

Warburgova impedance pro difuzi na povrchu elektrody v tzv. Nerstově vrstvě je ukázána na následujícím obrázku. Rostoucí křivka představuje difuzi pro nekonečně velkou Nerstovu vrstvu. Klesající průběh pak představuje seminekonečnou difusi (s Nerstovou vrstvou konečné velikosti)



Obrázek 6.12: Randlesův obvod[40]

Randlesův obvod zobrazený na dalším obrázku sestavený z dříve představených prvků včetně Warburgovy impedance představuje dobrý model pro charakterizování přenosu náboje na deskovou elektrodu. Obvod se skládá z elektrického odporu R_e, který představuje odpor elektrolytu mezi pracovní a referentní elektrodou, R_{ct} je odpor přenosu náboje (charge transfer) a C_d představuje kapacitu dvouvrstvy povrch elektrody / elektrolyt[40]. Warburgova impedance dohromady s R_{ct} představuje vlastnosti článku související s výměnou elektronů mezi elektrodou a elektrolytem, zatímco C_d souvisí s nabíjením dvouvrstvy elektrody ve smyslu nabíjení kapacitoru.

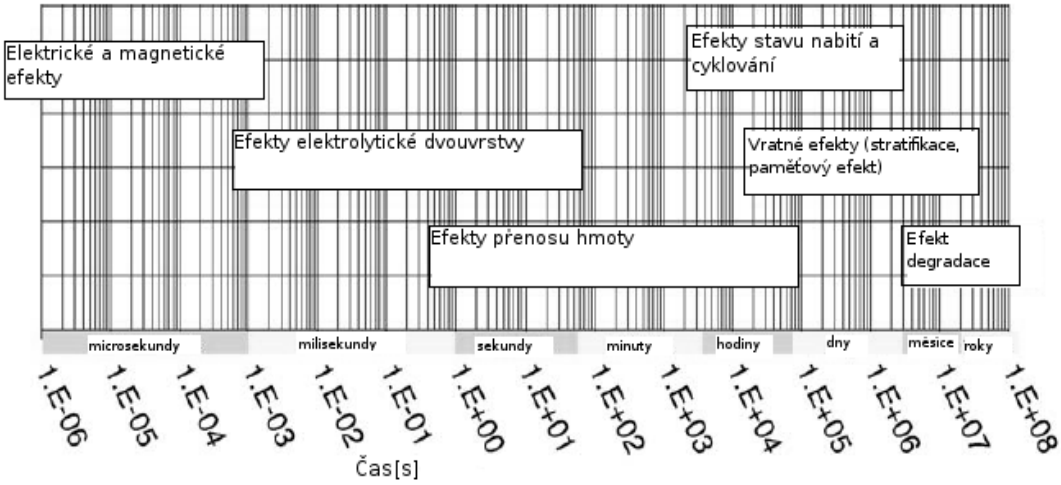
Tabulka 6.1: Impedance obvodových prvků[39]

Obvodový prvek	Impedance
R	R
C	$\frac{1}{j\omega C}$
L	$j\omega L$
CPE	$\frac{1}{(j\omega C)^2}$
W nekonečná difůze	$\frac{R}{\sqrt{j\omega}}$
W konečná difůze	$R\frac{tanh\sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}}$

6.4 Impedance elektrochemického článku

6.4.1 Dynamický systém akumulátoru

Je třeba si uvědomit, že akumulátor je dynamický systém, ve kterém může probíhat poměrně velké množství různých dějů, jak ukazuje následující obrázek.

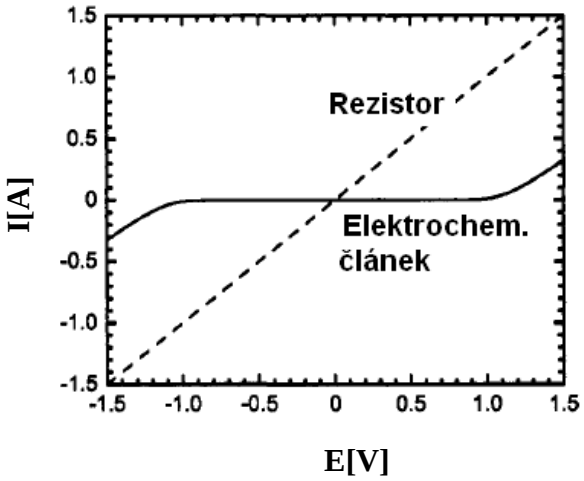


Obrázek6.13: Časový přehled dynamických dějů v akumulátoru[41]

6.4.2 Rozdíl mezi elektrickým odporem rezistoru a elektrochemického článku

Zatímco rezistor se projevuje lineárním elektrickým odporem, je odpor elektrochemického článku obecně nelineární neboť, aby mohl probíhat přenos náboje elektrolytem, je třeba překonat jistý aktivační potenciál. Bez tohoto potenciálu by nemohly probíhat elektrochemické reakce, a vedení elektrického proudu by nebylo možné. Tento rozdíl ukazuje následující obrázek.

Rychlost elektrochemické reakce (její kinetika) je určena rozdílem potenciálů sousedních rozhraní. Vzniklý proud pak závisí exponenciálně na změnách potenciálů vůči rovnovážnému potenciálu. Probíhající reakce pak může být omezena nedostatečnou rychlostí přenosu iontů v roztoku[37].



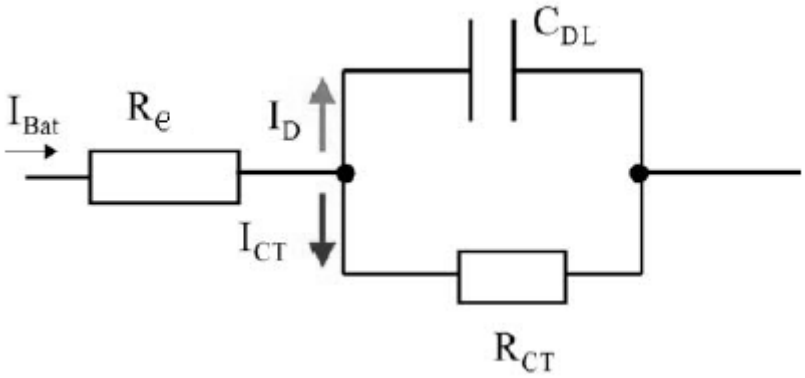
Obrázek 6.14: Rozdíl v polarizační křivce mezi elektrickým odporem rezistoru a modelového elektrochemického článku[37]

6.4.3 Elektrolytická dvouvrstva

V elektrochemických systémech se kapacitance může objevit v důsledku rozprostření náboje na elektrolytické dvouvrstvě. O elektrolytu v dostatečné vzdálenosti od elektrody můžeme říci, že je elektricky neutrální (pokud je dodržena podmínka, že se v elektrolytu nevyskytuje koncentrační gradient).

Dvouvrstvu elektroda / elektrolyt schematicky zobrazuje následující obrázek. V obrázku představuje m kladně nabitou kovovou elektrodu, ihp respektive ohp vnitřní respektive vnější Helmholtzovu vrstvu. Ve vnitřní vrstvě jsou ionty adsorbovány na povrchu elektrody. Ve vnější vrstvě se pak mohou ionty volně pohybovat[37].

Na dvouvrstvu můžeme pro vysoké frekvence nahlížet jako na filtr – dolní propusť. Budící signál o vysoké frekvenci totiž způsobí nabíjení, respektive, je-li přerušen nebo snížen, vybíjení dvouvrstvy. Přenos náboje spojený s chemickou reakcí nastává při nízkých frekvencích. Dvouvrstva proto může být charakterizována paralelním spojením kapacitoru, které představuje kapacitu dvouvrstvy C_{DL}, a elektrického odporu R_{CT}, který odpovídá přenosu náboje. Elektrický odpor R_e, na obrázku je uveden pro úplnost – představuje odpor vodičů a elektrolytu mezi elektrodami a nesouvisí s dvouvrstvou.

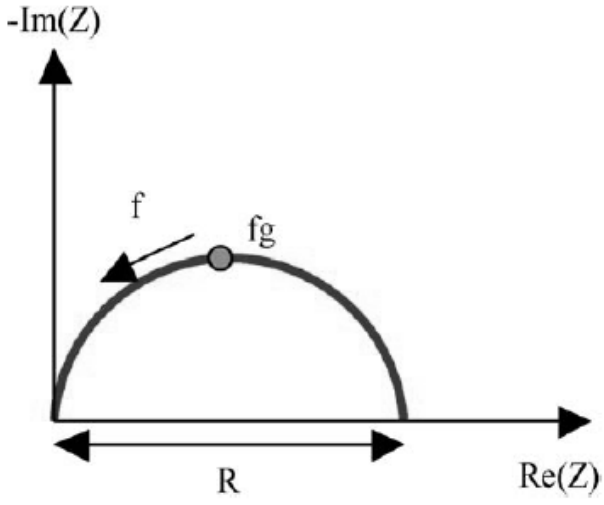


Obrázek 6.15: Náhradní obvod představující elektrochemickou dvouvrstvu[41]

Typické hodnoty kapacity dvouvrstvy pro olověný akumulátor jsou 7–70 F/Ah pro kladnou elektrodu a 0.4–1.0 F/Ah pro zápornou elektrodu. Frekvence, které „projdou“ propustí, jsou pro olověný akumulátor typicky pod 10 Hz pro kladnou elektrodu a 100 Hz pro zápornou elektrodu[41]. Je dobré si uvědomit, že kapacitní vlastnosti dvouvrstvy mají stejný efekt i na pulzy v případě pulzního nabíjení.

$$f_g = \frac{1}{2\pi RC} \tag{6.5}$$

Předchozí rovnice vyjadřuje zlomovou frekvenci, při které dochází k filtrování signálu v rámci dolní propusti. Při této frekvenci se získá vrcholový bod v impedanční rovině, jak je vyznačeno v následujícím obrázku. Průměr oblouku pak odpovídá paralelnímu elektrickému odporu.



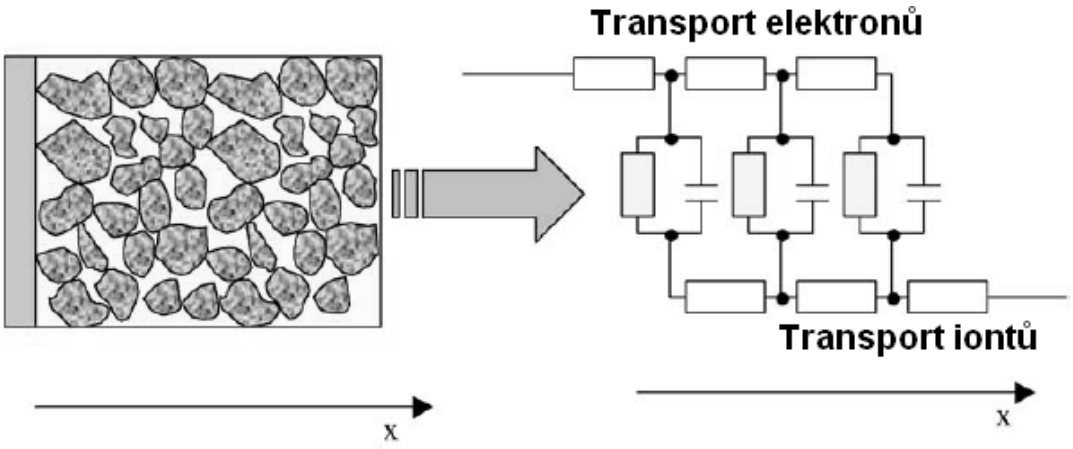
Obrázek 6.16: Oblouk v impedanční rovině představující dvouvrstvu[41]

Časová konstanta τ pro elektrochemické systémy bývá v rozmezí od milisekund do několika sekund[41].

$$\tau_{RC} = RC \tag{6.6}$$

6.4.4 *Vliv porosity elektrod*

Elektrody v akumulátorech jsou porézní. Tato vlastnost je pozitivní neboť navyšuje aktivní povrch elektrody. Má ovšem i vliv na změřenou impedanční křivku. Poréznost elektrody má vliv na proces difůze reaktantů a může tak být při vysokých proudových hustotách limitačním faktorem difůze. Porosita se navíc mění se stavem nabití elektrody[41].



Obrázek 6.17: Náhradní elektrický obvod pro porézní elektrodu[41]

Kapacita oxidových vrstev na povrchu elektrody pak může být vyjádřena jako:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\delta} \tag{6.7}$$

kde δ představuje tloušťku vrstvy a ε_r její relativní permitivitu. Tato kapacita bývá obvykle dostatečně malá, že lze v sérii s kapacitou dvouvrstvy zanedbat[37].

Transport iontů v elektrolytu probíhá dvěma způsoby – difuzí a migrací. Difuze je způsobena rozdílem v koncentračním gradientu, zatímco migrace je zapříčiněna působením vnějšího elektrického pole.

7 POUŽITÉ METODY, PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

7.1 Rozdílové metody

7.1.1 Původní rozdílová metoda

Rozdílová metoda byla vyvinuta na našem pracovišti před několika desetiletími kolektivem autorů kolem Doc. Calábka. Hlavním přínosem této metody je rozlišení odporu kontaktního rozhraní kolektor/aktivní hmota od odporu aktivní hmoty samotné a nedestruktivnost metody umožňující měření *in situ*. Od doby vzniku metody byla její funkčnost důkladně prověřena. Popis metody a výsledky získané jejím prostřednictvím byly mnohokrát publikovány.

Tato metoda je jedinečná zejména v tom, že je jejím prostřednictvím možno izolovat odpor R_k korozního rozhraní žebro/aktivní hmota z celkového změřeného odporu elektrody, jenž zahrnuje toto rozhraní, aktivní hmotu a jednotlivé proudové přívody. Možnost sledovat R_k je zásadní především při výzkumu jevů označovaných jako předčasná ztráta kapacity nebo též PCL 1 a PCL 2[4][22].

7.1.2 Rozšířená rozdílová metoda

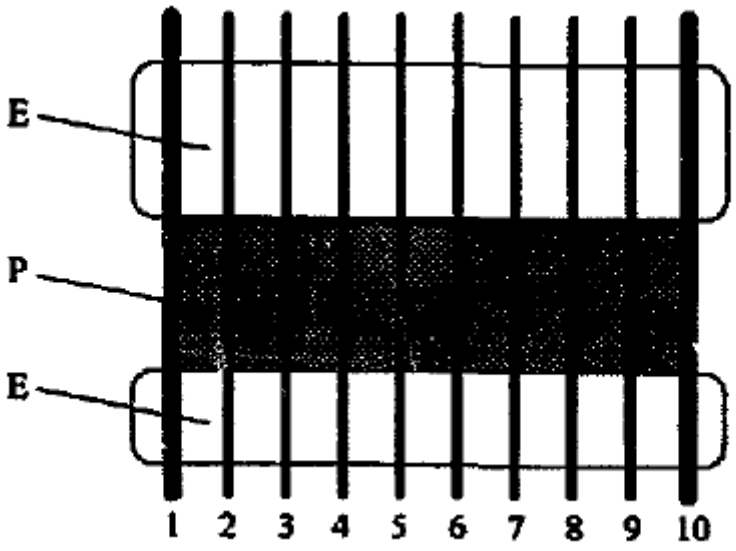
V rámci této dizertační práce došlo k podstatnému rozšíření této původně stejnosměrné metody. Nově byl pro měření použit střídavý budící signál. Hodnoty elektrických odporů, které byly získávány stejnosměrnou metodou, tak přecházejí v impedance. Výsledkem už také není pouze jedna hodnota elektrického odporu, ale impedanční křivka v širokém frekvenčním spektru.

Novou metodu můžeme též posuzovat v kontextu EIS, se kterou má mnoho společného. Odlišnosti plynou z toho, že nová metoda je rozdílová, tedy dvoukroková (viz další odstavce), a že se jedná o čtyřbodové měření. V případě EIS lze též měřit čtyřbodově, ale čtyřbodová měření se využívají pro specifické případy, obvykle pro články rozdělené membránou nebo pro měření, kde je třeba eliminovat vliv přívodních vodičů.

V případě EIS pak měření obvykle probíhá na celém článku, výsledky tak reprezentují systém skládající se z elektrod, elektrolytu, přívodních vodičů a příslušných rozhraní (např. rozhraní žebro/hmota, nebo hmota/elektrolyt), zatímco rozšířená rozdílová metoda dává informaci především o vnitřním prostředí elektrody. To je dáno tím, že měření probíhá mezi žebry kolektoru v rámci jedné elektrody. Změny probíhající na povrchu elektrody nemusí být proto při použití rozšířené rozdílové metody příliš patrné. Naopak například vytvoření vrstvy oxidu na žebru kolektoru kladné elektrody je prostřednictvím této metody dobře patrné[42].

V předchozích odstavcích byly uvedeny výhody nové metody, je však třeba uvést i nevýhody. Patří sem především nutnost použít experimentální elektrody s nespojitým systémem paralelních žeber. Každé žebro musí mít vlastní napěťový a proudový přívod. Jinými slovy danou měřicí metodu nelze použít pro měření elektrod, které nejsou pro tato měření uzpůsobena. Bohužel tak není možné aplikovat metodu ani na elektrody průmyslově vyráběných akumulátorů.

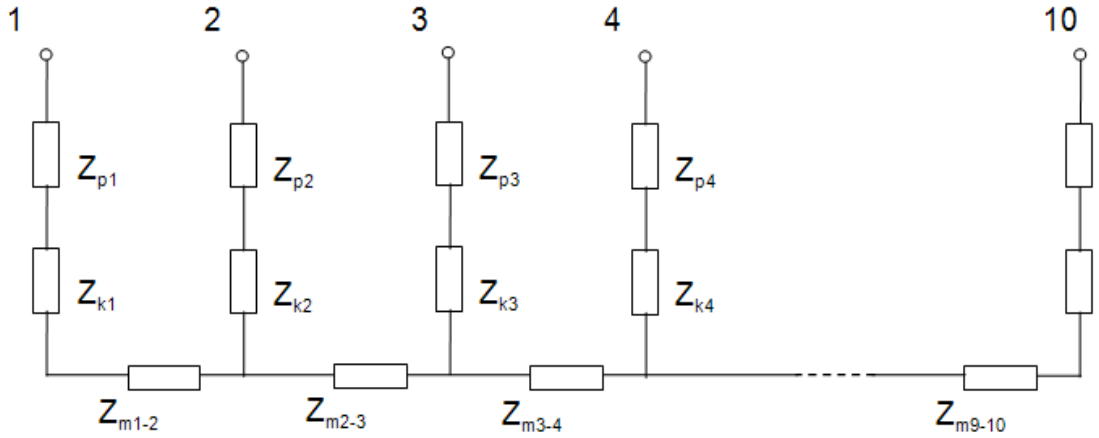
Design experimentálních elektrod byl navržen již pro potřeby stejnosměrné rozdílové metody, přesný výrobní postup je pak popsán jinde v této práci. Další nevýhodou, která vychází z manuální výroby experimentálních elektrod, je problematičnost jejich miniaturizace, což by například umožnilo zkrátit celkovou dobu nabíjení a vybíjení, či zmenšit množství materiálu potřebného na výrobu a především umožnit získat kompletnější impedanční křivku. Nákres experimentální elektrody je uveden na následujícím obrázku. E představuje bloky epoxidové pryskyřice, P představuje porézní aktivní hmotu.



Obrázek 7.1:Elektroda s nespojitým systémem paralelních žeber[4]

Následující obrázek představuje impedanční schéma elektrody. Označení $Z_{mi-(i+1)}$představuje impedanci aktivní hmoty mezi žebrem *i* a žebrem *i+1*, označení Z_{ki} je pak impedance i-tého rozhraní kolektor/aktivní hmota respektive kolektor/elektrolyt v případě nenapastovaných elektrod a konečně Z_{pi} je impedance přívodu i-tého žebra.

Impedance přívodů může být změřena před tím, než proběhne nanesení aktivní hmoty na žebra elektrody. Vzhledem k tomu, že impedance přívodů má charakter elektrického odporu případně induktivní reaktance při vyšších frekvencích, což nepřináší žádné podstatné informace, lze impedanci přívodů zanedbat.



Obrázek 7.2:Náhradní schéma experimentální elektrody s nespojitým systémem paralelních žeber z hlediska rozšířené rozdílové metody

Rozšířená rozdílová metoda umožňuje na výše zmíněné elektrodě s nespojitým systémem paralelních žeber nezávislé měření impedancí (Z_{ki}) korozního rozhraní osmi nekrajových žeber a impedancí (Z_{mi}) aktivní hmoty - respektive elektrolytu u nenapastované elektrody - mezi žebry.

Měření probíhá ve dvou krocích a je následováno výpočtem Z_{ki}. V každém z kroků je získáno množství výsledků pro jednotlivé frekvence. Aby mohl být proveden výpočet Z_k je nutno dodržet podmínku, že změřené hodnoty použité při výpočtu musí být změřeny při stejné frekvenci.

1. krok: Střídavý proud protéká mezi žebrem i a žebrem i+2. Napětí U1 se měří mezi žebry i a i+1. Z náhradního schématu:

$$U_1 = I\left(Z_{Pi} + Z_{ki} + Z_{mi,i+1}\right), i = 2,3, \dots 8 \tag{7.1}$$

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

$$U_2 = IZ_{mi,i+1}, i = 2,3, \dots 8 \tag{7.2}$$

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

$$Z_k = \frac{(U_1 - U_2)}{I} - Z_P \tag{7.3}$$

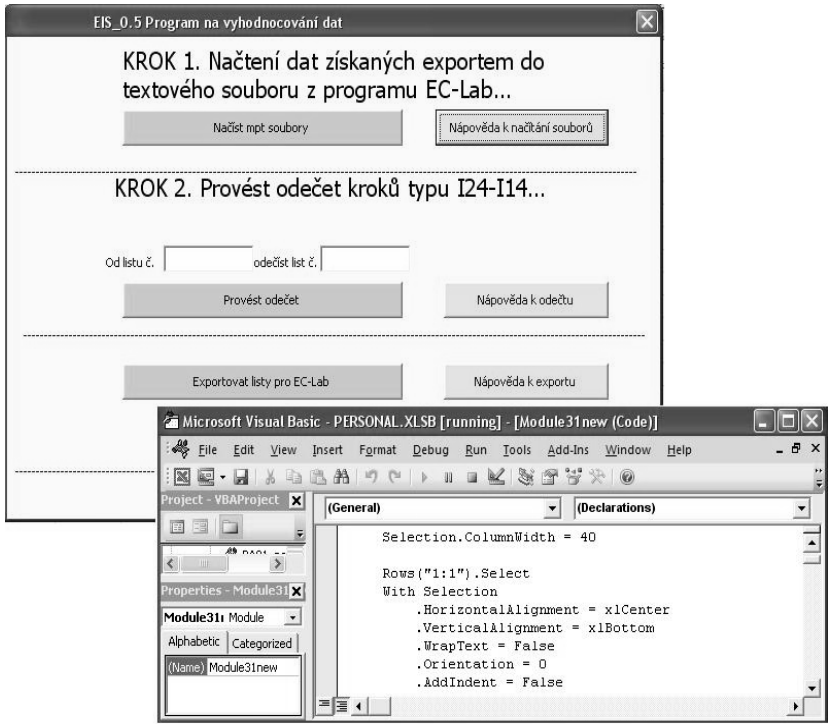
kde Z_p je impedance přívodu. Odpor přívodů se pohybuje v řádu jednotek miliohmů.

Impedanci aktivní hmoty (respektive elektrolytu) Z_m pak můžeme vyjádřit jako:

$$Z_m = \frac{U_2}{I} \tag{7.4}$$

7.1.3 Software umožňující hromadný import dat a výpočet Z_k

Pro rychlejší vyhodnocování byl vytvořen software, čítající několik set řádků kódu, v Microsoft Visual Basic, který umožňuje hromadný import datových souborů z obslužného software zařízení VSP do Excelu. Po importu se také automaticky vytvoří grafy. Zautomatizování tohoto procesu navíc výrazně snižuje pravděpodobnost chyb způsobených lidským faktorem. Program též provádí výpočet Z_k.



Obrázek 7.3: Ukázka softwaru vytvořeného pro hromadný import dat a výpočet Z_k

7.2 Měřící pracoviště

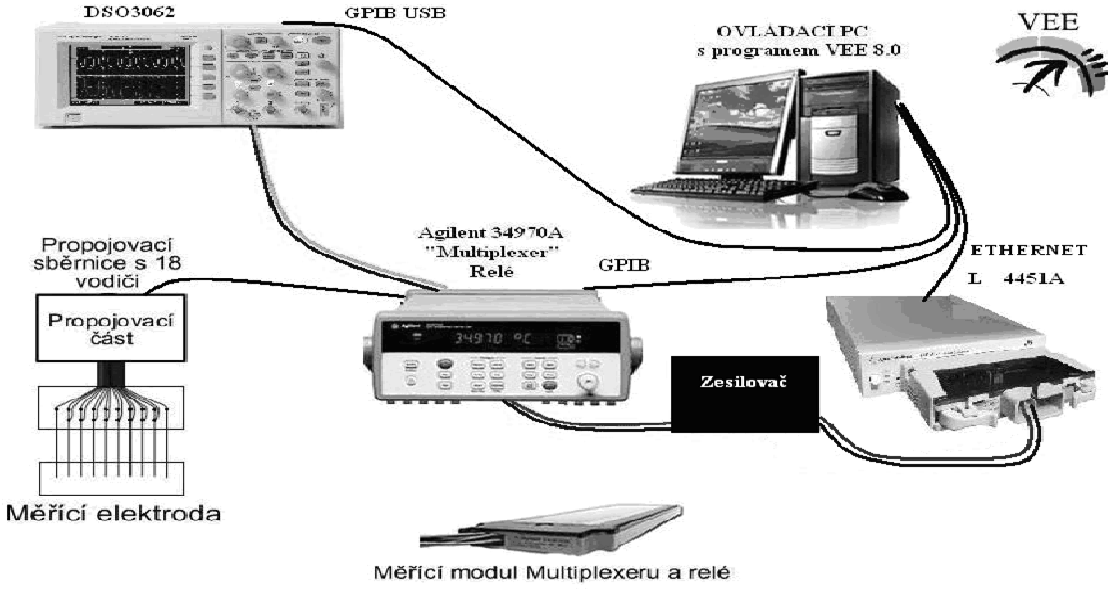
7.2.1 Manuální pracoviště

První experimenty probíhaly na manuálním pracovišti, neboť zařízení, které by umožňovalo automatizovaná čtyřbodová impedanční měření, v té době ještě nebylo k dispozici.

Sinusový budící signál byl vytvářen prostřednictvím funkčního generátoru. Budící signál, odezva systému a jejich vzájemný posun byly manuálně odečítány na osciloskopu Agilent. Aby bylo možno měřit proud, byl v systému umístěn bočník. Byla odečítána velikost obou signálů a jejich vzájemné posunutí. Impedance pak byla ze změřených hodnot dopočítávána. Zásadním nedostatkem manuálního měření však byla extrémní časová náročnost jak na samotné měření, tak na vyhodnocování dat a neschopnost provádět měření při nízkých frekvencích s dostatečnou přesností.

7.2.2 *Pracoviště na platformě Agilent*

Jedním z cílu této dizertace bylo proto navrhnout a vytvořit automatizované pracoviště určené pro měření pomocí rozšířené rozdílové metody.



Obrázek 7.4: Schéma vytvářeného automatizovaného pracoviště[43]

Pracoviště bylo navrženo na platformě Agilent, neboť na této platformě je realizována většina experimentů na našem pracovišti, a to především z důvodu přesnosti a spolehlivosti těchto zařízení. Pracoviště bylo sestaveno a zapojeno. Během dokončování řídícího a měřicího programu se však ukázalo, že zvolený osciloskop, byť má požadované funkce a může být řízen strojově, neumožňuje strojové řízení všech potřebných funkcí.

Řešením by bylo nahradit tento osciloskop libovolným jiným z vyšší typové řady. V době, kdy se začalo jednat o koupi takového osciloskopu, se však na Ústavu elektrotechnologie podařilo zakoupit profesionální řešení v podobě zařízení potenciostat / galvanostat BioLogic VSP.

Toto zařízení je speciálně určeno pro impedanční měření, a tak bylo rozhodnuto další práce spojené s pracovištěm na platformě Agilent, po půl roce intenzivního vývoje a prakticky těsně před jeho finalizací, opustit. Bližší popis nedokončeného pracoviště je možno nalézt v[43].

7.2.3 *Potenciostat VSP*

Tento přístroj umožňuje provádět přesná impedanční měření v širokém rozsahu frekvencí a to až k hodnotám v řádu jednotek mHz, také lze zvolit potenciostatický či galvanostatický režim, rozsah, ponechání systému na určité frekvenci po určitou dobu před změřením hodnoty a mnoho dalšího. Chyba měření se navíc pohybuje pod 1 promile z nastaveného rozsahu[44] a může být ještě snížena nastavením počtu opakování měření při stejné frekvenci, z kterých se bude výsledek průměrovat. Úroveň měření se tak kvalitativně markantně pozvedla.



Obrázek 7.5: Potenciostat VSP[44]

V té době však ještě nebylo jisté, že profesionální řešení v podobě odladěného a prověřeného hardware a software potenciostatu VSP bude možno využít pro potřeby měření rozšířenou rozdílovou metodou. Další úsilí proto bylo fokusováno právě na prověření použitelnosti tohoto zařízení pro uvedené účely a správné nastavení parametrů měření.

Parametry potenciostatu

1. Potenciostatický nebo galvanostatický mód

Může být použit potenciostatický nebo galvanostatický mód, v prvním případě je budící sinusový napěťový signál superponován na stejnosměrném napětí a měří se proudová odpověď, v případě druhém je budící sinusový proudový signál superponován na stejnosměrném proudu a měří se napěťová odpověď. Stejnosměrná složka, na které je střídavý signál superponován může být i nulová. Obvykle se používá potenciostatický mód, galvanostatický mód může být využit v případě elektrodepozice nebo výzkumu akumulátorů.

2. Stejnosměrný potenciál nebo proud

Tyto slouží ke studiu jevů, ke kterým dochází při působení stejnosměrného signálu určité úrovně.

Parametry FRA

1. Režim singlesine vs. multisine

Může být zvolen singlesine nebo multisine režim. Obvykle se používá single. Režim multisine může být použit ke snížení doby měření obzvláště při nízkých frekvencích. Při singlesine režimu probíhá buzení systému vždy jednoduchým harmonickým signálem o jedné frekvenci, zatímco v multisine režimu je systém buzen signálem složeným z více harmonických frekvencí a pro vyhodnocení je třeba využít Fourierovu transformaci. V režimu multisine je měření kratší, ovšem je náchylnější k chybám.

2. Amplituda budícího signálu

Je důležité, aby odpověď systému byla lineární. To platí při dostatečně malém budícím signálu. Pokud je budící signál však příliš malý, je problém odlišit odezvu od

šumu. Typická hodnota budícího signálu pro většinu elektrochemických systémů je kolem 10 mV. Je možné tuto hodnotu měnit, a určit tak rozsah velikosti budícího signálu, při které je odezva ještě lineární.

3. Integrační čas

V případě použití budícího signálu s menší amplitudou dochází ke zhoršení poměru signál/šum. Aby se zvýšila přesnost, používá se více měření a jejich průměrování – integrační čas pak odpovídá době takto prováděného měření. Čím větší integrační čas tím větší odstup signálu od šumu.

7.2.4 Ústředna

Toto zařízení sestavené na našem pracovišti umožňuje na sadu experimentálních článků aplikovat různé režimy nabíjení a vybíjení, a to jak hluboké cykly (100% DOD) tak mělké PSoC cykly, umožňuje konvenční i pulzní formaci a pulzní nabíjení. Souběžně je možno tuto ústřednu použít k měření napětí, potenciálů, teploty, přítlaku a dalších veličin.



Obrázek 7.6: Ústředna sloužící pro měření a pro řízení nabíjení a vybíjení článků

Pro potřeby experimentů s pulzním nabíjením a pulzní formací byl vytvořen nový obslužný software toto umožňující. Použit byl programovací jazyk Agilent Vee Pro.

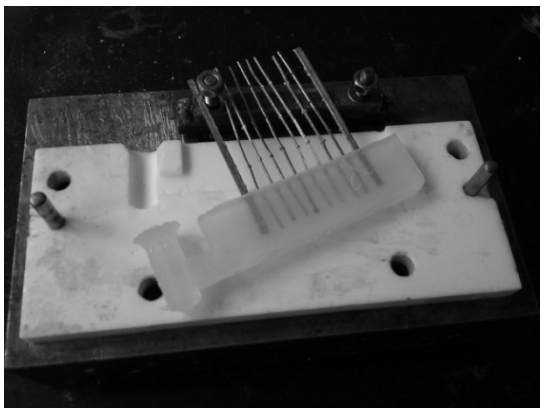
7.3 Experimentální elektroda s nespojitým systémem paralelních žeber

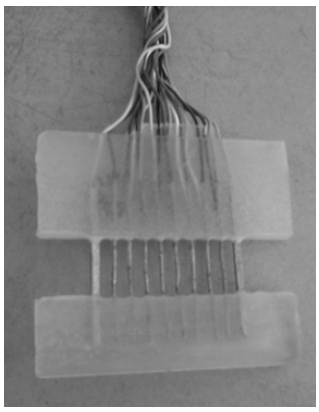
Veškeré experimenty probíhaly na článcích a elektrodách připravených na pracovišti elektrochemických zdrojů elektrické energie na Ústavu elektrotechnologie VUT v Brně. Tyto elektrody se na našem pracovišti využívají již řadu let.

Pokud není v popisu explicitně uvedeno jinak, pak daný experiment probíhal na standardní elektrodě popsané dále. Nutnost využívat elektrody vlastní výroby vychází

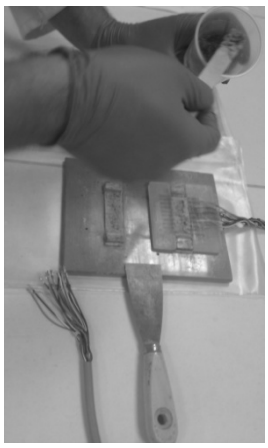
z požadavků daných původní i rozšířenou rozdílovou metodou popsanou v kapitole pojednávající o metodice měření.

Pro výrobu experimentálních elektrod se využívají žebra z mřížek průmyslově vyráběných akumulátorů zalitá ve dvou epoxidových blocích. Rozměry elektrody (aktivní části) jsou (20x55x7) mm. Ke každému žebru (s výjimkou dvou nosných krajních, ke kterým je přiveden pouze proudový vodič) je přiveden jeden napěťový a jeden proudový vodič; to umožňuje měřit pomocí rozdílových metod podrobně popsaných dříve v této práci.





Obrázek 7.7 a 7.8: Nenapastovaná elektroda s nespojitým systémem paralelních žeber



Obrázek 7.9: Nanášení pasty (aktivní hmoty) na experimentální elektrodu

Na takto připravenou elektrodu s nespojitým systémem paralelních žeber ze slitiny Pb-Ca-Sn (1.68 hm% Ca a 0.05 hm% Sn) je třeba nanést aktivní hmotu. Na každou elektrodu připadá 50g aktivní hmoty. Vzhledem k tomu, že hlavní přísadou je jedovatý olověný prach, je při výrobě třeba používat ochranné pomůcky.

Po přidání dalších přísad se do aktivní hmoty dodá ještě určité množství destilované vody a aktivní hmota se pomocí laboratorního přípravku a špachtle nanese na připravenou nosnou konstrukci elektrody. Nakonec se elektrody nechají zrát v nádobě s trvale udržovaným vlhkým prostředím po dobu cca 14 dnů.

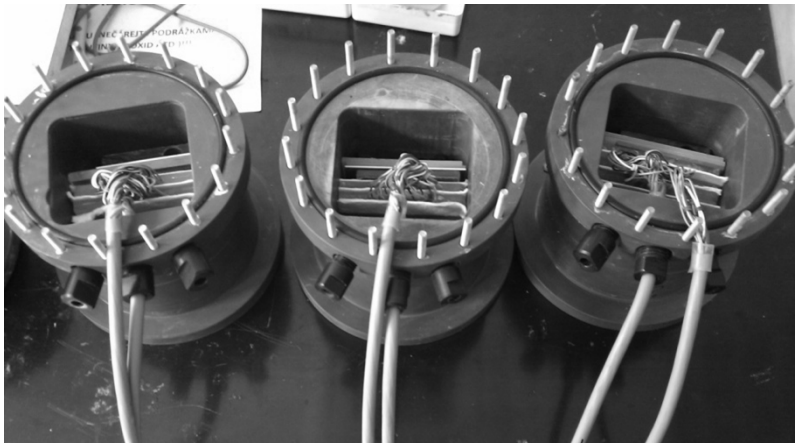
Následující tabulka ukazuje složení kladné i záporné elektrodové aktivní hmoty.

Tabulka 7.1: Složení aktivních elektrodových hmot

Příměsi	Kladná elektroda [hm%]	Záporná elektroda [hm%]	Směs expandérů	[hm%]
olověný prach	80,0	83,8	indulina AT	5,9
demineralizovaná voda	10,2	9,1	síran barnatý	73,5
kyselina sírová	9,5	5,0	saze	8,8
akrylová střiž	0,1	-	dřevěná moučka	5,9
borosilikát	0,2	0,2	akrylová střiž	5,9
vanisperze	-	0,1		
směs expandérů	-	1,8		

7.4 Experimentální články

Sestavené články s jednou kladnou a jednou zápornou elektrodou ukazuje následující obrázek.



Obrázek7.10: Zkompletované experimentální články

Experimentální články obsahující jednu experimentální elektrodu (uprostřed) a dvě protielektrody jsou sestaveny v nádobách, které jsou speciálně uzpůsobeny pro výše popsané elektrody. Články navíc mohou být pro účely experimentů hermetizovány či lze použít i speciální úpravu umožňující měření přítlaku aplikovaného na elektrody.

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8.1 Manuální měření

8.1.1 Měření na odporově - kapacitním modelu elektrody

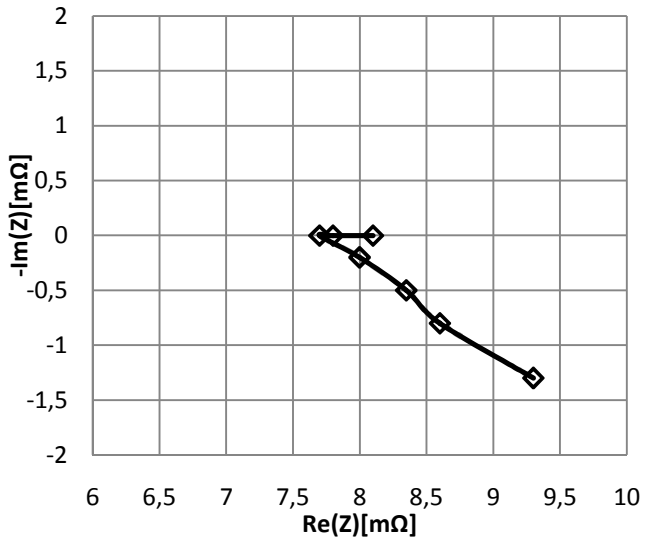
V první fázi bylo sestaveno pracoviště, ovládané manuálně, sestávající se z generátoru střídavého signálu, multimetru a osciloskopu. Na tomto pracovišti byla provedena první měření a byla ověřena funkčnost metody na modelové elektrodě.



Obrázek 8.1: Odporově-kapacitní model elektrody

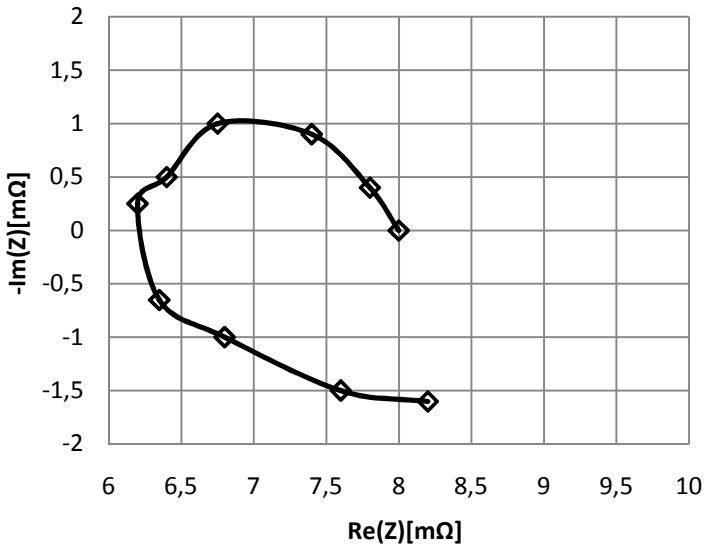
Tuto elektrodu tvořilo pájecí pole s odporovými součástkami simulujícími elektrické odpory mezi žebry, kapacitní vlastnosti pak reprezentoval elektrolytický kondenzátor 2200μF připojený na žebra 5 a 6.

Měření na modelu probíhalo mezi žebry 4 až 7. Oba grafy ukazují přítomnost induktivní složky projevující se křivkou pod reálnou osou, což se dá přičíst přívodním vodičům. Změřená charakteristika pro čistě odporový model elektrody nevykazuje žádnou kapacitní složku, pro model s kondenzátorem je pak patrná kapacitní složka projevující se půlkruhovou křivkou nad reálnou osou. Vzhledem k tomu, že se jednalo pouze o přípravný experiment, nebyl druhý krok z důvodu časové náročnosti měřen.



Obrázek 8.2: Změřené impedance Z_k+Z_m pro odporový model elektrody

Pokud se výsledky měření pro odporový model elektrody porovnají s měřeními reálných experimentálních elektrod, která proběhla později, pak je na první pohled patrná podobnost této křivky s křivkou nabité záporné elektrody, kdy se aktivní hmota skládá z houbovitého olova. Olovo je kov, a tedy dobrý vodič, proto nevykazuje žádnou kapacitní složku.

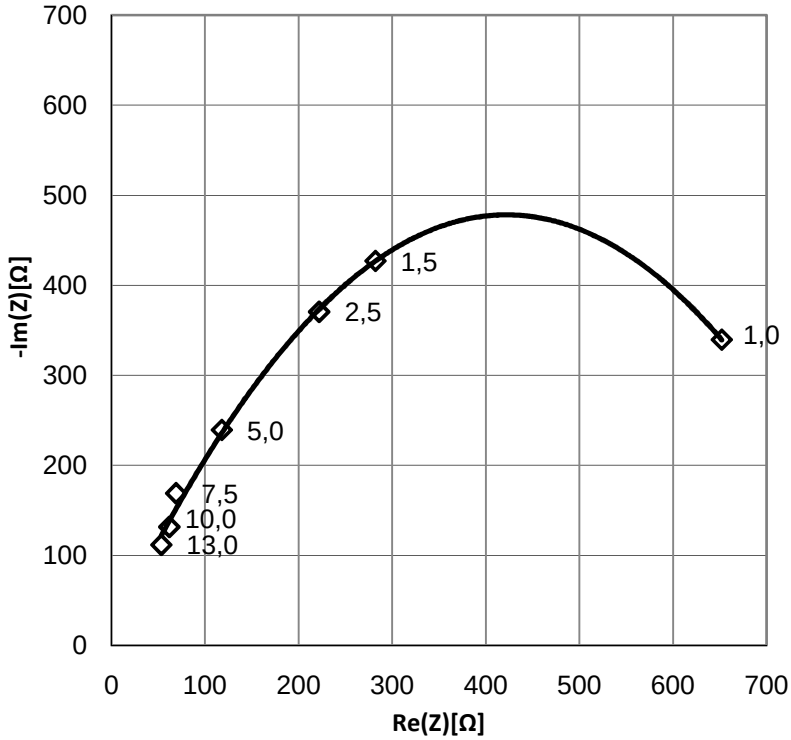


Obrázek8.3: Změřené impedance Z_k+Z_m pro odporově-kapacitní model elektrody

Výsledky měření pro odporově-kapacitní model, pak velmi dobře korespondují s výsledky měření kladné elektrody, která je tvořena v nabitém stavu oxidem olovičitým, což je polovodič, a ve výsledcích měření je pak patrná kapacitní složka právě jako u zmíněného modelu. U kladné elektrody se pak do impedance promítá impedance korozní vrstvy oxidu na rozhraní žebro / aktivní hmota.

8.1.2 Experimenty s nenapastovanou kladnou elektrodou

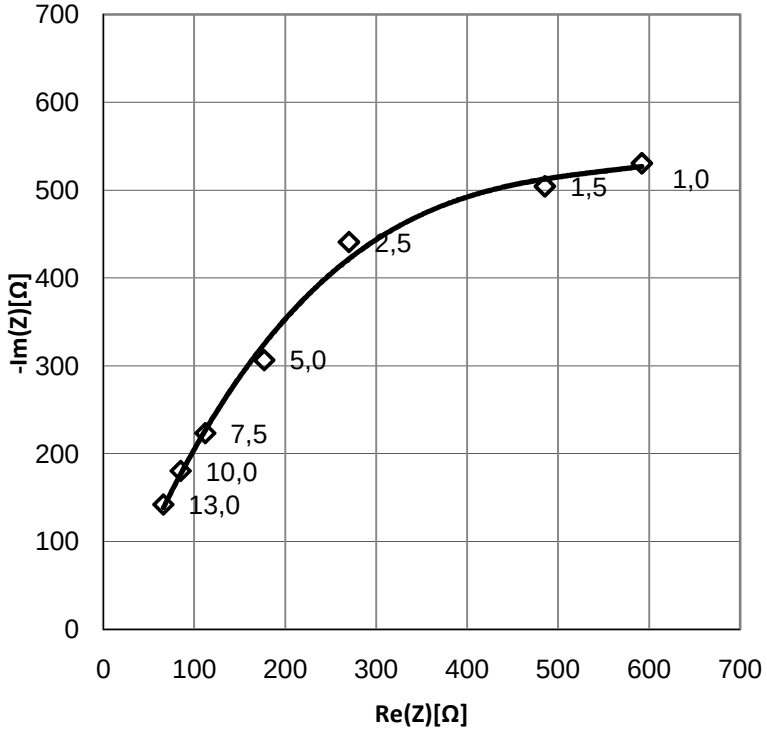
Po té, co byla funkčnost metody ověřena na modelu, byla ověřena i na skutečné elektrodě. Použita byla nenapastovaná standardní experimentální elektroda ze slitiny… vyrobená na našem pracovišti. Kladná elektroda, která byla použita jako měřicí, byla několik hodin nabíjena proudem 200 mA, aby vznikla korozní vrstva. Grafy jasně ukazují, že impedance zkoumané elektrody je značně frekvenčně závislá.



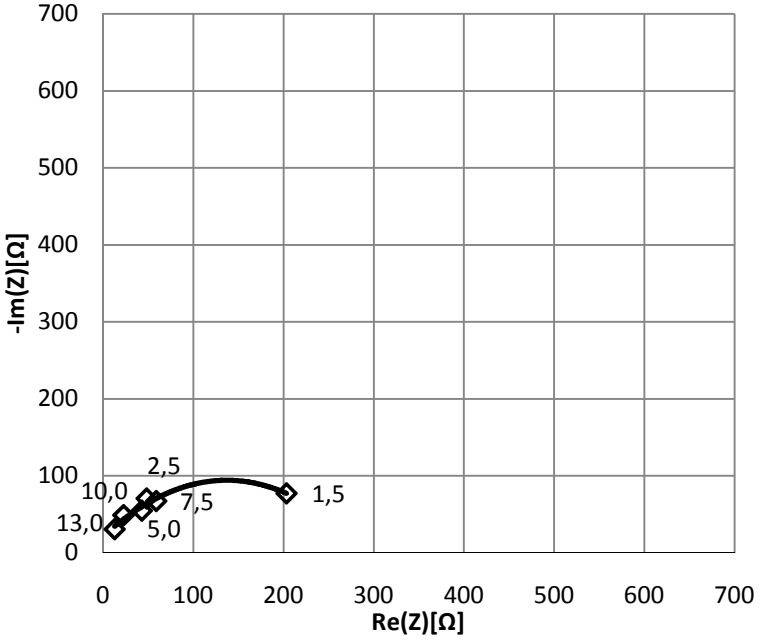
Obrázek 8.4: Impedance Z_m pro nenapastovanou elektrodu, hodnoty uvnitř grafu představují frekvenci v kHz

První graf frekvenční závislosti impedance Z_m v tomto případě odpovídá impedanci elektrolytu mezi žebry, neboť se jednalo o nenapastovanou elektrodu. Druhý graf je obdobná závislost pro Z_m+Z_k získaná v dalším kroku měření.

Jelikož je z průběhů obou grafů patrná viditelná kapacitní složka (přičemž u druhého průběhu je tato kapacitní složka vyšší), dá se předpokládat, že průběh impedanční závislosti je ovlivněn kapacitou elektrodové dvojvrstvy korozní vrstva/elektrolyt.



Obrázek 8.5:Impedance Z_m+Z_k pro nenapastovanou elektrodu, hodnoty uvnitř grafu představují frekvenci v kHz



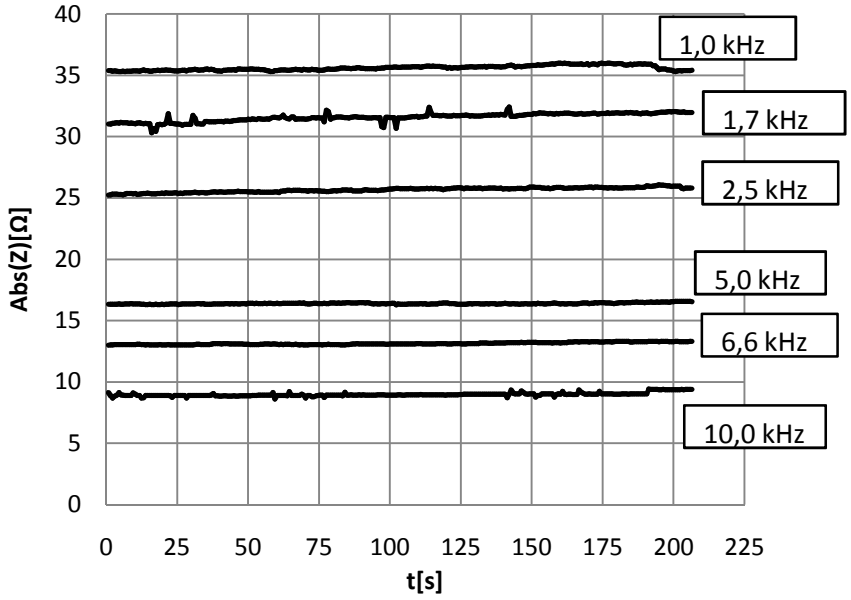
Obrázek 8.6: Impedance Z_k pro nenapastovanou elektrodu, hodnoty uvnitř grafu představují frekvenci v kHz

Frekvenční závislost Z_k byla dopočítána z předchozích dvou kroků, měla by představovat frekvenční závislost impedance korozní vrstvy oxidu vytvořené na žebru kladné elektrody. Bod pro nejnižší frekvenci byl vynechán z důvodu pravděpodobné chyby měření. Z porovnání průběhů je zřejmé, že velikost odporu korozní vrstvy je viditelně nižší, než odpor elektrolytu, což je ve shodě se známými skutečnostmi. Imaginární složka je nižší s „placatějším“ průběhem, což lze interpretovat jako vysoce nehomogenní korozní

vrstvu oxidu na kolektoru olověné slitiny s malou hodnotou imaginární složky impedance tohoto přechodu kolektor/korozní vrstva.

8.1.3 Ověření časové stálosti naměřených hodnot

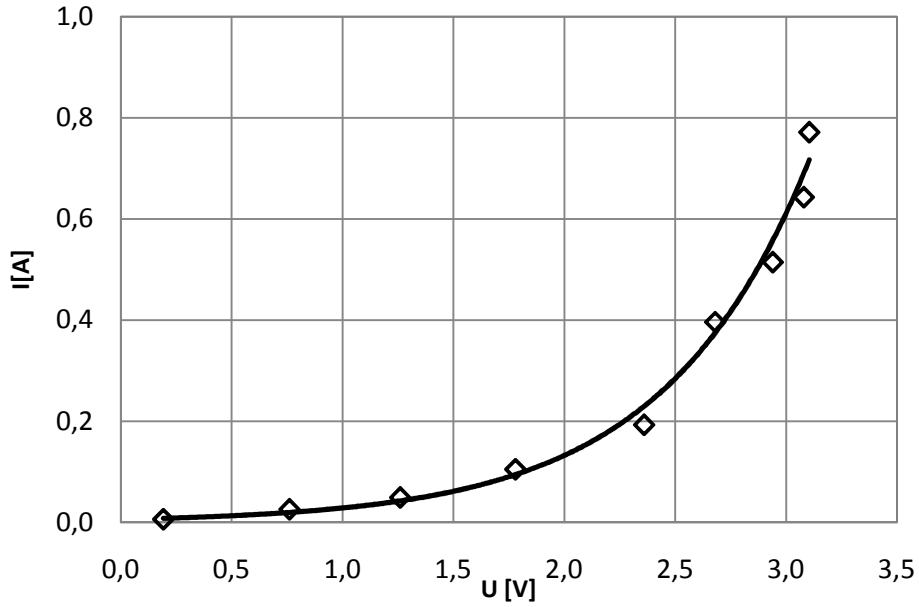
Měření, jež reprezentuje další graf, mělo ověřit časovou stálost výsledků získávaných kontinuálním měřením při stálé frekvenci po dobu delší než tři minuty. Z grafu vyplývá, že měření je relativně stabilní při všech frekvencích. Protože byl systém nejstabilnější při frekvenci 5 kHz, byla pro další experimenty, kdy nebyla potřeba znát odezva systému v celém frekvenčním rozsahu, zvolena právě tato frekvence.



Obrázek 8.7: Impedance mezi dvěma žebry kolektoru nenapastované elektrody

8.1.4 Ověření linearity proudové odezvy

Další měření mělo ověřit, jaký účinek budou mít na experimentální elektrodu větší proudy vynucené větším napěťovým budícím signálem. Byla použita nová nenapastovaná elektroda bez vytvořené korozivní vrstvy a tak už malá budící napětí způsobovala velkou proudovou odezvu.



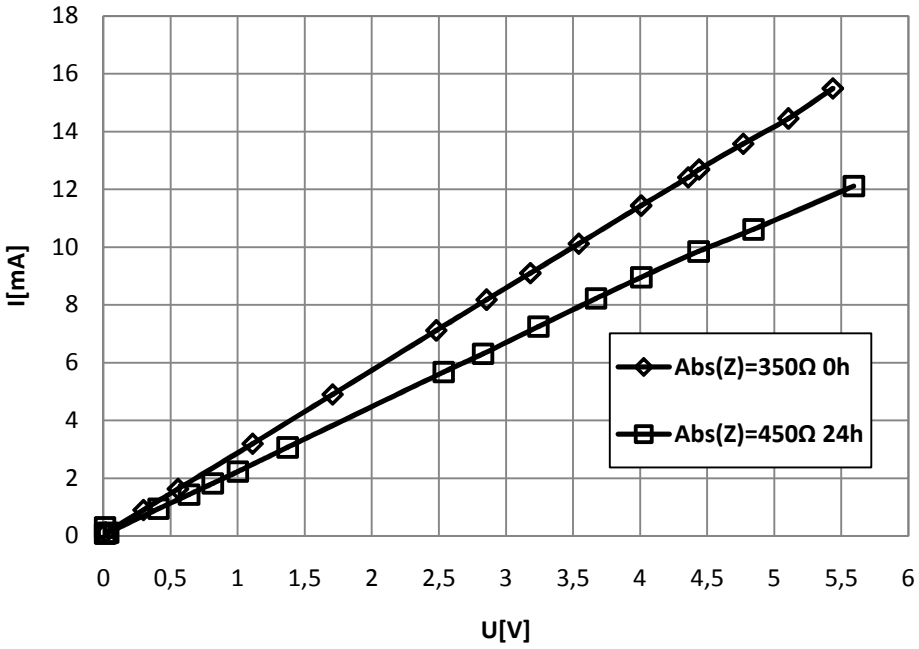
Obrázek 8.8: Nelineární závislost proudu při příliš velké proudové odezvě na budící napěťový signál

Průběh křivky v grafu má prakticky exponenciální charakter, část křivky do 50 mA však můžeme prohlásit za lineární. Při dalších měřeních by tak proudová odezva neměla být větší než tato hodnota, vhodnější by zjevně bylo měřit galvanostaticky, to ale bohužel měřící zařízení v této fázi experimentů neumožňovalo.

Pohledové posouzení nenapastované elektrody po ukončení tohoto experimentu odhalilo značné zmenšení průměru žeber. Pokles impedance tak může být vysvětlen odstraněním případné vrstvičky oxidů z povrchu žeber. Od přibližně poloviny experimentu se díky překročení rozkladného napětí vody začíná výrazně projevovat vývoj plynů a dochází k dalšímu umocnění poklesu impedance.

8.1.5 Ověření, že vytvoření korozní vrstvy nenaruší linearitu proudové odezvy

Další měření mělo ověřit, že nedojde k narušení linearity proudové odezvy na velikosti budícího napěťového signálu, ani v případě vytvoření korozní vrstvy oxidu na žebru nenapastované elektrody. Následující obrázek proto ukazuje výsledky dvou měření s odstupem 24 hodin.



Obrázek 8.9: Impedance mezi dvěma žebry kolektoru pro nenapastovanou elektrodu v čase 0 h a 24 h

Graf odpovídá teoretickým předpokladům, neboť je vidět, že vytvoření korozní vrstvy po celodenním stání způsobilo nárůst hodnoty impedance o 100 Ω. Proudová odezva ve změřeném rozsahu zůstává dle očekávání lineární, neboť proud při měření nepřekročil 50mA

8.1.6 Experiment s nenapastovanými elektrodami s žebry z různých olověných slitin

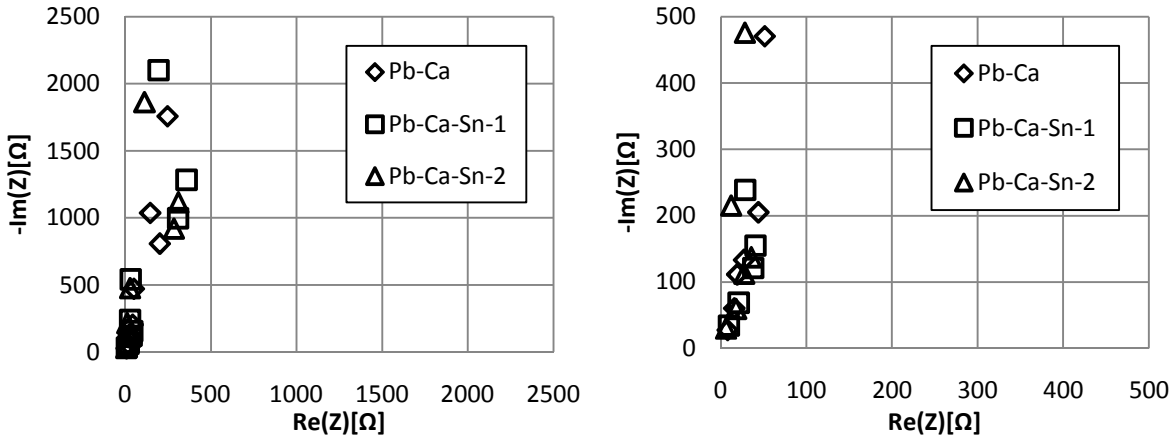
Dalším z vytyčených cílů této práce bylo porovnat nenapastované elektrody s žebry vytvořenými z průmyslově vyráběných mřížek z různých olověných slitin s žebry z čistého olova z hlediska rychlosti tvorby korozní vrstvy oxidu na jejich povrchu. Byla proto vytvořena nová sada nenapastovaných elektrod. Nenapastované elektrody byly použity proto, že z literatury bylo známo, že přivedením kladného potenciálu na kolektor se (nabíjením) urychlí proces vytváření oxidové korozní vrstvy. Složení kolektorových mřížek uvádí tabulka.

Tabulka 8.1:Složení aktivních elektrodových hmot

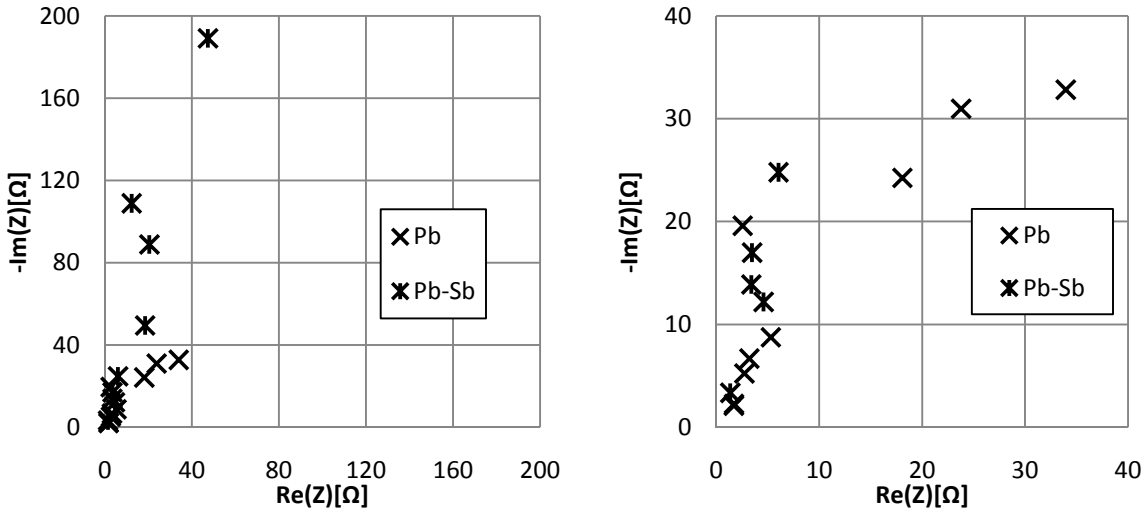
Elektroda č.	Materiál mřížky	Příměs
1	Pb	-
2	Pb-Ca	Ca (0,09 hm%)
3	Pb-Ca-Sn-1	Ca (0,09 hm%), Sn (0,32 hm%)
4	Pb-Ca-Sn-2	Ca (0,09 hm%), Sn (0,7 hm%)
5	Pb-Sb	Sb (5,73 hm%), Sn (0,27 hm%)

Použité články byly sestaveny z jedné měřicí kladné nenapastované elektrody a ze dvou záporných protielektrod. Byly zality kyselinou sírovou o standardní hustotě 1,28g/cm^3. Články byly podrobeny nabíjecímu režimu proudem 300 mA, který se sestával střídavě z nabíjení a stání vždy po šesti hodinách. Měření bylo prováděno pro frekvence od 50 kHz do 500 Hz. Měření při nižších frekvencích bylo znemožněno nízkou přesností manuálního pracoviště.

Den 0



Obrázek 8.10: Impedance korozní vrstvy olověných slitin Z_k, den 0 první část (vpravo detail)



Obrázek 8.11: Impedance korozní vrstvy olověných slitin Z_k, den 0 druhá část (vpravo detail)

Z grafů vyplývá, že kapacitance korozní vrstvy nenapastovaných žeber dosahuje poměrně velkých hodnot hned v počátku experimentu. Vzhledem k tomu, že kapacitance je podle vzorce $X_c = \frac{1}{C \cdot \omega}$ nepřímo úměrná velikosti kapacity, znamená to, že počáteční velikost kapacity systému je malá, a to navzdory dlouhodobému skladování těchto mřížek před jejich použitím v experimentu. Mřížky z Pb a Pb-Sb však mají počáteční kapacitanci výrazně menší, a tedy kapacitu větší. Velikost kapacity souvisí s přítomností vápníku ve slitině kolektoru. Že by rozdíly v kapacitě žeber z různých slitin byly dány přímo rozdíly v kapacitních vlastnostech příměsí, je nepravděpodobné, neboť množství příměsí ve slitinách je velmi malé (většinou pod 1 hm %). Žebra neobsahující vápník se ale zjevně

vyznačují větší kapacitou. Ta je pravděpodobně dána větší tloušťkou vzniklé korozní vrstvy na povrchu žeber již v době skladování. Jsou-li uvedená tvrzení správná, pak ze zvolených materiálů se největší korozní vrstva během skladování vytvořila na žebrech z čistého olova.

Korozní rozhraní žeber je tvořeno oxidem PbO_n, kde platí ($1 < n < 2$). Oxid olovnatý, který vytváří pasivační vysokoohmickou vrstvu zodpovědnou za vznik PCL 1 vzniká vždy. Oxid olovičitý vzniká další oxidací zmíněného oxidu olovnatého. Právě další oxidace oxidu olovnatého překonává PCL 1 a může být urychlena přídavkem cínu nebo antimonu do slitiny kolektoru. O velikosti vysokoohmické vrstvy oxidu olovnatého pak rozhoduje to, zda se rychleji vytváří vrstva oxidu olovnatého, nebo zda je rychlejší její další oxidace na oxid olovičitý, jež je poměrně dobře vodivý[7]. Jak bylo popsáno v teoretické části, toto není jediná teorie, která popisuje PCL 1, hlavním nedostatkem této teorie je, že neuvažuje sníženou přilnavost kladné aktivní hmoty ke kolektoru. V případě tohoto experimentu byla však použita holá žebra bez aktivní hmoty. Střídavým nabíjením a stáním se však určité množství aktivní hmoty jistě vytvořilo. Vždyť střídavé nabíjení a stání se používá i v procesu formace. Formování elektrody ale jistě vede též ke zvětšení velikosti aktivního povrchu elektrody. Je tak otázkou zda pozorované zvýšení kapacity během experimentu nastává z důvodu většího aktivního povrchu a tím většího vlivu dvouvrstvy, z vytvoření vrstvy, jejíž materiál se projevuje kapacitními vlastnostmi, nebo kombinací obojího.

Velikost vrstvy oxidu olovnatého, by měla být patrná z reálné části impedance – odpovídající elektrickému odporu. Je však třeba si uvědomit, že tato hodnota odpovídá tloušťce vrstvy oxidu olovnatého, která se může zmenšovat v důsledku další oxidace oxidu olovnatého na oxid olovičitý, jak bylo popsáno výše (vodivost oxidu olovnatého v závislosti na krystalické formě se nachází řádově kolem hodnot 10^{-3} až 10^{-5} Scm^{-1}[45], zatímco u oxidu olovičitého se jedná o hodnoty okolo 10^4 Scm^{-1}[46]). Jinak řečeno ke vzniku oxidu olovnatého může docházet, přestože se hodnota elektrického odporu snižuje.

Tabulka 8.2: Porovnání hodnot impedance pro 5 kHz během experimentu

	Pb-Ca		Pb-Ca-Sn-1		Pb-Ca-Sn-2		Pb		Pb-Sb	
Den	Re[Ω]	-Im[Ω]	Re[Ω]	-Im[Ω]	Re[Ω]	-Im[Ω]	Re[Ω]	-Im[Ω]	Re[Ω]	-Im[Ω]
0	44,3	204,9	29,0	238,9	12,3	215,1	5,3	8,8	6,0	24,8
1	8,5	12,7	15,1	58,6	11,0	53,4	8,2	63,5	15,7	34,2
2	5,8	20,1	6,0	20,4	7,0	35,0	10,1	46,2	8,5	19,0
4	1,7	3,5	1,8	3,8	1,3	1,0	5,0	13,1	2,3	4,7
8	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,5	1,9	0,2	0,2

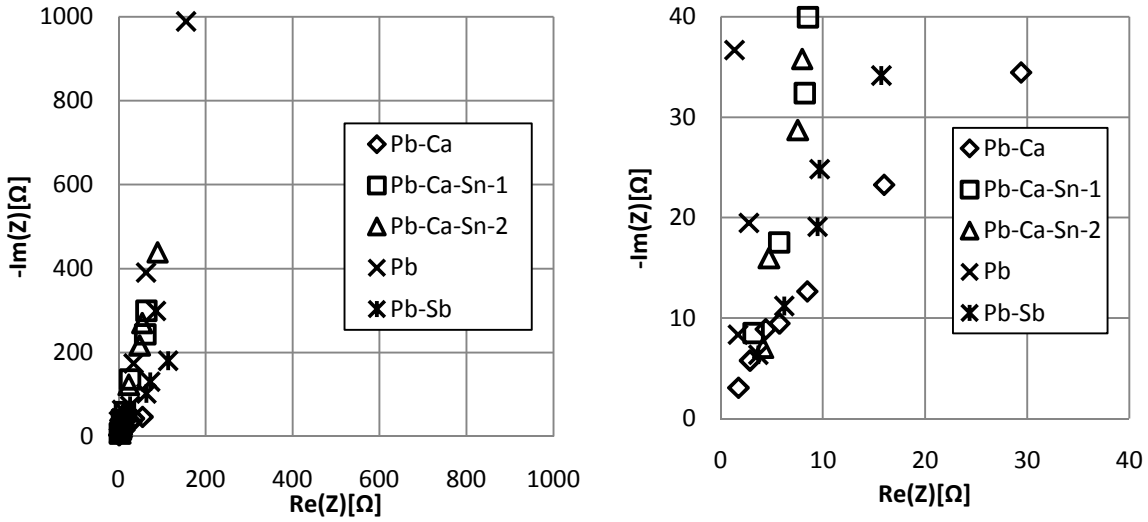
Přidání antimonu nebo cínu by mělo zrychlit oxidaci vrstvy oxidu olovnatého a tak způsobit pokles reálné části impedance této vrstvy[7]. Tabulka 8.2. uvádí výsledky, které jsou s tímto tvrzením v souladu. Ukazuje, že žebra z čistého olova (bez příměsi cínu či antimonu) vykazují větší hodnoty reálné části impedance než slitiny s těmito příměsemi. Slitina pouze s vápníkem pak dosáhla nejhorších výsledků. To je v dobrém souladu s historickou skutečností, neboť byla to právě slitina Pb-Ca, nebo přesněji nahrazení antimonu vápníkem, jež způsobilo efekt předčasné ztráty kapacity PCL 1.

Otázkou zůstává, zda za sníženou hodnotou reálné složky impedance slitin s přídavkem cínu a antimonu stojí skutečně urychlení oxidace oxidu olovnatého, nebo zda toto není způsobeno přímo větší vodivostí těchto prvků ve srovnání s vápníkem. Z přímého srovnání slitin Pb-Ca-Sn-1 a Pb-Ca-Sn-2 vychází, že reálná složka impedance je menší pro slitinu Pb-Ca-Sn-2, která obsahuje větší množství cínu.

Nejnižších hodnot reálné části impedance dosahují původně používaná slitina Pb-Sb a čisté olovo. Čisté olovo však nelze použít pro jeho přílišnou měkkost, slitina olova s antimonem, který se přidával právě z důvodu zvětšení tvrdosti olova, pak není vhodná, neboť způsobovala problémy na záporné elektrodě - tzv. antimonovou otravu záporné elektrody.

Z výše uvedených skutečností tedy plyne, že jako nejvhodnější se z hlediska efektu PCL 1 jeví slitina Pb-Ca-Sn-2, neboť z použitelných slitin dosahuje nejnižších hodnot reálné složky impedance. Je otázkou zda velikost kapacity odpovídá rychlosti přeměny hmoty žebra na aktivní hmotu, je-li tomu tak, pak by větší kapacita znamenala rychlejší ubývání slitiny a tím snížení životnosti dané slitiny. Pokud je tato úvaha správná, byla by z hlediska životnosti vhodnější spíše slitina Pb-Ca-Sn-1.

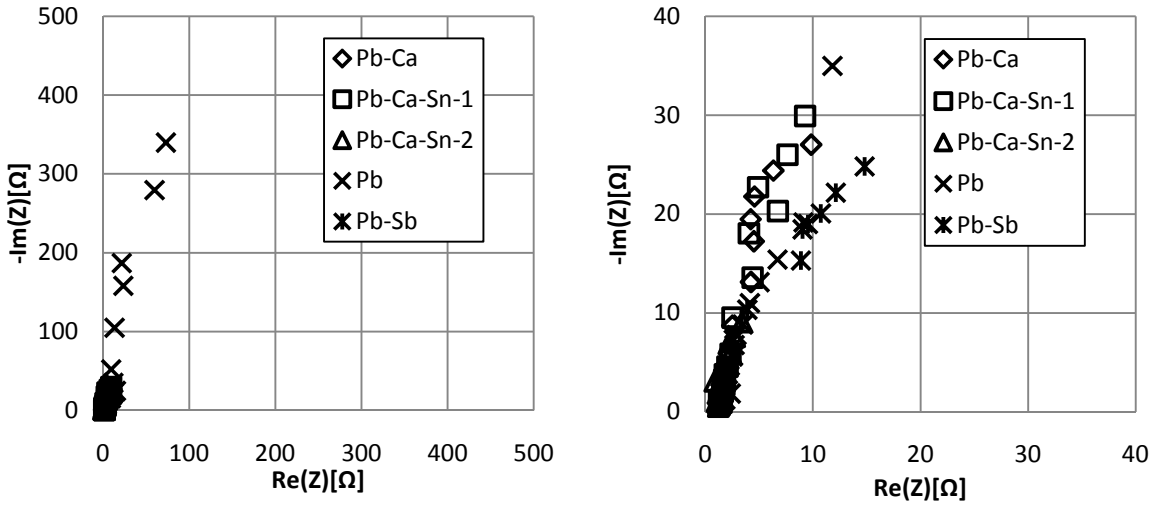
Den 1



Obrázek : 8.12: Impedance korozní vrstvy olověných slitin Z_k, den 1 (vpravo detail)

Po 24 hodinách došlo k výraznému zmenšení imaginární složky impedance, a tedy k nárůstu kapacity žeber vyrobených ze slitin s přídavkem vápníku. Naopak v případě čistého olova a slitiny Pb-Sb došlo k poklesu kapacity žeber. Jak se ukáže v dalších grafech, pokles v dalších dnech nepokračoval a hodnoty kapacity pak již stoupaly stejně jako v případě ostatních slitin. Pokles kapacit je možné vysvětlit chybně provedeným měřením, kdy pro měření Pb a Pb-Sb bylo použito stejné napětí jako v případě ostatních slitin. Vzhledem k tomu, že reálná složka impedance byla pro Pb a Pb-Sb o řád menší, byly měřící proudy o řád vyšší, a tím nejspíše došlo k narušení zoxidované vrstvy na žebrech.

Den 4

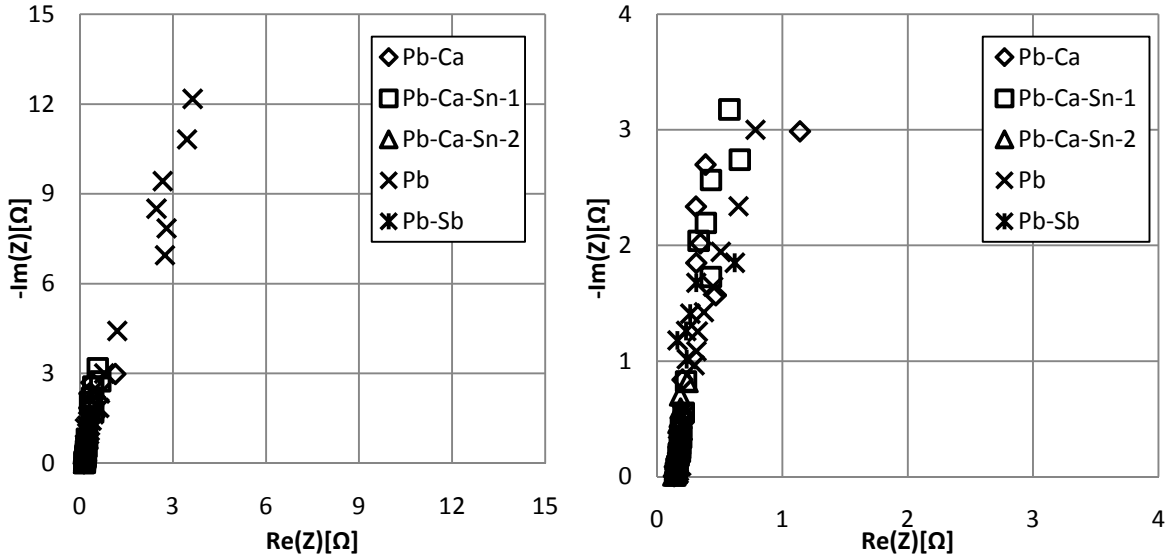


Obrázek 8.13: Impedance korozní vrstvy olověných slitin Z_k, den 4 (vpravo detail)

Výše je vyobrazen stav v den 4. Je zde vidět, že všechny slitiny mají kapacitanci pod 50 ohmů, to znamená, že hodnota kapacity dále vzrostla. V případě čistého olova ale došlo jen k nepatrnému nárůstu kapacity, který může být vysvětlen příliš velkým měřícím proudem, který pro některé frekvence dosahoval v případě olova hodnot kolem 400 mA. Díky tomu se pravděpodobně korozní vrstva na olovu téměř nevytvářela.

Po dni 4 došlo ke změně - na elektrody byl aplikován stejný režim jako dosud, a to po dobu dalších čtyř dní, ovšem po celou tuto dobu neprobíhalo žádné měření. Důsledkem této skutečnosti by mělo být vytvoření zoxidované vrstvy na všech elektrodách, neboť měření nyní nemohlo mít vliv na probíhající děje na elektrodách.

Den 8



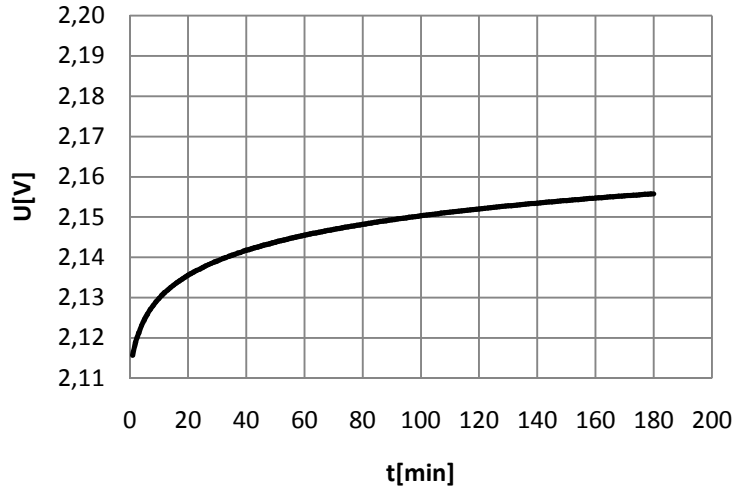
Obrázek 8.14: Impedance korozní vrstvy olověných slitin Z_k, den 8 (vpravo detail)

Měření provedené v den 8 ukazuje další pokles kapacitance a tím pádem nepřímo úměrně zvětšení kapacity žeber. Původní předpoklad, že aplikovaný režim způsobí zrychlenou tvorbu zoxidované vrstvy se, jak vyplývá z grafu, potvrdil. Předpokládaný výsledek, že v případě některých slitin (především Pb-Ca) se během experimentu vytvoří

vysokoohmická vrstva tvořená oxidem olovnatým se však nepotvrdil. Možným zdůvodněním může být v této kapitole několikrát zopakovaná teorie dle [7], že vzniklá vrstva tvořená oxidem olovnatým byla dále oxidována na oxid olovičitý, který má poměrně dobrou elektrickou vodivost. Vzhledem k tomu, že při nabíjení docházelo k vývoji kyslíku, byl v blízkosti žeber tohoto plynu dostatek a je pravděpodobné, že se skrz vrstvu oxidu olovičitého dostával ve velkém množství až na rozhraní žebro / oxid olovnatý, kde mohlo k další oxidaci (na oxid olovičitý) snadno docházet.

8.1.7 Ustálení napětí napastované elektrody

Před zahájením měření na napastovaných elektrodách bylo třeba ověřit, jak dlouho trvá ustalování napětí napastovaného článku po ukončení nabíjení, či vybíjení. Následující obrázek ukazuje, jakým způsobem probíhalo ustalování napětí článku po odebrání náboje odpovídajícího třiceti procentům jeho kapacity.



Obrázek 8.15: Ustalování napětí článku po odebrání 30 % kapacity

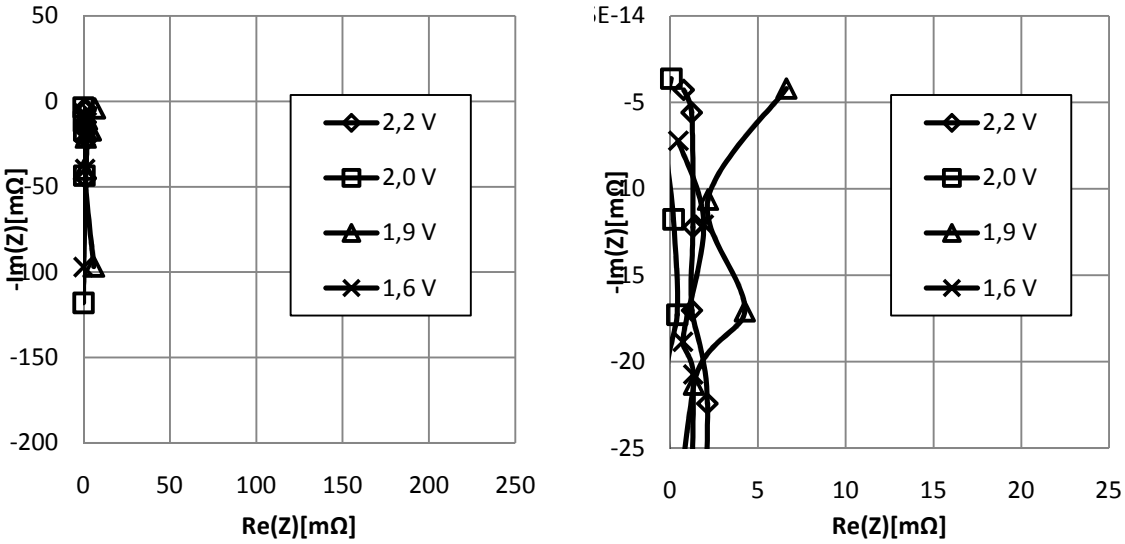
Z průběhu v grafu je zjevné, že po uplynutí jedné hodiny je již změna při ustalování napětí dostatečně malá – odpovídající přibližně 10 mV/hod, po dvou hodinách je to již jen 5 mV/hod a konečně po třech hodinách odpovídá rychlost ustalování 3 mV/hod. Pro další experimenty byla zvolena minimální doba 1h před zahájením impedančních měření, která již výrazně neovlivní průběh měření.

8.1.8 Experiment s postupným vybíjením záporné a kladné elektrody

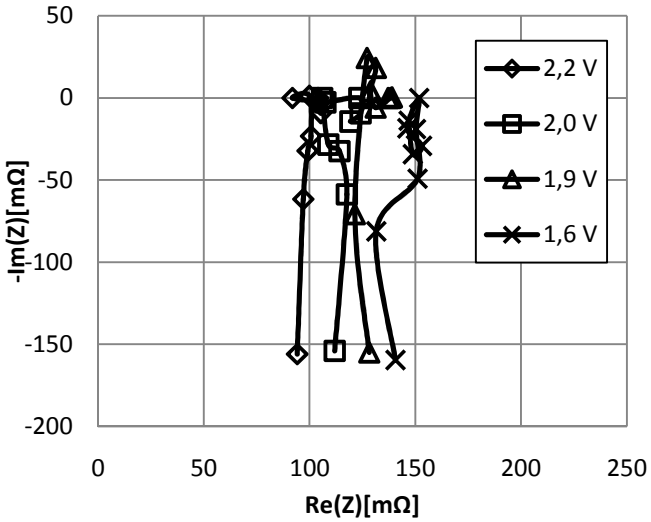
Aby se zjistilo, jak se vybíjení článku s napastovanými elektrodami projeví na změřených hodnotách impedance, bylo provedeno další měření. Článek skládající se z jedné kladné a jedné záporné experimentální elektrody byl postupně vybíjen z původních 2,2 V na konečných 1,6 V, měření probíhalo na záporné i na kladné elektrodě pro frekvence od 5 kHz po 50 Hz.

Z grafů na první pohled vyplývá, že impedance napastovaných elektrod je o řády nižší (na osách jsou nyní uvedeny hodnoty v miliohmech), což je způsobeno výrazně větší vodivostí aktivní hmoty v porovnání s iontovou vodivostí elektrolytu. V grafech lze vidět především parazitní induktanci vodičů (pod osou). Vzhledem k tomu, že induktance se v grafech zobrazujících výsledky impedančních měření často ořezává a nezobrazuje, můžeme říci, že (po případném odstranění induktance) je výsledkem měření vlastně jen

bod na reálné ose. Stejný výsledek potvrzuje měření provedené později na automatizovaném pracovišti.



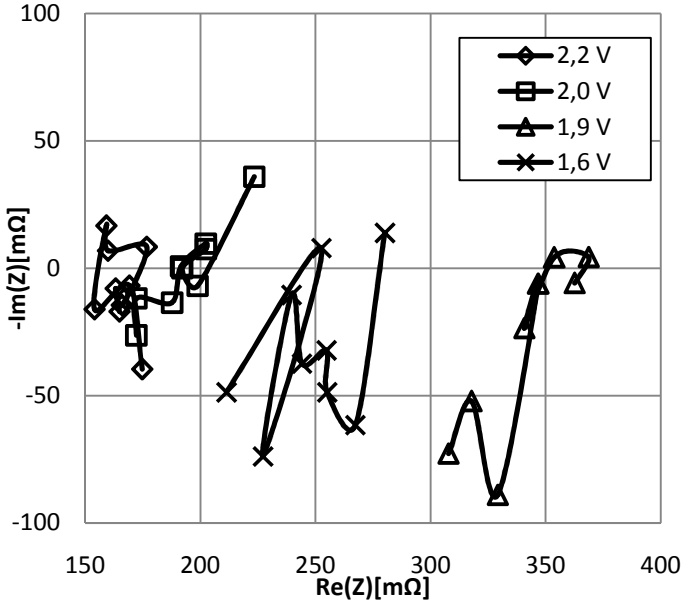
Obrázek 8.16: Výsledky manuálního měření Z_m napastované záporné elektrody (vpravo detail)



Obrázek 8.17: Výsledky manuálního měření Z_m napastované kladné elektrody

V případě kladné aktivní hmoty je vidět zřetelný postupný nárůst impedance korespondující s vybíjením akumulátoru, to je opět v souladu s teoretickými předpoklady, neboť to souhlasí s postupnou přeměnou oxidu olovičitého na síran olovnatý. V grafu je opět vidět především induktivní složka přívodních vodičů, pro nejnižší hodnoty frekvence je patrná kapacitní složka impedance, jež by se dala očekávat díky polovodičové povaze oxidu olovičitého. S ohledem na možnosti používaných měřících přístrojů bylo měření ukončeno při frekvenci 50Hz. Lze předpokládat, že teprve při nižších frekvencích by se kapacitní složka impedance výrazně projevila.

Dopočítané hodnoty impedance Z_k ukazují následující grafy. Nedostatečná přesnost manuálního odečítání nastavené frekvence bohužel způsobila, že výpočet byl prováděn pro přibližně stejné, ale ne zcela stejné frekvence, čímž byl porušen jeden ze zásadních předpokladů pro funkčnost metody, proto dopočítaný graf Z_k není v této práci uveden.



Obrázek 8.18: Výsledky manuálního měření Z_k napastované kladné elektrody

Pro Z_k kladné elektrody je rozptyl spočítaných hodnot poměrně velký. Nicméně hodnota reálné části impedance je vyšší než pro Z_m aktivní hmoty, což je ve shodě s dříve získanými výsledky. Průběhy také nasvědčují tomu, že reálná část impedance – odpovídající elektrickému odporu korozní vrstvy spíše stoupala. Elektrochemické reakce při vybíjení probíhají postupně od rozhraní aktivní hmota/elektrolyt směrem do nitra elektrody, proběhne-li chemická změna dostatečně hluboko v objemu elektrody, může mít také za následek růst impedance Z_k.

K celému experimentu lze bohužel konstatovat, že na manuálním pracovišti nelze sledovat změny kapacitance, jež by měly být právě pro zhodnocení stavu žeber mřížky nesoucí aktivní hmotu klíčové, neboť se projevují při nižších frekvencích, při kterých je přesnost manuálního pracoviště naprosto nedostatečná. Tento experiment byl později zopakován na automatizovaném pracovišti, které umožňovalo výrazně přesnější měření.

8.2 Automatizovaná měření

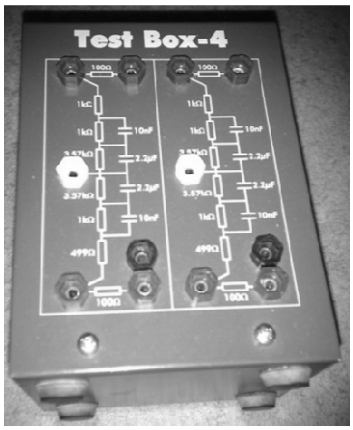
Měření pomocí EIS probíhalo na zařízení potenciostat VSP firmy BioLogic. Jeho měřicí konfigurace je popsána dále v experimentální části, neboť i vhodné nastavení bylo nezbytné určit, jako součást optimalizace metody. Měření celého článku bylo provedeno buď dvoubodově nebo tříbodově s referentní merkurosulfátovou elektrodou.

8.2.1 Měření na modelu TestBox-4

Z počátku nebylo zřejmé, zda zařízení BioLogic VSP bude vhodné pro měření rozšířenou rozdílovou metodou. Proto bylo třeba zopakovat některé dřívější přípravné experimenty a pokusit se dřívější výsledky reprodukovat. Předchozí výsledky navíc mohly být zkresleny omezenými vlastnostmi některého z přístrojů manuálního pracoviště.

Potenciostat VSP nabízí několik připravených režimů popsaných v manuálu[44]. Pro měření pomocí rozdílové metody bylo nejdříve třeba najít a ověřit, které z nich jsou vhodné. Čtyřbodové měření se v EIS příliš nepoužívá, s výjimkou speciálních případů článků rozdělených membránou, ale je možné ho provádět. Bylo proto rozhodnuto ověřit

funkčnost tohoto zapojení. Bylo zvoleno několik zapojení dle manuálu přístroje[44] a poté byla ověřena jejich funkčnost na modelu (TestBox-4), který ukazuje následující obrázek.



Obrázek 8.19: Testovací model TestBox-4

Měřením se podařilo získat stejné hodnoty, jaké byly na modelu uvedeny a tak se mohlo přejít k testům na standardní elektrodě.

8.2.2 Nastavení VSP

Bylo provedeno relativně velké množství měření, která měla za cíl určit vhodné nastavení měřicího zařízení pro měření na standardních elektrodách a to tak, aby přístroj byl schopen poskytovat výsledky i v případě nárůstu impedance experimentálních elektrod v průběhu experimentů. Tato nastavení je třeba zjistit empiricky, neboť jsou pro každý měřený systém jiná[37]. Jen hodnota velikosti budícího střídavého signálu se pro různé systémy může lišit i o několik řádů. Následující tabulka shrnuje nastavení, které se ukázalo jako nejvhodnější, a bylo proto použito pro další experimenty. Není-li v textu výslovně uvedeno jinak, byly výsledky získány pro toto nastavení měřicího zařízení.

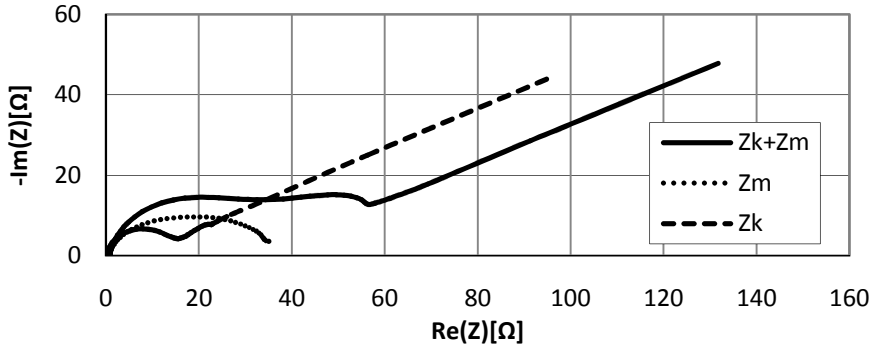
Tabulka 8.3: Nastavení přístroje VSP

Režim	Galvanostatický
Singlesine/Multisine	Singlesine
Frekvenční rozsah	100kHz - 1 mHz
Počet měřících bodů na dekádu	6
Amplituda budícího signálu	30 mA
Ustálení před měřením	2 periody
Hodnotu získat opakováním	2 měření
Nastavení rozsahu	100 mA
Rychlost reakce	5 (medium)

8.2.3 Měření nenapastované elektrody

Měření slitiny Pb-Ca probíhalo při frekvencích 200 kHz až 0,1 Hz. Článek byl sestaven z jedné měřicí kladné nenapastované elektrody a ze dvou záporných napastovaných protielektrod, nebyl použit separátor, článek byl před měřením nabíjen

proudem 0,2 A po dobu 120 hod. Při impedančním měření byl zvolen potenciostatický režim s budícím napěťovým signálem 30 mV. Následující graf ukazuje změřené hodnoty Z_m a Z_k+Z_m a dopočítané hodnoty Z_k. Z grafu byly odstraněny hodnoty pod osou. Tabulka pak ukazuje velikosti hodnot impedance při různých frekvencích. Do tabulky byly k řádkům, při kterých se frekvence mění o řád navíc přidány řádky, ve kterých dochází ke změnám znaménka u imaginární složky impedance.



Obrázek 8.20: Impedance nenapastované kladné elektrody[47]

Křivka Z_m v grafu představuje impedanci elektrolytu s iontovou vodivostí mezi sousedními nespojitými žebry nenapastované kladné elektrody. Při vysokých frekvencích nad 20kHz je změřená kapacitance velmi malá, jak je vidět v tabulce dále. Od frekvence nižší než 1 kHz je již frekvence dostatečně malá, aby v elektrolytu docházelo účinkem procházejícího měřícího střídavého signálu k polarizačním změnám.

Elektrolyt se obvykle vyznačuje čistě elektrickým odporem a k polarizačním změnám v něm vlivem měření nedochází. To je ale dáno tím, že obvykle impedanční měření probíhá mezi kladnou a zápornou elektrodou, mezi kterými je napětí, které způsobuje polarizaci částečně molekul a iontů v částečně disociovaném elektrolytu kladným pólem k záporné elektrodě a záporným pólem ke kladné elektrodě. Budící měřicí signál, který pak působí souhlasně nebo proti tomuto napětí není dost velký, aby způsobil podstatné změny.

Je však třeba si uvědomit, že při tomto měření nastává poměrně nestandardní situace. Měření Z_m totiž probíhá čtyřbodově na čtyřech sousedních žebrech kladné elektrody, které jsou na elektrické napětí článku kolmé.

V bezproudém stavu mají žebra stejný potenciál. Z toho vyplývá, že v blízkosti žeber se ionty a molekuly musí natáčet záporným pólem k některému z žeber kladné elektrody a kladným k záporné elektrodě. Uprostřed ve stejné vzdálenosti mezi žebry se však velikosti elektromotorických sil způsobených žebry vyruší. Účinek působícího střídavého měřícího signálu by proto měl být nejsilnější v této oblasti. Tato nerovnoměrná polarizace molekul mezi žebry na stejném potenciálu pak způsobuje to, že impedanční křivku Z_m lze reprezentovat pomocí prvku CPE, jež se objevuje při nerovnoměrném rozprostření parametrů.

Aplikování měřícího signálu pak vytváří elektrické napětí mezi krajními žebry, jehož směr se periodicky mění, a které je kolmé na napětí článku. Při vyšších frekvencích tak může docházet k polarizaci iontů a molekul mezi žebry, případně při nízkých frekvencích k pohybu iontů ve směru kolmém na elektrické napětí článku.

Difuze iontů střídavě k jednomu, či druhému žebru elektrody v závislosti na tom, zda je právě aplikována kladná či záporná půlvlna budícího signálu však, jak naznačuje graf,

není patrný. Tím že proud teče mezi krajními žebry, nemělo by docházet mezi prostředními žebry k žádným chemickým změnám, nemělo by ani docházet k nabíjení a vybíjení dvouvrstvy prostředních napěťových žeber.

Křivka Z_k se pak projevuje z počátku jasným půlobloučkem, který představuje elektrickou dvouvrstvu povrchu žebra. V souladu s teorií dochází při vyšších frekvencích než 10 Hz k střídavému nabíjení a vybíjení dvouvrstvy. Oblast frekvencí pod 10 Hz je pak reprezentovaná bodem, představující nastartování chemických reakcí a s nimi spojeným přenosem hmoty – tedy iontů nesoucích elektrický náboj. Nejedná se však o čistě Warburgovu impedanci, neboť sklon křivky Z_k neodpovídá úhlu 45˚, ale je zhruba poloviční. To je nejspíš dáno porézním povrchem korozní vrstvy kladného žebra, který je pak tvořen spíše mixem $Pb/PbO/PbO_2/H_2SO_4$[47].

Graf tedy ukazuje funkčnost metody, která jasně odděluje impedanci elektrolytu Z_m od impedance korozního rozhraní Z_k, a ukazuje, že součástí Z_k je i dvouvrstva na povrchu elektrody, a že chemické změny žeber se projevují změnou impedance Z_k a nikoli Z_m.

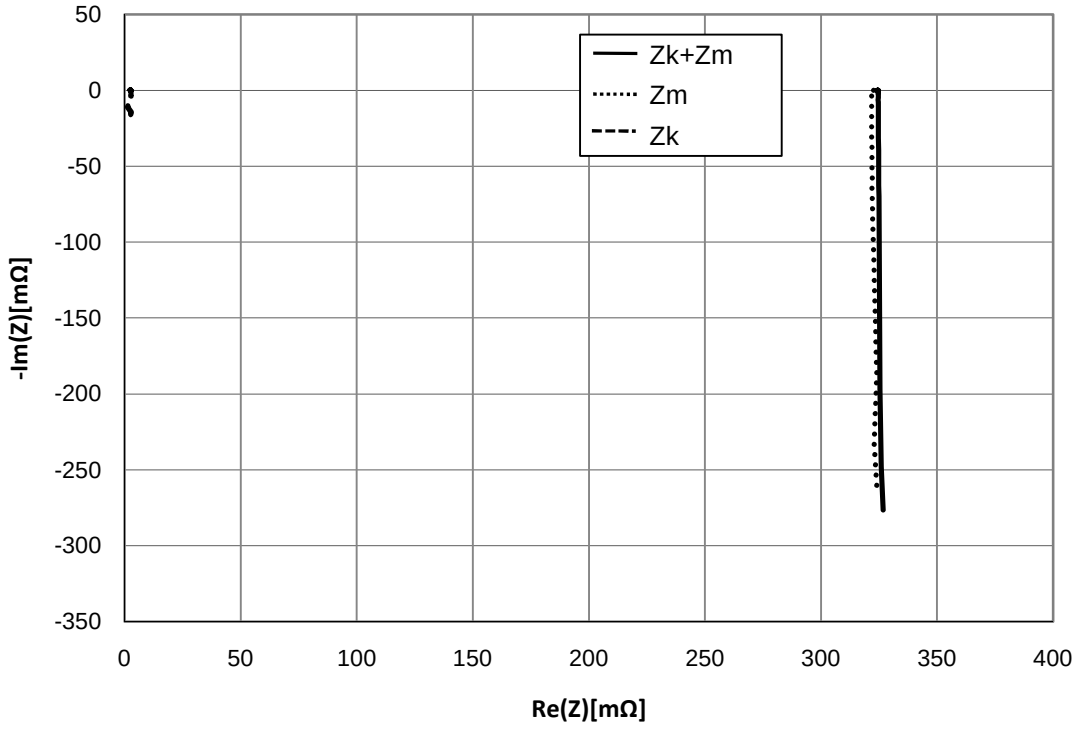
Tabulka 8.4: Impedance nenapastované kladné elektrody

	Zm		Zk+Zm		Zk	
Frekvence[Hz]	Re(Z)[Ω]	-Im(Z)[Ω]	Re(Z)[Ω]	-Im(Z)[Ω]	Re(Z)[Ω]	-Im(Z)[Ω]
200000,0	0,56	-1,20	0,72	-1,24	0,16	-0,04
100218,7	0,57	-0,60	0,74	-0,60	0,17	0,00
25181,8	0,58	-0,07	0,77	0,01	0,19	0,08
20000,0	0,56	0,01	0,81	0,07	0,25	0,06
1001,6	0,99	1,42	1,48	2,85	0,49	1,44
100,2	5,49	6,55	12,03	13,14	6,53	6,59
10,0	18,84	9,67	34,35	13,93	15,51	4,26
1,0	30,84	7,00	52,76	14,79	21,92	7,79
0,1	35,91	3,45	131,74	47,85	95,84	44,41

8.2.4 Měření záporné a kladné napastované elektrody

Měření elektrody probíhalo při frekvencích 200 kHz až 0,1 Hz na standardním článku, který byl na konci života po jiném předchozím experimentu (před zahájením měření provedeno cca 100 hlubokých cyklů nabíjení a vybíjení). Byl zvolen potenciostatický režim s budícím napěťovým signálem 30 mV. Následující grafy ukazují změřené hodnoty Z_m a Z_k+Z_m a dopočítané hodnoty Z_k.

Záporná elektroda:



Obrázek 8.21: Impedance napastované záporné elektrody[48]

Pro zápornou elektrodu (v tomto případě v nabitém stavu) je situace poměrně jednoduchá, neboť aktivní hmotu elektrody v tomto stavu tvoří houbovité olovo, což je dobrý elektrický vodič, a tak nevykazuje žádnou kapacitní složku impedance. Potenciál záporné elektrody se navíc nachází pod oxidačním potenciálem olova, nelze proto předpokládat, že by docházelo ke korozi kolektoru záporné elektrody. Pro frekvence blízké 15 kHz se objevila chyba způsobená pravděpodobně dosažením rezonanční frekvence systému. Chyba se shodně objevila v obou měřených krocích, z grafu však byly tyto body odstraněny.

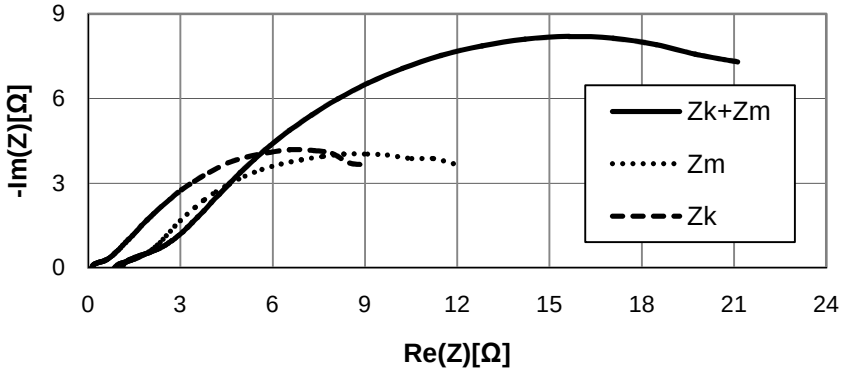
Tabulka 8.5: Impedance napastované záporné elektrody

	Zm		Zk+Zm		Zk	
Frekvence[Hz]	Re(Z)[mΩ]	-Im(Z)[mΩ]	Re(Z)[mΩ]	-Im(Z)[mΩ]	Re(Z)[mΩ]	-Im(Z)[mΩ]
200000,0	3,31E-01	-1,34E+00	3,31E-01	-1,26E+00	1,76E-03	-7,91E-02
10015,3	3,25E-01	-6,98E-02	3,22E-01	-6,56E-02	2,93E-03	-4,15E-03
1001,6	3,25E-01	-6,94E-03	3,22E-01	-6,58E-03	2,73E-03	-3,63E-04
100,2	3,25E-01	-6,88E-04	3,22E-01	-6,42E-04	2,67E-03	-4,59E-05
10,0	3,24E-01	-8,13E-05	3,22E-01	-1,05E-04	2,54E-03	2,38E-05
1,0	3,25E-01	-3,07E-05	3,22E-01	1,56E-05	2,46E-03	-4,63E-05
0,1	3,24E-01	9,02E-06	3,22E-01	-3,58E-05	1,77E-03	4,48E-05

Dopočítanou impedanci Z_k pak v podstatě tvoří jediný bod na reálné ose, rozptyl Z_k v grafu pak můžeme v tomto případě označit za chybu způsobenou pravděpodobně změnou elektrochemického systému (ustalováním) mezi měřením jednotlivých kroků. Parazitní induktance kabelů, kterou vyjadřuje část pod reálnou osou v grafu, se obvykle nezobrazuje. V grafu je ponechána záměrně, aby byl zřetelný dopočítaný průběh impedance Z_k.

Z grafu tedy vyplývá, že impedance záporné elektrody (pomineme-li parazitní induktanci) má charakter čistě elektrického odporu. Impedance Z_k i Z_m proto (po odstranění parazitní induktance) reprezentuje jediný bod na reálné ose komplexní roviny. Z grafu je též patrné, že impedance Z_k představující korozní rozhraní žebro/aktivní hmota je v případě záporné elektrody minimální, což je v souladu s očekáváním. Impedance aktivní hmoty Z_m je ve srovnání s impedancí Z_k velká, nicméně ve srovnání s nenapastovanou elektrodou, či napastovanou kladnou elektrodou řádově menší.

Kladná elektroda:



Obrázek 8.22: Impedance napastované kladné elektrody[48]

Tabulka 8.6: Impedance napastované kladné elektrody

	Zk+Zm		Zm		Zk	
Frekvence[Hz]	Re(Z)[Ω]	-Im(Z)[Ω]	Re(Z)[Ω]	-Im(Z)[Ω]	Re(Z)[Ω]	-Im(Z)[Ω]
200000,0	0,92	-1,40	0,59	-1,16	0,34	-0,24
100218,7	0,97	-0,66	0,67	-0,47	0,30	-0,19
10015,3	1,17	0,14	1,04	0,15	0,13	0,00
1001,6	1,63	0,41	1,33	0,24	0,30	0,17
100,2	2,33	0,69	1,73	0,41	0,60	0,28
10,0	3,56	1,79	2,44	1,00	1,13	0,79
1,0	8,13	5,99	5,10	3,24	3,03	2,75
0,1	21,11	7,30	11,95	3,67	9,16	3,64

V tomto a v následujících grafech byla parazitní induktivní část impedance, která se objevuje při vysokých frekvencích, a která se nachází pod reálnou osou, odstraněna z důvodu větší přehlednosti. Aktivní hmotu kladné napastované elektrody v nabitém stavu tvoří oxid olovičitý, což je polovodič. Hodnoty impedance jsou proto o řád až dva vyšší než v předchozím grafu a naopak jsou výrazně nižší než v případě nenapastované elektrody, kde se mezi měřenými aktivními žebry nenacházela aktivní hmota, ale elektrolyt s iontovou vodivostí. Je však třeba si uvědomit, že kladná aktivní hmota není homogenní a má porézní charakter. V pórech se nachází elektrolyt, ten se zpočátku může účastnit chemické reakce, reaktanty jsou však brzy vyčerpány a dále už reakce probíhá pouze na povrchu elektrody.

Od frekvence pod 10 kHz se i v tomto případě začínají projevovat polarizační mechanizmy související s dvouvrstvou na rozhraní elektroda/elektrolyt. Při frekvencích pod 10 Hz se pak začíná objevovat velký oblouk související s nastartováním chemických reakcí. V případě tohoto experimentu byla použita starší elektroda, vyznačující se větší ampérhodinovou kapacitou (a tudíž rozvinutější strukturou aktivní hmoty s vyšší kapacitní složkou impedance) než nová elektroda, a tak přestože pokus probíhal do frekvence 0,1 Hz, je impedanční křivka poměrně neúplná. Při porovnání napastované a nenapastované elektrody (žluté buňky v tabulkách) je patrno, že frekvence, při nichž měl systém maximální hodnotu imaginární složky impedance, jsou u napastovaného systému o dva až tři řády nižší. Lze tedy odvodit, že kapacity náhradních schémat jsou pro napastovanou kladnou elektrodu o dva až tři řády vyšší než pro nenapastovanou elektrodu.

8.2.5 Závislost impedance kladné elektrody na nabití článku

V tomto experimentu byla zjišťována impedance kladné elektrody nového článku se stejnou konfigurací jako v předchozích experimentech. Článek byl postupně vybíjen proudem 0,7A. Měření proběhlo pro nabití článku na 100, 70, 35 a 0 procent.

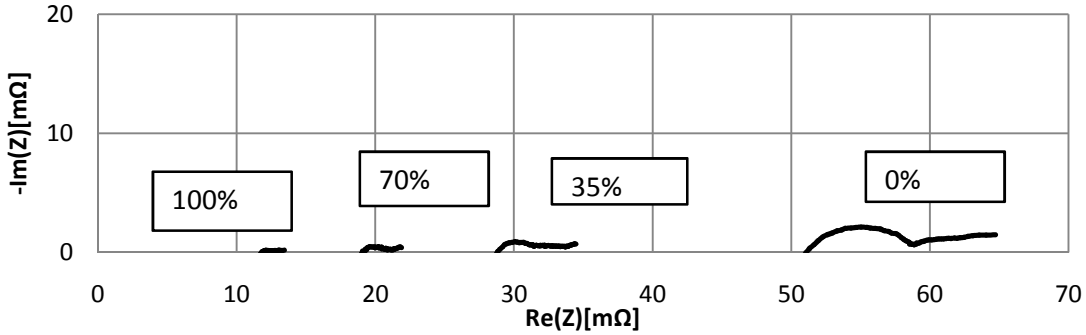
V tomto experimentu již byla použita nová elektroda s nižší kapacitou, a tak je možné z následujících grafů vidět, jak by průběhy v experimentu na této staré elektrodě pokračovaly, kdyby měření probíhalo na této elektrodě ještě při nižších frekvencích. Zásadní je zde především zjištění, že imaginární část Z_k ve všech grafech při nízkých frekvencích klesá k nule. Vzhledem k tomu že se toto děje při velmi nízkých frekvencích

dá se předpokládat, že zde nedochází k difuzním dějům. Mírné odchylky směru křivek při nejnižších frekvencích, jež by mohly naznačovat začátek dalšího oblouku, jsou pravděpodobně způsobeny nedostatečnou přesností měření, neboť se v dalším experimentu neobjevily.

V průběhu impedance Z_m je však jasně patrná část představující difuzi při nízkých frekvencích. Úhel impedanční křivky však neodpovídá Warburgově impedanci, tedy úhlu 45˚.

Z obou grafů je zřejmé, že se reálná i imaginární složka impedance kladné aktivní hmoty s postupným vybíjením článku zvětšují. V grafech 100% představuje plné nabití článku.

Průběhy Z_m kladné elektrody:



Obrázek 8.23: Impedance Z_m kladné elektrody pro jednotlivé stavy nabití článku

V grafu představujícím impedanci Z_m je zřetelně vidět že s postupným vybíjením dochází k několika změnám. Ty jsou číselně vyjádřeny v následující tabulce a rozebrány v následujícím textu. V tabulce jsou zaznamenány hodnoty, které byly získány fitováním křivky v grafu pomocí náhradního obvodu R_1+R_2/CPE (tedy sériové spojení odporu R_1 s paralelní kombinací odporu R_2 a CPE).

Tabulka 8.7: Hodnoty náhradního schématu Z_m napastované kladné elektrody dle stavu nabití

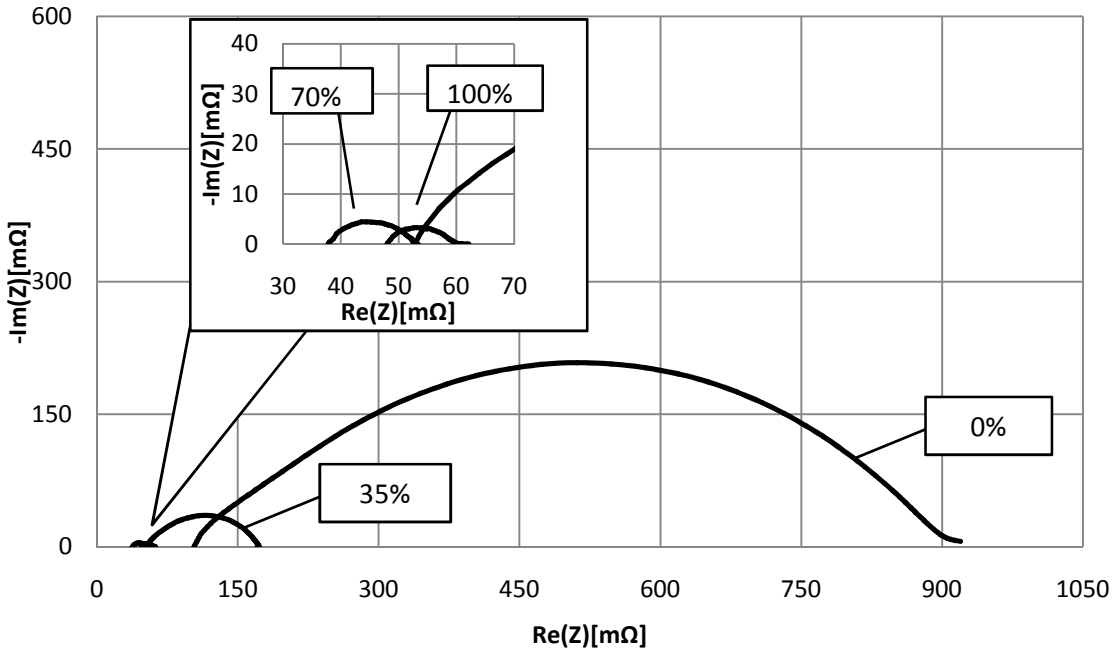
Stav nabití [%]	100	70	35	0
R_1[Ω]	0,01	0,02	0,03	0,05
α[-]	0,6	0,6	0,8	0,6
CPE[$Fs^{(\alpha-1)}$]	131,80	7,03	0,37	0,83
R_2[mΩ]	0,65	1,82	2,47	8,08
PseudoC[F]*	20,61	0,51	0,09	0,05

*PseudoC představuje kapacitu, kdyby se místo obvodového prvku CPE, použil prvek C.

1) Viditelně dochází k posunu bodu, ve kterém impedanční křivka protíná reálnou osu, směrem doprava. Tato změna v tabulce odpovídá změně odporu R_1. Příčinou je pravděpodobně klesající koncentrace elektrolytu v pórech elektrody, neboť důsledkem vybíjení se v elektrolytu nachází stále méně iontů umožňujících vedení elektrického proudu (v elektrolytu je poměrově stále více zastoupena voda). Elektrický odpor elektrolytu tak stoupá.

2) Pro simulaci půloblouku reprezentujícího dvouvrstvu, lze použít RC článek, či spíše prvek paralelní spojení rezistoru a CPE neboť půlkruh je zploštělý. Zvětšování půloblouku s postupným vybíjením hmoty svědčí o tom, že vodivost hmoty se neustále zmenšuje a odpor se zvětšuje, neboť právě velikost elektrického odporu R_2 má vliv na tvar půloblouku. Míra zploštění oblouku je dána hodnotou α, která se po celou dobu rovná přibližně 0,6. Odchylka při 35% nabití je pravděpodobně chybou. Tato chyba se nejspíš projevuje i v hodnotách CPE. PseudoC je pak kapacita, odpovídající tomu, kdyby byl místo CPE v náhradním obvodu použit kapacitor. Je vidět, že se snižujícím se stavem nabití klesá velikost kapacity. Tuto změnu lze vysvětlit především zmenšením aktivního povrchu elektrody, při přeměně aktivní hmoty na síran.

Průběhy Z_k kladné elektrody:



Obrázek 8.24: Impedance Z_k kladné elektrody pro jednotlivé stavy nabití článku

Tento graf a následující tabulka popisují dopočítanou impedanci Z_k kladné elektrody. Změna impedance Z_k se stavem vybití je silně nelineární a k výrazné změně dochází až při velkém vybití článku. Tato změna odpovídá postupné přeměně oxidu olovičitého, kterým je hmota tvořena v nabitém stavu, na síran olovnatý. Průběh byl fitován pomocí stejného náhradního obvodu, jako v předchozím případě. Měření tentokrát probíhalo až do frekvence 0,01 Hz.

Tabulka 8.8: Hodnoty náhradního schématu Z_k napastované kladné elektrody dle stavu nabití

Stav nabití [%]	100	70	35	0
R1[Ω]	0,05	0,04	0,05	0,10
α[-]	0,7	0,7	0,7	0,6
CPE[Fs(α-1)]	0,44	0,22	0,06	0,06
R2[mΩ]	0,01	0,02	0,12	0,82
PseudoC[mF]*	26,00	21,00	6,61	6,94

*PseudoC představuje kapacitu, kdyby se místo obvodového prvku CPE, použil prvek C.

Graf tentokrát konvertuje k nule, ke které se dostává až při frekvencích kolem 0,01 Hz. Z toho vyplývá, že půloblouk představuje polarizační děje probíhající při vyšších frekvencích. Difuzní děje však v oblasti kolektoru neprobíhají a křivka tak pro nízké frekvence nepokračuje. Zajímavé je zjištění, že z počátku vybíjení dochází spíše k poklesu reálné složky impedance. Od druhé hodnoty je již patrný nárůst impedance, jehož strmost se postupně zvyšuje. Impedance Z_k je složena z impedance dané přechodem elektronů z kovového kolektoru do aktivní hmoty a z postupně vznikající korozní vrstvy mezi kolektorem a aktivní hmotou.

Nárůst impedance Z_k tak může být vysvětlen dvěma mechanizmy.

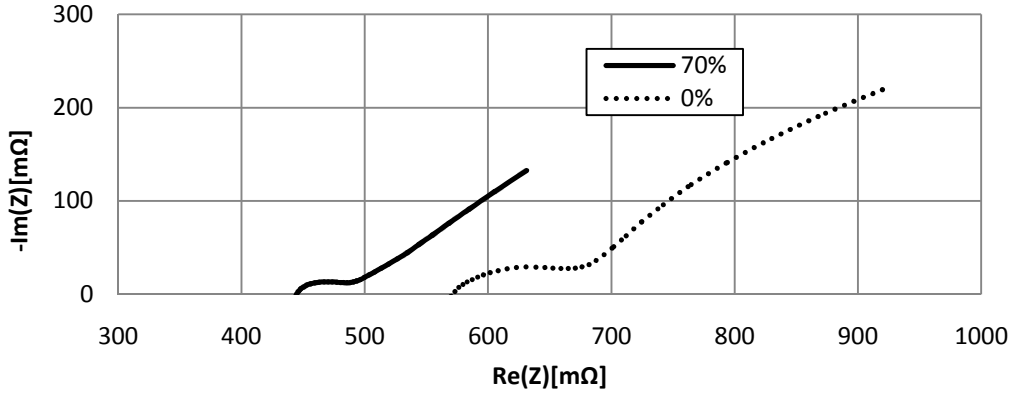
1) Přeměna hmoty na síran olovnatý zasahuje do takové hloubky elektrody, že se rozhraní mění z kolektor/oxid olovičitý na kolektor/síran olovnatý, které se zcela jistě vyznačuje větší impedancí.
2) Kolektor „obaluje“ hmota s větší impedancí než je impedance okolní hmoty ve zbytku elektrody.

Jako pravděpodobné vysvětlení nárůstu impedance Z_k kladné elektrody se zde jeví hluboká změna aktivní hmoty na síran olovnatý, která zasáhla až do oblasti kolektoru, což se projevuje skokovým nárůstem impedance Z_k při úplném vybití.

Z tabulky je též patrné, že kapacita rozhraní kolektor/aktivní hmota je o řády nižší, než v případě aktivní hmoty. Toto zjištění se vzhledem k jeho výrazně menší ploše oproti aktivní hmotě dalo očekávat. Kapacita se snižujícím se stavem nabití postupně klesá, a to z počátku skokově.

Je také patrné, že nárůst odporu R_2 v elektrodě nastává již při vybití na 35 procent, zatímco nárůst odporu R_1, který je dán především koncentrací elektrolytu nastává až ke konci vybíjení.

Průběhy Z celého článku:



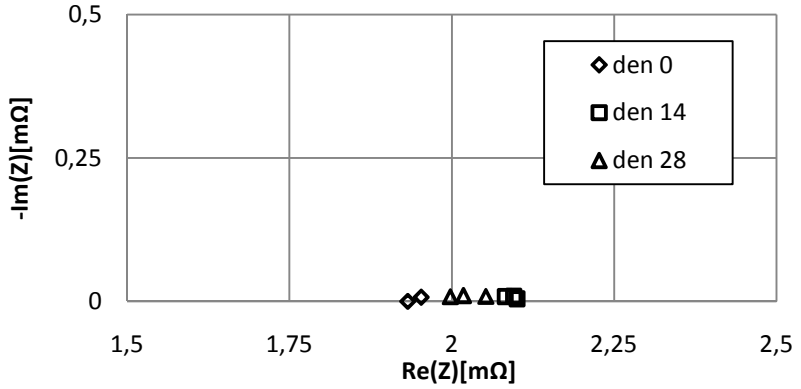
Obrázek8.25: Impedance Z celého článku

Předchozí graf pak ukazuje změnu impedanční křivky celého článku, měřeného standardní dvoubodovou metodou EIS. V grafu je vidět nárůst obou složek komplexní impedance. Tento graf byl zařazen především proto, aby bylo možné porovnat, o kolik více informací je možné získat pomocí střídavé rozdílové metody ve srovnání pouze se standardní EIS.

8.2.6 Měření záporné napastované elektrody cyklované v režimu PSoC po dobu 1 měsíc

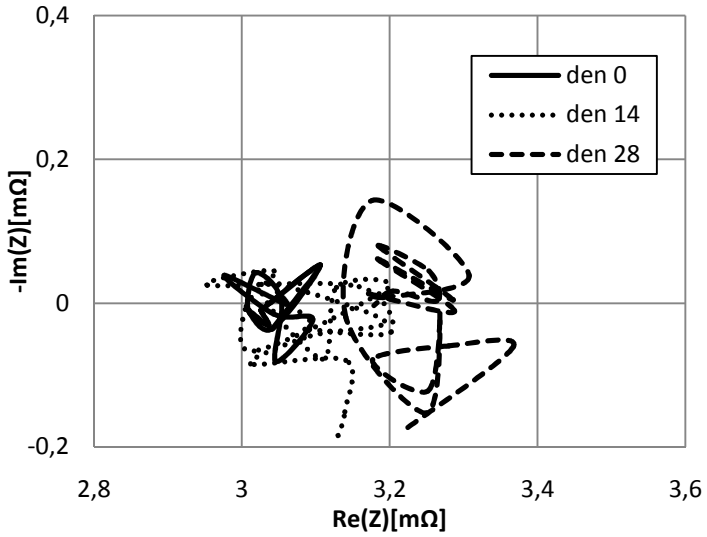
Impedanční měření proběhlo v odstupech 14 dnů na záporné napastované elektrodě. Tato elektroda byla dlouhodobě cyklována v režimu PSoC. Režim PSoC simuluje režim provozu hybridních vodidel, kdy po celou dobu experimentu je akumulátor ve stavu částečného nabití (vybit z 50%) a probíhá na něm krátkodobé nabíjení/vybíjení proudem 2,5A. Doba nabíjení i vybíjení je 25s, doba stání mezi nabíjením a vybíjením je 3s. Pro životnost akumulátoru při tomto režimu je limitující záporná elektroda, u které dochází k postupné sulfataci. Cílem tohoto experimentu bylo ověřit, zda se díky postupné sulfataci záporné hmoty přece jen v průběhu PSoC cyklování neobjeví ve změřených hodnotách kapacitní složka impedance. Měření pomocí rozšířené rozdílové metody bylo tentokrát doplněno standardním dvoubodovým EIS měřením přes celý článek.

V následujících grafech jsou zobrazeny změřené průběhy impedancí Z_m a Z_k+Z_m i dopočítaná impedance Z_k.



Obrázek 8.26: Průběhy impedance Z_m záporné elektrody v režimu PSoC

Z obrázku vyplývá, že impedance záporné aktivní hmoty se během experimentu měnila řádově o desetiny miliohmu. Změřená křivka pro den 14 vykazuje větší hodnoty reálné složky impedance než hodnoty na konci experimentu. To však může být chyba měření, neboť změřené rozdíly v hodnotách jsou na hranici možností měřicí metody, což potvrzuje vyhodnocení Z_k v následujícím odstavci.

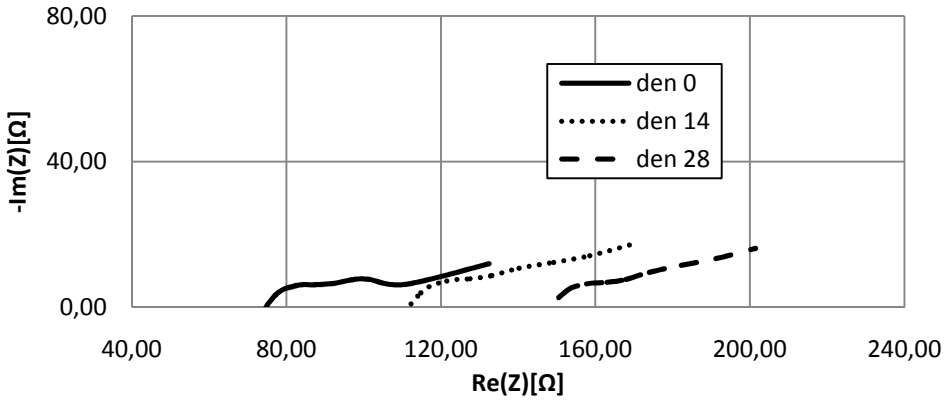


Obrázek 8.27: Průběhy impedance Z_k záporné elektrody v režimu PSoC

Z výsledků vyhodnocování měření Z_k plynou především dvě věci. Zaprvé to, že Z_k je reprezentováno bodem na reálné ose, což znamená, že rozhraní mezi žebrem a aktivní hmotou záporné elektrody nemá žádnou imaginární složku. A za druhé potvrzuje velkou přesnost měření přístroje VSP i funkčnost rozšířené rozdílové metody. Chybě měření odpovídá v grafu velikost uzlu představující danou impedanci Z_k – tato velikost odpovídá přibližně jedné až dvěma desetinám miliohmu. Toto je v dobré shodě s uváděnou chybou měření zařízení VSP, o které se v manuálu přístroje [44] uvádí, že je menší než jedna desetina promile z nastaveného rozsahu, a to odpovídá právě jedné desetině miliohmu.

Pozornost je třeba věnovat posunu, byť malému, hodnot reálné složky Z_k v grafu směrem ke kladnějším hodnotám, a to i přesto, že ho záporná aktivní hmota v předchozím grafu nevykazovala. Tento posun lze interpretovat tak, že dochází k nárůstu elektrického odporu na rozhraní žebro / záporná aktivní hmota během experimentu. Tento nárůst však nelze přičíst, jak již bylo několikrát zmíněno, stejnému mechanizmu jako v případě kladné elektrody (tedy korozi kolektoru), neboť potenciál záporné elektrody leží pod oxidačním potenciálem olova. O mechanizmu, který se zde objevuje lze jen spekulovat. Možným vysvětlením by bylo, že zde podobným způsobem hraje roli korozní vrstva, která na žebru vznikla ještě v době skladování – proti tomuto vysvětlení však hovoří absence kapacitní složky impedance. Dalším možným vysvětlením by tak mohlo být zhoršování mechanické přilnavosti aktivní hmoty k žebru, či vliv některé příměsi ve slitině žebra, či v záporné aktivní hmotě.

Toto měření bylo doprovázeno standardním EIS měřením celého článku. Na rozdíl od předchozích grafů získaných pomocí rozšířené rozdílové metody v rámci jedné elektrody, ukazuje následující obrázek výsledky měření celého článku. V této době bohužel ještě nebyla použita referentní elektroda, takže není možné z grafu vyčíst, která část odpovídá příspěvku kladné a která záporné elektrody.



Obrázek 8.28: Průběhy impedance Z celého článku v režimu PSoC

Tento obrázek ukazuje nárůst impedance celého článku v průběhu experimentu. Nárůst nebyl pozorován v grafech Z_k ani Z_m výše, to ale nutně neznamená, že ke změnám musí docházet na kladné elektrodě, neboť rozšířená rozdílová metoda měření reflektuje především změny v objemu elektrody a nikoli na jejím povrchu. Průběhy v grafu se však spíše posunují, než aby měnily svůj tvar.

Tabulka 8.9: Hodnoty náhradního schématu Z celého článku

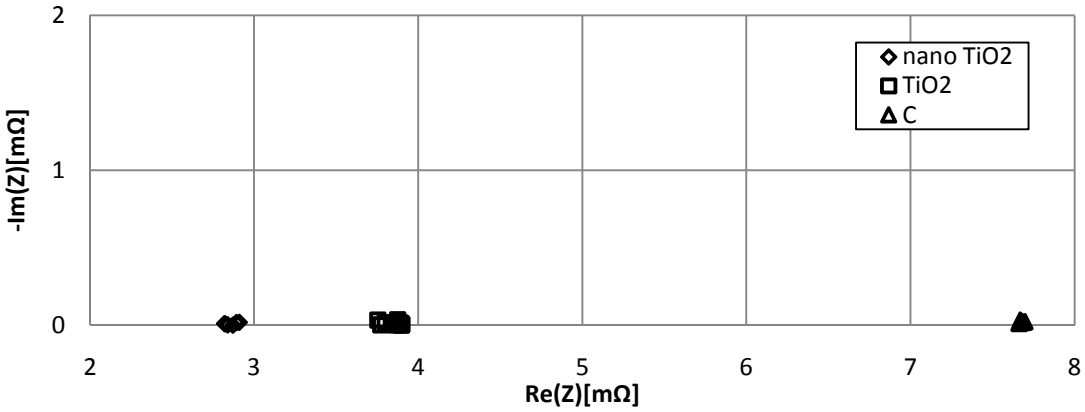
Stav nabití [%]	Den 0	Den 14	Den 28
R1[Ω]	80	110	150
α [-]	0,75	0,51	0,46
CPE[Fs(α-1)]	0,53	1,80	2,60
R2[mΩ]	19	40	40
PseudoC[mF]*	0,11	0,15	0,17

*PseudoC představuje kapacitu, kdyby se místo obvodového prvku CPE, použil prvek C.

Z tabulky je patrné, že dochází k nárůstu reálné složky impedance, tedy vlastně elektrického odporu článku, to je možné vysvětlit vytvořením vrstvy ať už oxidu olovičitého či síranu olovnatého kdekoli v systému. Vzhledem k tomu, že na konci experimentu byla potvrzena výrazná sulfatace záporné aktivní hmoty, je předpoklad, že nárůst odporu odpovídá této sulfataci. To potvrzuje i vzrůst kapacity PseudoC.

8.2.7 První experiment s příměsemi v záporné aktivní hmotě

Cílem tohoto experimentu bylo určit, zda přítomnost příměsí v záporné aktivní hmotě má nějaký vliv na kapacitní složku změřené impedance. Některé příměsi prokazatelně způsobují prodloužení životnosti olověného akumulátoru v PSoC režimu, neboť zpomalují progresi sulfatace záporné elektrody, toto téma bylo částečně zpracováno už v mé diplomové práci[49]. V rámci experimentu byly vyhodnoceny 3 elektrody s příměsemi – konkrétně se jednalo o oxid titaničitý, oxid titaničitý v nano-formě a uhlík typu CR2996.

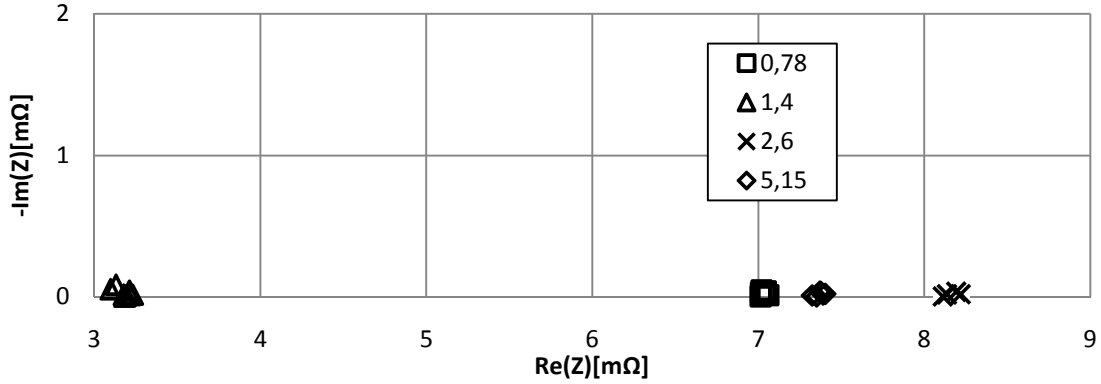


Obrázek 8.29: Průběhy impedance $Z_k + Z_m$ pro elektrodu s příměsemi v záporné aktivní hmotě

Z grafu vyplývá, že se vliv příměsí projevuje pouze rozdílnou velikostí reálné složky impedance, žádná (měřitelná) kapacitance se neobjevila, nepotvrdil se tak předpoklad, že příměsi v tomto směru budou mít nějaký vliv na výslednou impedanční křivku[50]. Vše tedy nasvědčuje tomu, že v případě záporné elektrody nepřináší měření rozšířenou rozdílovou metodou více informací než v případě stejnosměrného měření. Vzhledem k tomu, že se neobjevila žádná kapacitance, nebyl proveden výpočet Z_k neboť i ten by měl pouze odporový charakter.

8.2.8 Druhý experiment s příměsemi v záporné aktivní hmotě

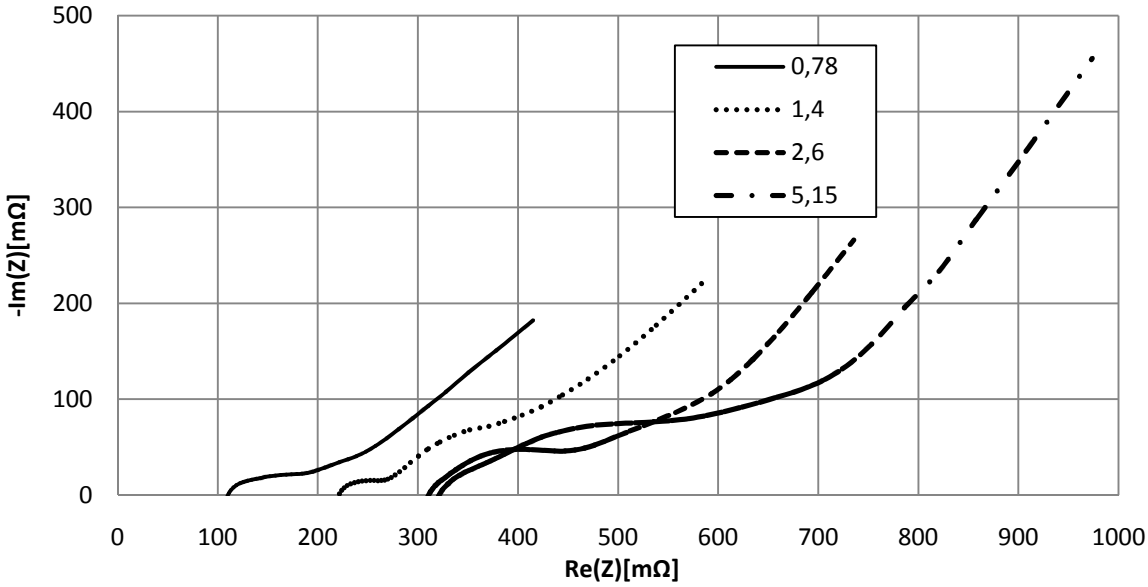
Další, obdobný experiment jako v předchozí kapitole, byl už doplněn o měření pomocí standardní metody EIS přes celý článek[51]. Oproti předchozímu experimentu byla nyní použita vždy stejná příměs oxidu titaničitého ovšem v různém procentuelním množství.



Obrázek 8.30: Průběhy impedance $Z_k + Z_m$ pro elektrodu s různým procentuelním obsahem TiO_2 v záporné aktivní hmotě

Výše uvedený graf opět potvrzuje dříve zjištěnou skutečnost, že graf získaný pomocí rozšířené rozdílové metody pro příměsi v záporné aktivní hmotě nevykazuje kapacitní složku impedance. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že záporná aktivní hmota je tvořena vysoce porézní olověnou hmotou s vynikající elektronovou vodivostí s čistě odporovým charakterem. Množství nevodivých příměsí je pouze do 6 hm% a na celkový impedanční charakter aktivní hmoty nemá vliv. Předpokládáme, že u dodávaných příměsí, byť jsou příměsi přítomné v celé hmotě, se účinek projevuje především na povrchu elektrody, kde zabraňují progresivní sulfataci záporné elektrody. Impedance záporné

aktivní hmoty není zasažena vznikem krystalického síranu olovnatého na povrchu dostatečně na to, aby se to projevilo v impedanci změřené mezi žebry. Měření prostřednictvím EIS celého článku, by však mělo přítomnost této vrstvy zaznamenat, neboť probíhá mezi elektrodami článku a nikoli mezi žebry elektrody.



Obrázek 8.31: Průběhy impedance celého článku s různým procentuelním obsahem TiO_2 v záporné aktivní hmotě[51]

Výše uvedený graf ukazuje získanou impedanci měřenou pomocí standardní metody EIS přes celý článek. Dle očekávání se zde projevuje vliv různého procentuelního množství příměsi TiO_2 v záporné aktivní hmotě. Vzhledem k tomu, že se v případě měření rozdílovou metodou neobjevila žádná kapacitní složka impedance, je pravděpodobné, že tato impedance není způsobena přímo samotnou příměsí, ale stavem povrchové sulfatace elektrody tvořené síranem olovnatým. Tento experiment měl za cíl zjistit, zda vůbec se v získané impedanční křivce projeví přítomnost příměsí a tak ještě nebyla použita referentní elektroda, která by umožnila rozlišit příspěvek kladné a záporné elektrody v impedanční křivce celého článku.

8.3 Experimenty s pulzním nabíjením a pulzní formací doprovázené impedančním měřením

Mnoho publikací, na které je odkazováno v teoretické části této práce, hovoří o benefitech formování a nabíjení olověných (i dalších typů) akumulátorů pomocí proudových pulzů. Dle dostupné literatury však nebyla tato problematika zatím dostatečně prozkoumána, nebo konkrétní výsledky případných výzkumů nebyly zveřejněny. Dostupná literatura se často omezuje na obecná prohlášení typu „působí pozitivně“ nebo „dochází ke zlepšení“ ovšem bez bližší kvantifikace.

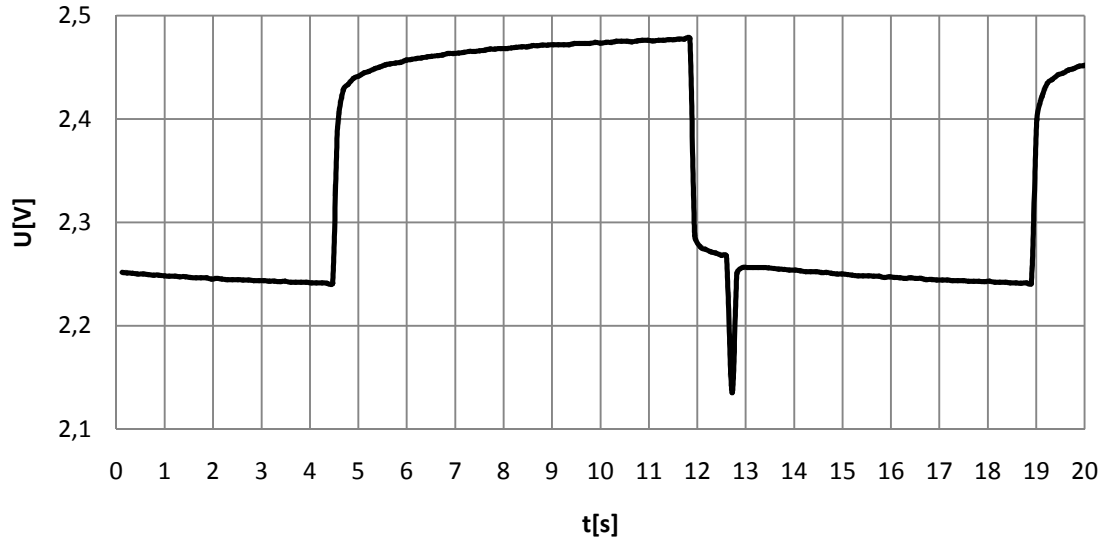
Případně popsané experimenty pokrývají svým rozsahem jen malou část spektra nabízejících se otázek. V dostupné literatuře nebývají publikovány ani parametry zvoleného pulzního režimu, jako jsou velikost a délka proudového pulzu, velikost a délka depolarizačního pulzu, či doba stání.

Dnešní elektronika umožňuje použít i složitější algoritmy, které umožňují modifikovat pulzní režim okamžitě v závislosti například na aktuální teplotě, nebo dosahovaném napětí, není však jasné, zda jsou tyto režimy v případě olověných akumulátorů vůbec používány. Není tedy vůbec jasné, jaké parametry pulzního režimu jsou nejvhodnější, ani zda benefity pulzní formace a pulzního nabíjení mohou převážit nutnost pořízení složitějšího zařízení. Část této práce se snaží tyto otázky alespoň částečně zodpovědět.

8.3.1 Obnova dlouhodobě nepoužívaného článku pomocí pulzního nabíjení

Experiment[52] probíhal na olověném akumulátoru, který byl po dobu cca šesti měsíců skladován na našem pracovišti ve vybitém stavu. Cílem experimentu bylo ověřit, zda pulzní nabíjení takového akumulátoru bude mít vůbec nějaký vliv, a pokud ano, zda dokáže zvýšit malou kapacitu tohoto akumulátoru způsobenou především viditelnou sulfatací záporné elektrody.

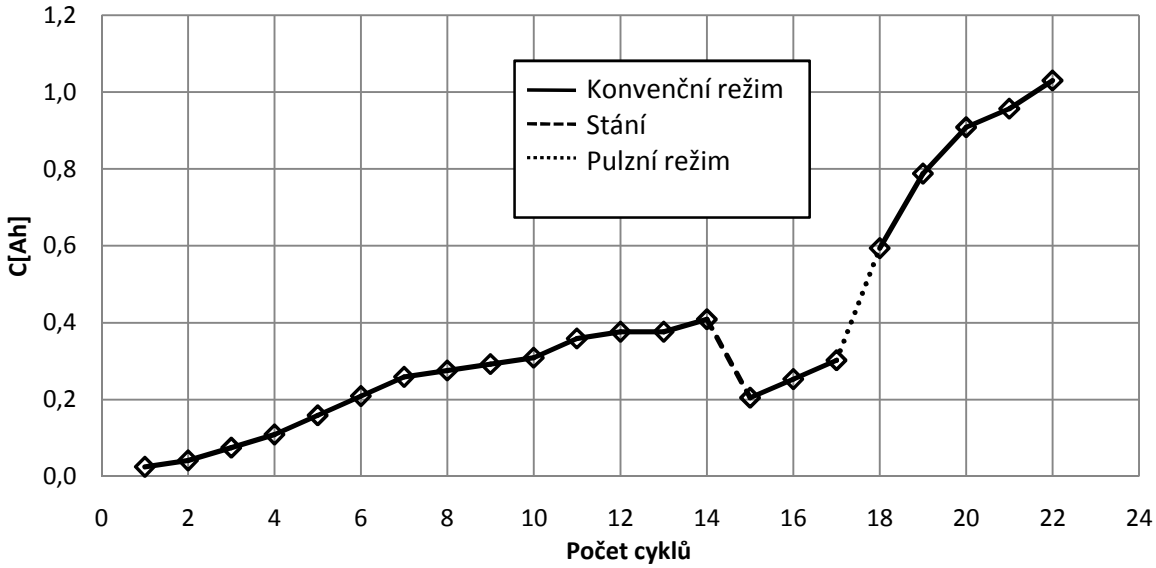
Cílem experimentu bylo též ověřit větu uvedenou v[31]: „Zdá se, že po aplikaci pulzního nabíjení na článek přetrvávají kladné účinky i po tom, co se aplikují opět konvenční nabíjecí režimy. Takže, aby se dalo vyjádřit zlepšení pulzním nabíjením, je nejdřív třeba aplikovat konvenční nabíjení, před použitím pulzního testovacího programu.“



Obrázek 8.32: Ukázka průběhu napětí na článku při použitém pulzním režimu[52]

Předchozí obrázek ukazuje napěťovou odezvu na obdélníkové proudové pulzy popsané dále v textu, jež byly aplikovány na článek. Pulzní režim obsahoval i depolarizační pulz.

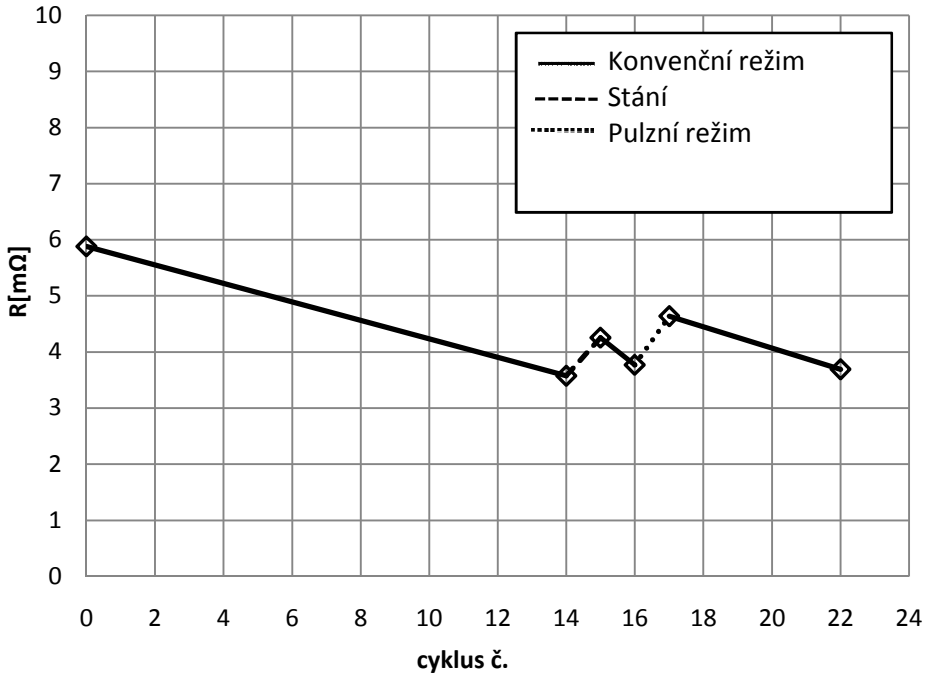
Následující obrázek zobrazuje průběh celého experimentu. Začíná standardním konvenčním cyklováním, které bylo na dva dny přerušeno technickými problémy. Po druhé fázi konvenčního cyklování bylo aplikováno pulzní nabíjení, a konečně opět konvenční cyklování. Režim konvenčního cyklování byl složen z vybíjení konstantním proudem o velikosti 0,4 A do konečného napětí 1,6V a nabíjení proudem stejné velikosti s napěťovým omezením na 2,45V. Jeden konvenční cyklus trval 24 hodin. Pulzní cyklování pak bylo složeno ze stejného režimu vybíjení, avšak nabíjecí režim byl tvořen pulzy zobrazenými v předchozím grafu s nabíjením konstantním proudem 0,4A s délkou nabíjení 7,5s, délkou stání 7s a depolarizačním pulzem stejné velikosti ale opačného znaménka s délkou trvání 200ms. Depolarizační pulz nastává se zpožděním 0,5 s od začátku stání.



Obrázek 8.33: Změny kapacity článku v průběhu experimentu s pulzním nabíjením[52]

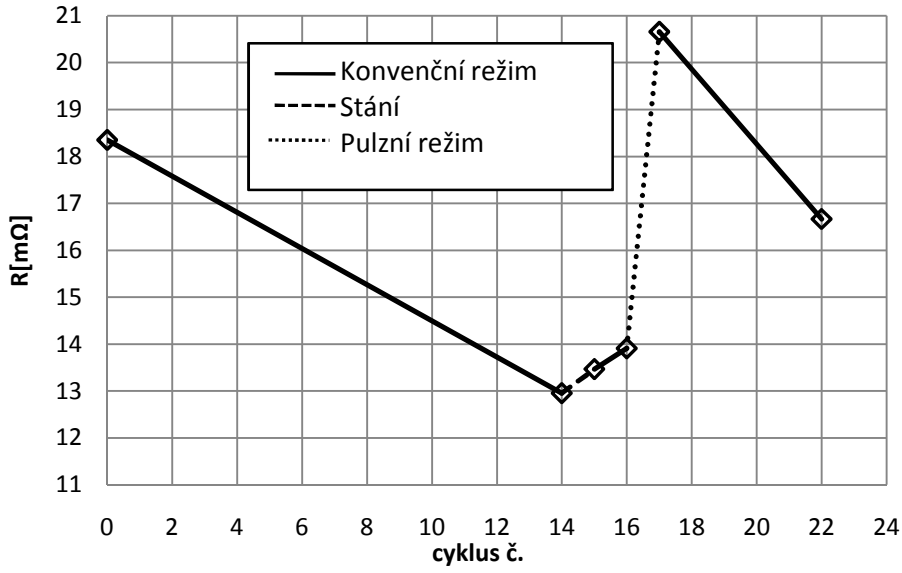
Z obrázku je patrná změna směrnice nárůstu kapacity před a po aplikaci pulzního nabíjení. Aplikací pulzního cyklu došlo ke zvýšení kapacity experimentálního článku o 100%. Lze tedy říci, že aplikace pulzního režimu má prokazatelně pozitivní vliv a vede k regeneraci olověného akumulátoru postiženého sulfatací záporné aktivní hmoty. Tento experiment též potvrzuje premisu, že pozitivní vliv pulzního nabíjení přetrvává i po návratu ke konvenčnímu režimu cyklování.

V rámci tohoto experimentu bylo provedeno i měření R_k a R_m stejnosměrnou rozdílovou metodou na kladné elektrodě. Stejnosměrná metoda byla použita pro její menší časovou náročnost, než je tomu v případě střídavé metody. Následující grafy zobrazují zprůměrované hodnoty R_k a R_m pro jednotlivá měření. Měření s výjimkou prvního probíhalo pro článek v nabitém stavu.



Obrázek 8.34: Změny elektrického odporu R_m kladné aktivní hmoty v průběhu experimentu s pulzním nabíjením

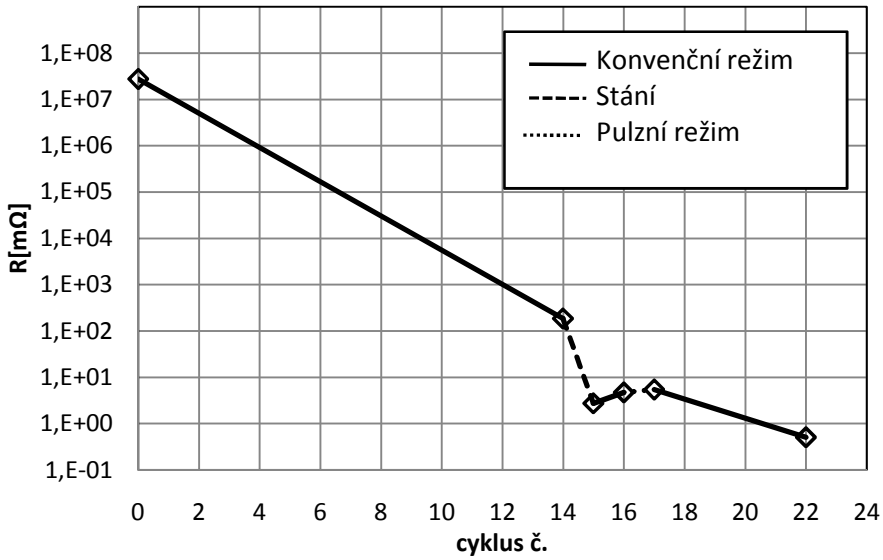
Z obrázku vyplývá, že odpor kladné aktivní hmoty na začátku experimentu se příliš nelišil od konečného stavu. To znamená, že snížená kapacita článku byla způsobena stavem záporné elektrody, což potvrzují následující grafy i pohledový stav záporné elektrody, která vykazovala zřetelnou sulfataci. Dvoudenní stání ani aplikace pulzního režimu na elektrický odpor kladné aktivní hmoty zjevně nemá žádný větší vliv.



Obrázek 8.35: Změny elektrického odporu R_k rozhraní žebro / aktivní hmota kladné elektrody v průběhu experimentu s pulzním nabíjením

Tento obrázek ukazuje změny elektrického odporu rozhraní žebro / aktivní hmota kladné elektrody. V grafu je zřetelný pokles odporu korozní vrstvy během prvních 14 konvenčních cyklů.

Po aplikaci pulzního režimu však velikost tohoto odporu razantně vzrostla. Z toho plyne, že aplikovaný pulzní režim má vliv na velikost tohoto odporu, a to vzbuzuje obavy, jak by se projevilo dlouhodobé působení pulzního režimu na stav korozní vrstvy rozhraní kolektor / kladná aktivní hmota.

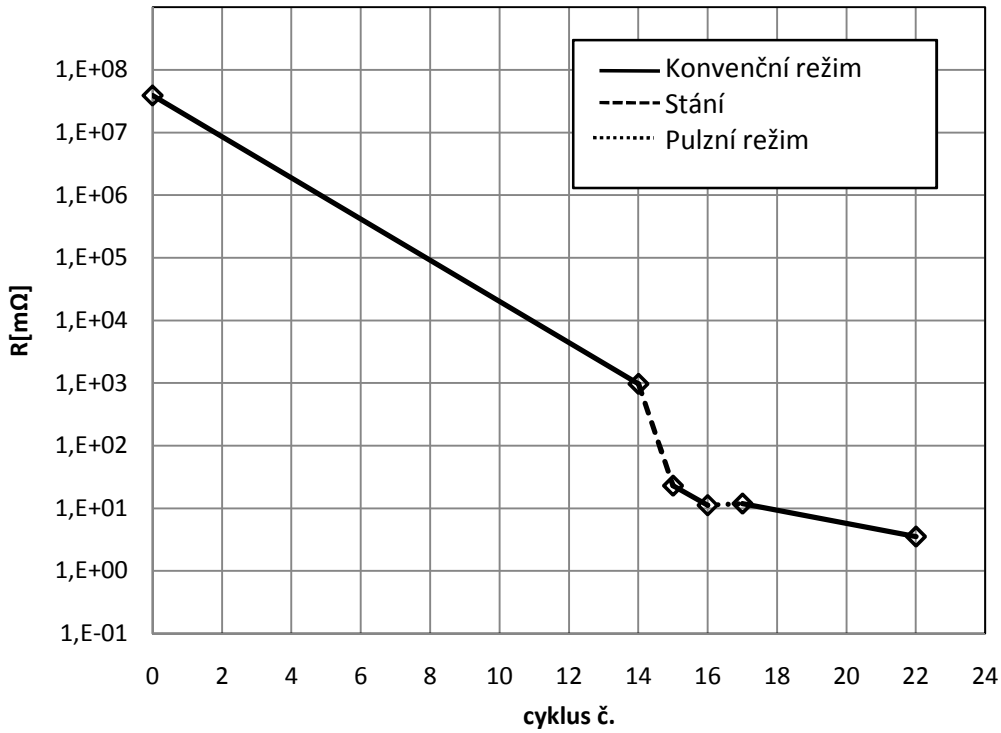


Obrázek 8.36: Změny elektrického odporu R_m záporné aktivní hmoty v průběhu experimentu s pulzním nabíjením

Jak je vidět na předchozím obrázku, hodnota elektrického odporu záporné aktivní hmoty se v průběhu experimentu mění o celé řády a na počátku experimentu je její hodnota obrovská. Tato hodnota je v souladu s viditelnou sulfatací na povrchu elektrody.

Předchozí experimenty však naznačují, že změny na povrchu se výrazně nepromítají do hodnot změřených rozdílovou metodou, ať už střídavou nebo stejnosměrnou. Dá se tedy předpokládat, že zmíněná sulfatace záporné aktivní hmoty nebyla pouze povrchová. V průběhu prvních čtrnácti cyklů konvenčního režimu pravděpodobně docházelo k zapojení stále většího objemu aktivní hmoty do přeměny síran olovnatý – houbovité olovo a zpět. Tím hodnota změřeného odporu záporné aktivní hmoty mezi žebry elektrody pozvolna klesala a narůstala kapacita článku. Zajímavé zjištění pak přináší další pokles odporu hmoty v době dvoudenního stání. Vzhledem k tomu, že článek v této době nebyl nabíjen, nemohla dále probíhat přeměna síranu olovnatého na houbovité olovo způsobená tímto nabíjením. Možným vysvětlením by mohlo být, že vlivem nerovnoměrné sulfatace článku došlo při jeho nabíjení k nehomogenní přeměně záporné aktivní hmoty, jednotlivé její části pak byly nabity na různý potenciál a mezi těmito částmi vznikaly lokální články. Ustalování a přeměna síranu olovnatého probíhaly po celou dobu stání.

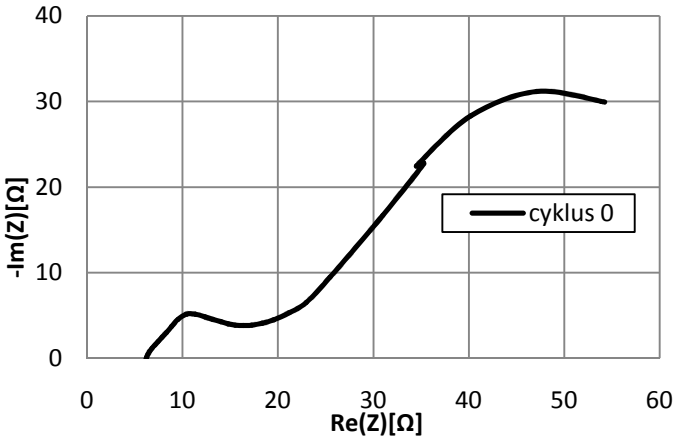
Po aplikaci pulzů kapacita článku ještě více vzrostla a i její další nárůst vykazoval strmější průběh. Dalo by se předpokládat, že to bude doprovázeno i poklesem hodnot R_m, to se ale nestalo. Možným vysvětlením může být, že aplikovaný pulzní režim způsobil změny především na povrchu elektrody. Tyto změny by podobně jako v jednom z předchozích experimentů mělo reflektovat měření pomocí metody EIS celého článku.



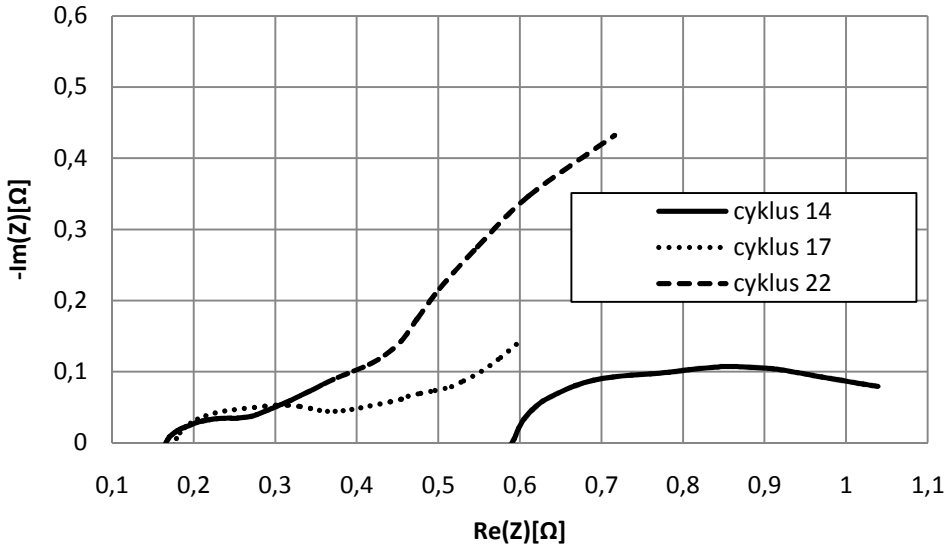
Obrázek 8.37: Změny elektrického odporu R_k rozhraní žebro / aktivní hmota záporné elektrody v průběhu experimentu s pulzním nabíjením

Průběh R_k je obdobný jako průběh R_m a prakticky po celou dobu experimentu klesá. Na rozdíl od předchozího grafu pro kladnou elektrodu tedy dvoudenní stání nezpůsobilo nárůst tohoto odporu.

Tento experiment byl doprovázen standardním měřením pomocí EIS celého článku.



Obrázek 8.38: Impedanční křivka celého článku na počátku experimentu



Obrázek 8.39: Impedanční křivky celého článku v průběhu experimentu

Předchozí dva grafy ukazují impedanční křivky pro celý článek získané standardní metodou EIS. Článek byl měřen dvoubodově. Bohužel získané křivky nejsou kompletní, měření pro cyklus 14 bylo navíc z technických důvodů ukončeno dříve, a tak byl pro fitování použit pouze první půlkruh impedanční křivky.

Tabulka 8.10: Hodnoty náhradního schématu Z celého článku

Stav nabití [%]	Cyklus 0	Cyklus 14	Cyklus 17	Cyklus 22
R1[mΩ]	5695	560	162	159
α[-]	0,59	0,51	0,50	0,51
CPE[Fs(α-1)]	0,7	0,22	0,35	1,077
R2[mΩ]	18 700	510	248	165
PseudoC[mF]*	0,38	27	33	278

*PseudoC představuje kapacitu, kdyby se místo obvodového prvku CPE, použil prvek C.

Z grafů je však patrné že během regenerace dlouhodobě nepoužívaného olověného akumulátoru došlo k postupnému poklesu reálné složky impedance, která reprezentuje elektrolyt případně zápornou aktivní hmotu. Nárůst kapacity PseudoC je pravděpodobně způsoben vytvořením korozní vrstvy mezi kolektorem a aktivní hmotou kladné elektrody nebo nárůstem aktivního povrchu.

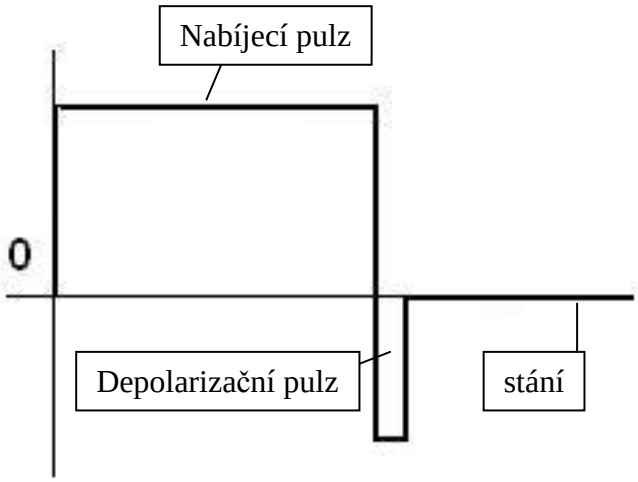
Závěrem k tomuto experimentu lze říci, že pulzní formace má pozitivní vliv na dlouhodobě nepoužívaný článek. Aplikace pulzního režimu pochopitelně nemůže napravit problémy vzniklé veškerými degradačními mechanizmy uvnitř olověného akumulátoru – dojde-li například k rozpadu mřížky kolektoru, je to nevratný děj. V tomto experimentu však byl zjevně problém způsobující výrazné snížení kapacity způsoben výraznou sulfatací záporné elektrody. Zde se pulzní nabíjení ukázalo jako účinné řešení.

8.3.2 Experiment s pulzní formací

Cílem tohoto experimentu bylo porovnat různé pulzní režimy formace z hlediska rychlosti formace aktivních hmot. Zjistit zda a případně o kolik je vhodnější pulzní formace v porovnání s konveční formací, která probíhá systémem 4 hodiny nabíjení a 2 hodiny stání. Další sledované veličiny při experimentu byly potenciál kladné a záporné elektrody a napětí článku. Experiment byl opět doplněn impedančním měřením.

Pro účely experimentu byly sestaveny čtyři články obsahující vždy po jedné kladné a jedné záporné elektrodě. Byly navrženy různé režimy formace tak, aby každý článek mohl být formován jiným způsobem. Společnou vlastností pro všechny zvolené režimy byla velikost náboje, který měl být během formace každého článku dodán, a to 12 Ah, což je hodnota používaná na našem pracovišti při konvenční formaci článků. Proud použitý při formaci byl přepočítán tak, aby tento náboj obdržel každý formovaný článek za stejnou dobu 90h nezávisle na zvoleném režimu formace.

Jednotlivé režimy pulzní formace se lišily výškou a délkou proudového nabíjecího pulzu. Po proudovém nabíjecím pulzu vždy následoval krátký depolarizační pulz a po něm vždy perioda stání o délce 3 sekundy.



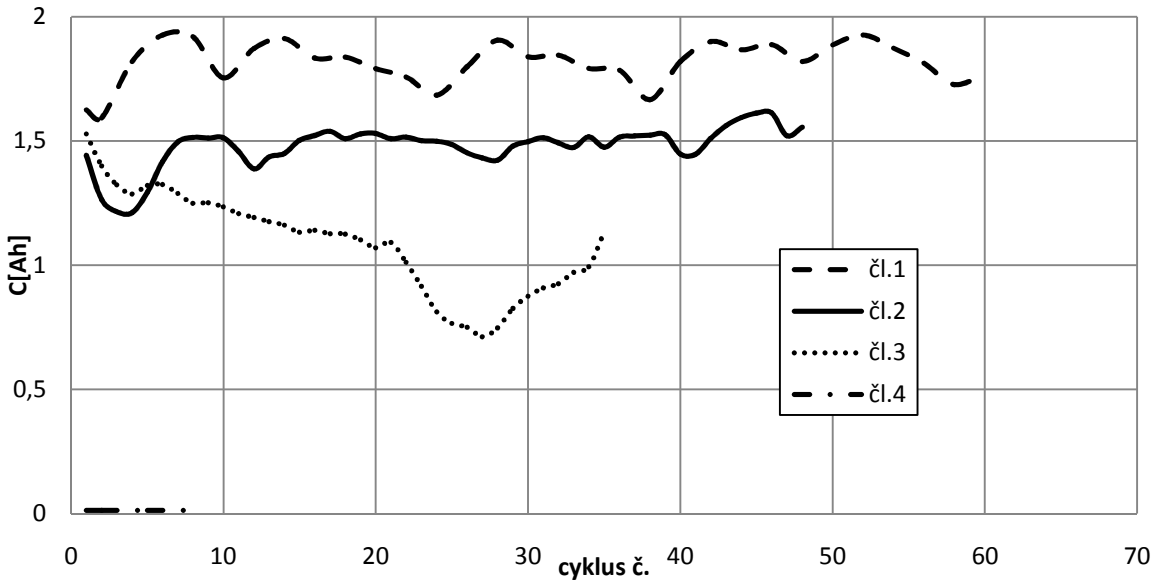
Obrázek8.40: Proudový profil pulzního režimu

Parametry nabíjecích pulzů pro jednotlivé články shrnuje následující tabulka.

Tabulka 8.11: Parametry aplikovaných pulzů

Článek č.	Délka proudového pulzu [s]	Velikost proudového pulzu [A]	Stání [s]
1	4,5	0,3	3
2	12	0,16	3
3	2	0,333	3
4	2	0,333	12

Po ukončení pulzního režimu byly všechny články podrobeny kondiciovacím cyklům. Díky těmto cyklům bylo možno zjišťovat kapacitu článku na konci formace a během dalšího cyklování. Ampérhodinová kapacita článku je v podstatě hlavním parametrem úspěšnosti formace, proto je v následujícím grafu uveden průběh kapacit během kondiciovacích cyklů, které sice proběhly až po formaci, ale tento graf by měl být uveden již nyní, aby bylo možno v jeho kontextu hodnotit ostatní grafy popisující tento experiment.



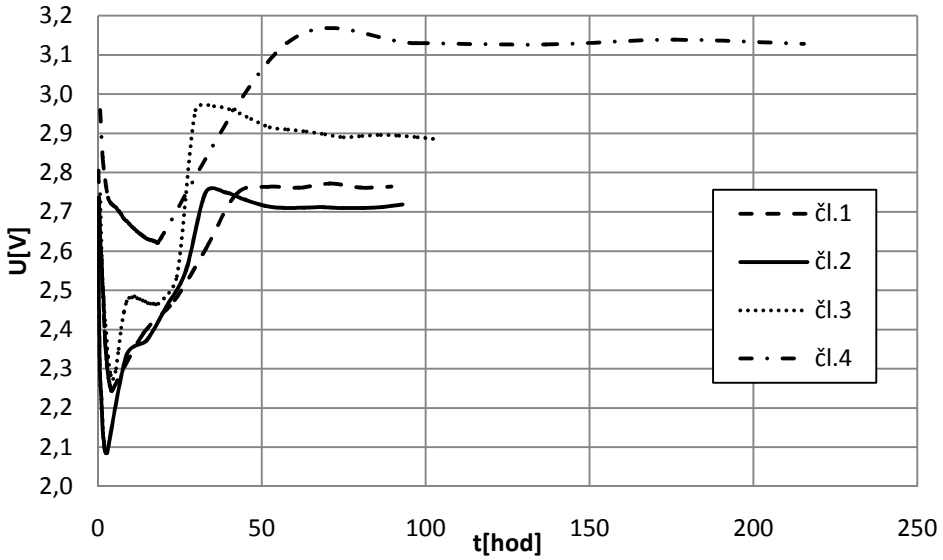
Obrázek 8.41: Průběh ampérhodinové kapacity během kondiciovacích cyklů

Předchozí graf ukazuje, že počáteční kapacita prvních tří článků se pohybuje kolem 1,5Ah. Nejlepší režim formace byl zvolen v případě článku číslo jedna, neboť v případě tohoto článku byla zjištěna největší kapacita, která, byť kolísá, nevykazuje během cyklování sestupný trend. V případě článku číslo dvě byla zjištěna menší kapacita, avšak v průběhu cyklování nedocházelo k jejímu velkému kolísání mezi cykly, i v případě tohoto článku nebyl zaznamenán výrazný pokles. V případě článku číslo tři byla po formaci zjištěna kapacita větší než u článku číslo dvě. Během dalšího cyklování však kapacita brzy poklesla pod úroveň článku dvě a vykazovala i nadále klesající trend. V případě článku čtyři pak kapacita dosahovala naprosto minimálních hodnot blízkých nule, neboť napětí článku během vybíjení téměř okamžitě kleslo pod konečné vybíjecí napětí 1,6 V.

Minimální velikost kapacity článku čtyři koresponduje s průběhy v následujících grafech, které byly získány během samotné formace. Potenciály v grafech jsou uvedeny vůči referentní merkurosulfátové elektrodě, která má potenciál vůči standardní vodíkové elektrodě roven 0,640 V.

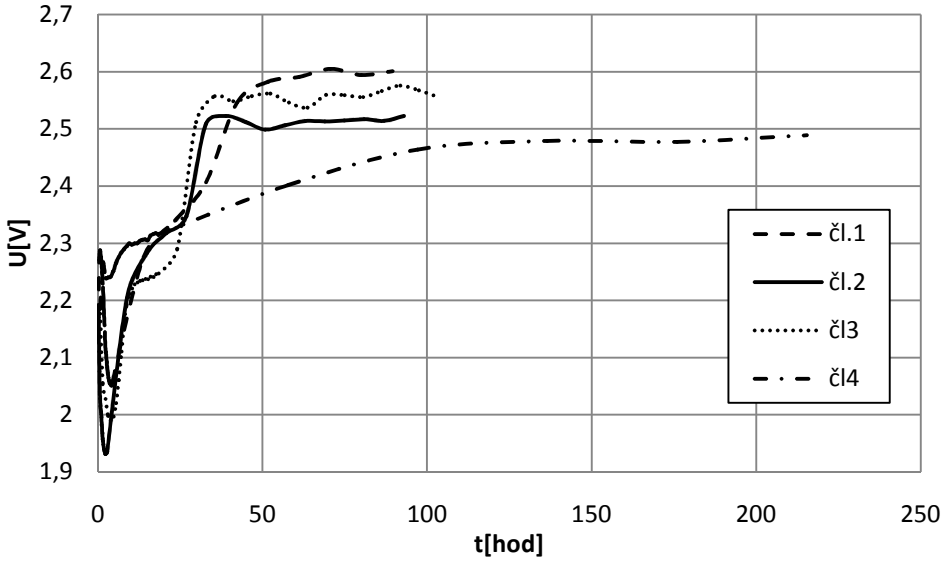
Následující grafy zobrazují vždy dané napětí nebo potenciál na konci nabíjecího pulzu nebo na konci stání. Větší vypovídací hodnotu má napětí (potenciál) při nabíjení, vypovídá totiž o celkové polarizaci elektrod. Čím nižší je tato polarizace (rozdíl potenciálu od rovnovážného stavu), tím lepší je nabíjecí schopnost. Se vzrůstem polarizace elektrod roste rychlost elektrolýzy.

Pokles napětí (potenciálů) ve stání reflektuje difúzní děje, kterými se vyrovnávají koncentrační gradienty, a při kterých dochází k úniku plynných složek ze systému.



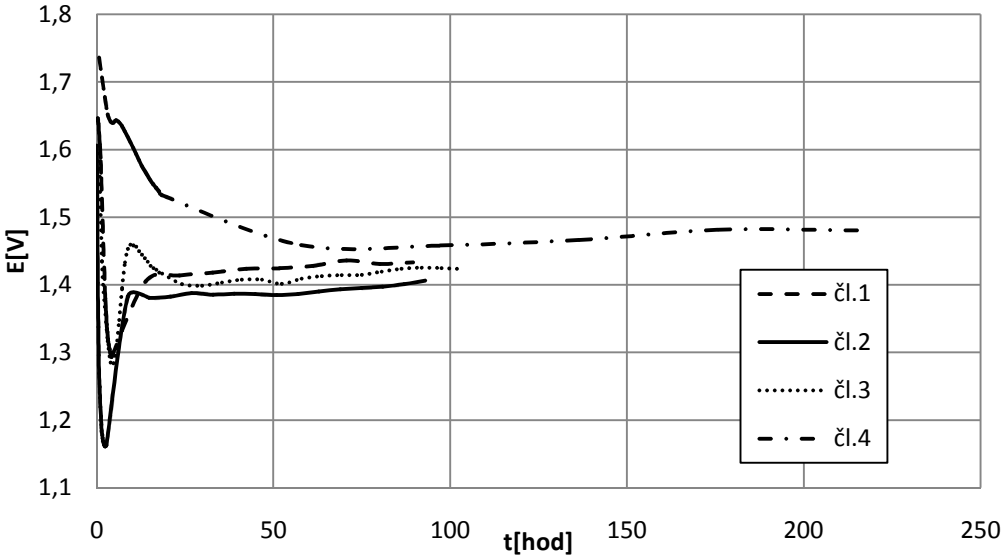
Obrázek 8.42: Napětí formovaných článků na konci nabíjení

Výše uvedený obrázek ukazuje průběhy napětí na konci aplikovaného formačního pulzu. Velikosti maximálních dosahovaných napětí článků odpovídají velikosti nabíjecích proudů (resp. délce pulzů), kdy články s nižším nabíjecím proudem dosahují nižšího konečného napětí. V grafu je patrný počáteční pokles napětí, který odpovídá první fázi formace, při které se prudce snižuje vnitřní odpor článku, v aktivní hmotě se vytváří proudotvorná síť a začíná se přeměňovat formací vzniklý síran. V druhé fázi je pak síran oxidován respektive redukován za vzniku kladné respektive záporné aktivní hmoty. Třetí fáze formace nastává v okamžiku, kdy napětí na článcích vzroste nad plynovací napětí (cca 2,5V) a dále dodávaná energie nabíjením je spotřebovávána především na elektrolýzu. Je patrné, že u čtvrtého článku se napětí po celou dobu formace pohybovalo nad 2,6V, článek měl velký vnitřní odpor, a tedy formační proces byl neúčinný. Toto se potvrdilo z následných kondiciovacích cyklů, které prokázaly téměř nulovou kapacitu u tohoto článku.

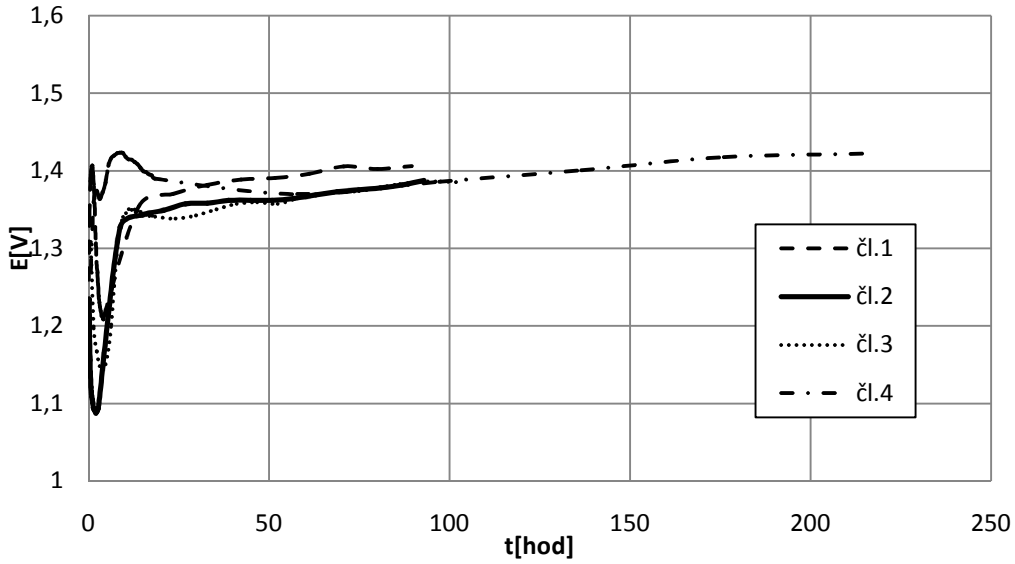


Obrázek 8.43: Napětí formovaných článků ve stání

Tento obrázek ukazuje napětí článků na konci stání jednoho pulzního cyklu. Z grafu je patrný velký rozdíl mezi jednotlivými články. I zde je patrný nejdříve pokles a pak růst napětí článků odpovídající jednotlivým fázím formace. Pokles napětí v průběhu stání je dán rychlostí difúzních pochodů vyrovnávajících koncentrační spád elektrolytu, případně únikem plynného kyslíku a vodíky ze systému. Z důvodu nejdelšího stání u článků č. 4 je také jeho napětí nejnižší. Na konečném napětí při stání dalších třech článků se podílí dosažené napětí při nabíjení a rychlost všech dějů probíhajících při stání.



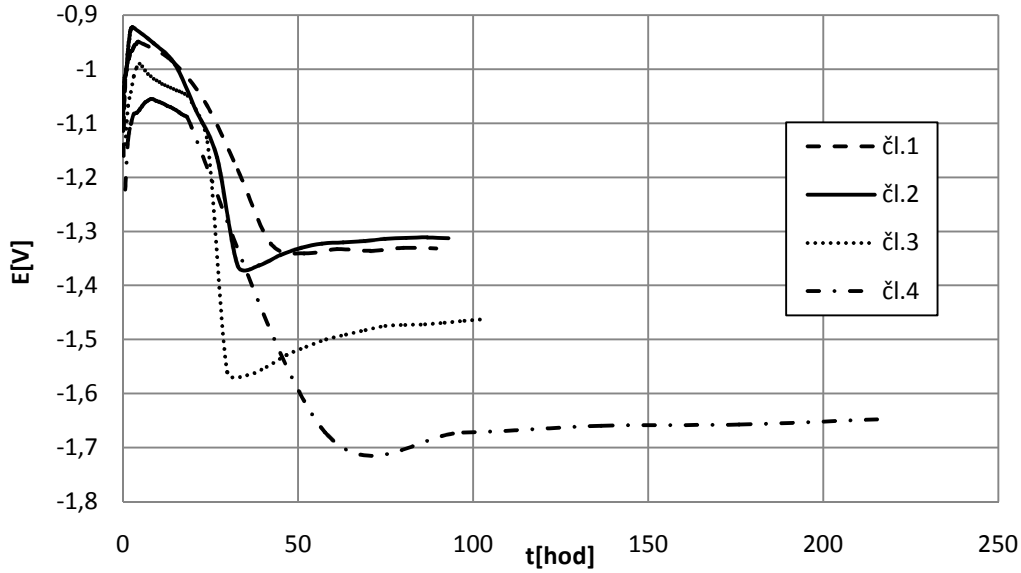
Obrázek 8.44: Potenciál kladné elektrody formovaných článků na konci nabíjení



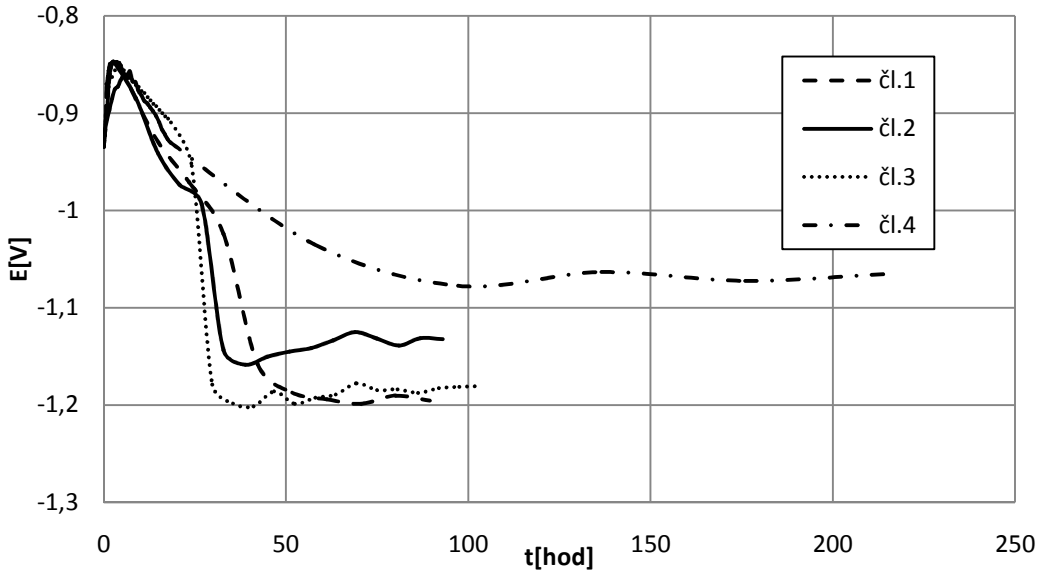
Obrázek 8.45: Potenciál kladné elektrody formovaných článků ve stání

V předchozích dvou grafech jsou patrné počáteční rozdíly účinků různých pulzních režimů na potenciál kladné elektrody. Od cca šedesáté hodiny jsou všechny průběhy napětí ve stání s výjimkou toho pro první článek v podstatě identické. Potenciál kladné elektrody článku č. 4 je při nabíjení na počátku formace výrazně vyšší než u ostatních elektrod. Formace u této elektrody tedy probíhá nedokonale, má výrazně vyšší vnitřní odpor a

dochází k značnému vývinu kyslíku. Pro zápornou elektrodu je situace odlišná, jak ukazují následující grafy.



Obrázek 8.46: Potenciál záporné elektrody formovaných článků na konci nabíjení



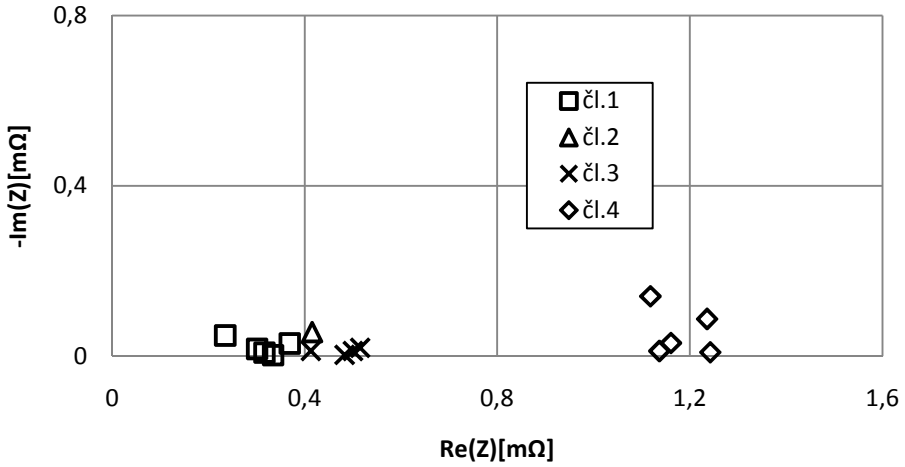
Obrázek 8.47: Potenciál záporné elektrody formovaných článků ve stání

Z grafů potenciálů záporné elektrody vyplývá, že článek číslo 4 prakticky naformován vůbec nebyl a opět u něj docházelo při nabíjení k mohutnému plynování.

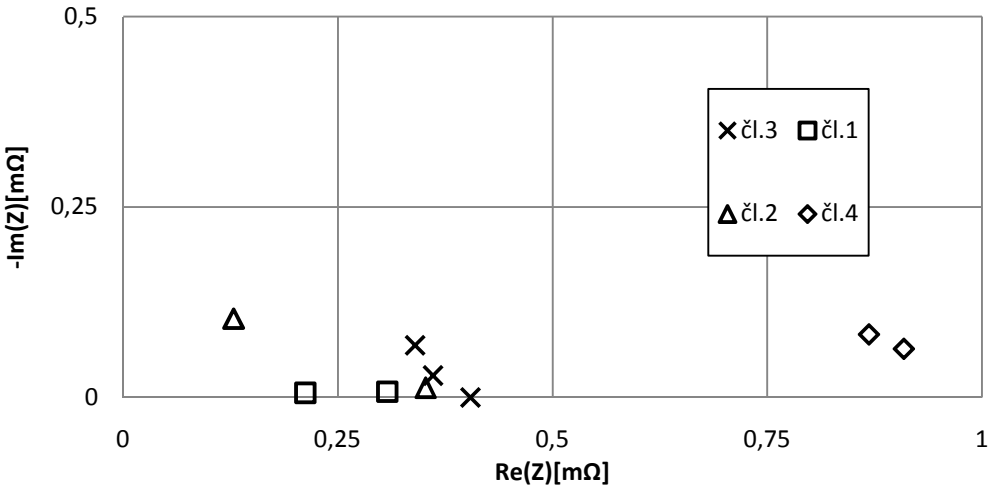
Formace článku č. 1 byla bohužel přerušena předčasně výpadkem proudu. I tak ale článek obdržel více jak 90 procent ze zamýšlených 12 Ah. Hodnoty potenciálů a napětí se ustálily na stabilních hodnotách, což svědčí o tom, že k dalšímu formování elektrodových hmot už nedochází. Tvar křivek naznačuje, že k zastavení formace aktivních hmot došlo u tohoto článku po cca 50 hodinách.

Následující grafy ukazují výsledky impedančního měření rozšířenou rozdílovou metodou na obou elektrodách i EIS celého článku.

Hodnoty impedancí v následujících grafech pro zápornou elektrodu, jsou na hranici možností měřicího zařízení. Z výsledků nicméně lze odlišit jednotlivé formační režimy, byť jsou hodnoty impedance velmi malé.

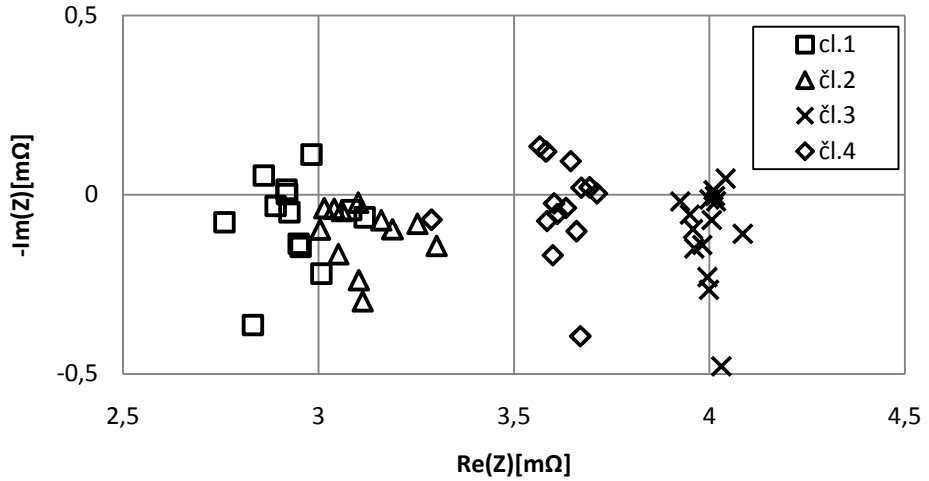


Obrázek 8.48: Hodnoty Z_m záporné elektrody po pulzní formaci

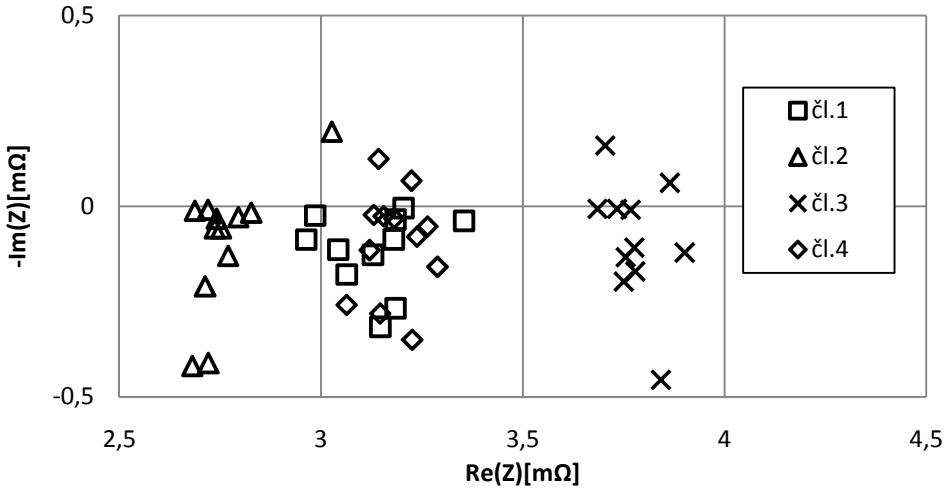


Obrázek 8.49: Hodnoty Z_m záporné elektrody po kondiciovacích cyklech

Obecně však lze říci, že impedance záporné aktivní hmoty je v podstatě bod v impedanční komplexní rovině ležící na reálné ose, a že rozdíl v impedanci hmoty je pro jednotlivé režimy minimální. Pouze elektroda číslo čtyři, kterou se v podstatě nepodařilo naformovat, vykazuje asi třikrát větší hodnoty impedance než ostatní. Aktivní hmota této elektrody je tedy pravděpodobně do určité míry tvořena síranem. Z grafů je též zjevný posun impedance hmot všech záporných elektrod během kondiciovacích cyklů k nižším hodnotám, to znamená, že záporná hmota se během těchto cyklů ještě doformovává.



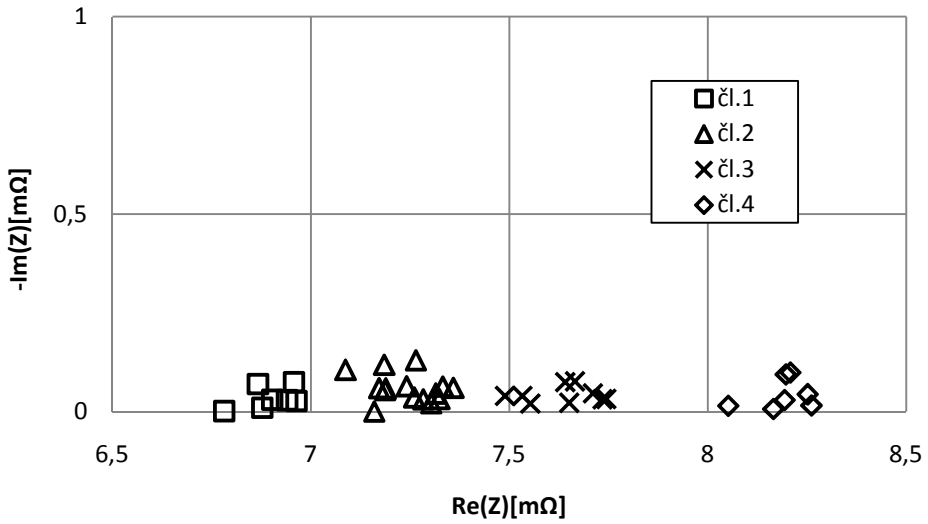
Obrázek 8.50: Hodnoty Z_k záporné elektrody po pulzní formaci



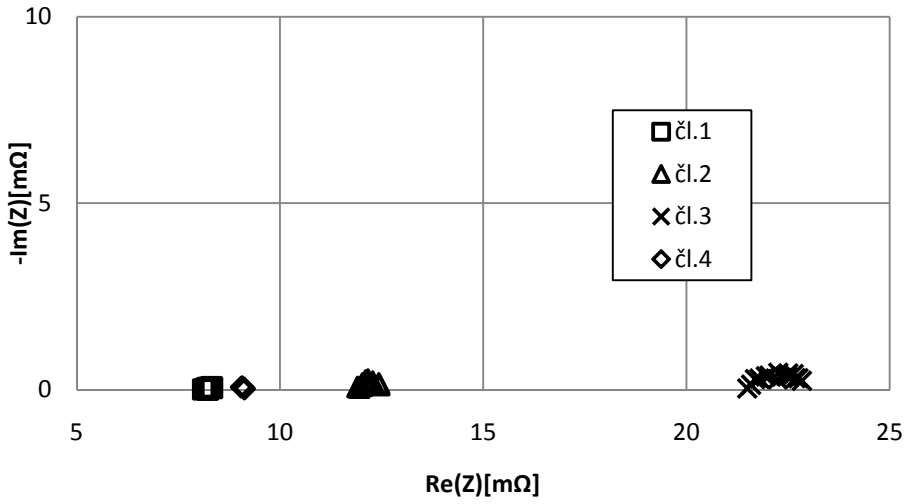
Obrázek 8.51: Hodnoty Z_k záporné elektrody po kondiciovacích cyklech

Předchozí dva grafy reprezentují impedanci korozního rozhraní záporné elektrody po formaci a po kondiciovacích cyklech. Je patrné, že hodnoty impedance korozního rozhraní jsou cca 10x vyšší než u vlastní aktivní hmoty, přičemž zhoršený průběh formace u elektrody č. 4 se na korozní vrstvě neprojevil. Zajímavé je, že během kondiciovacích cyklů došlo u některých elektrod k poklesu, zatímco u jiných k nárůstu impedance Z_k záporné elektrody.

Následující grafy ukazují impedanci hmoty kladné elektrody.



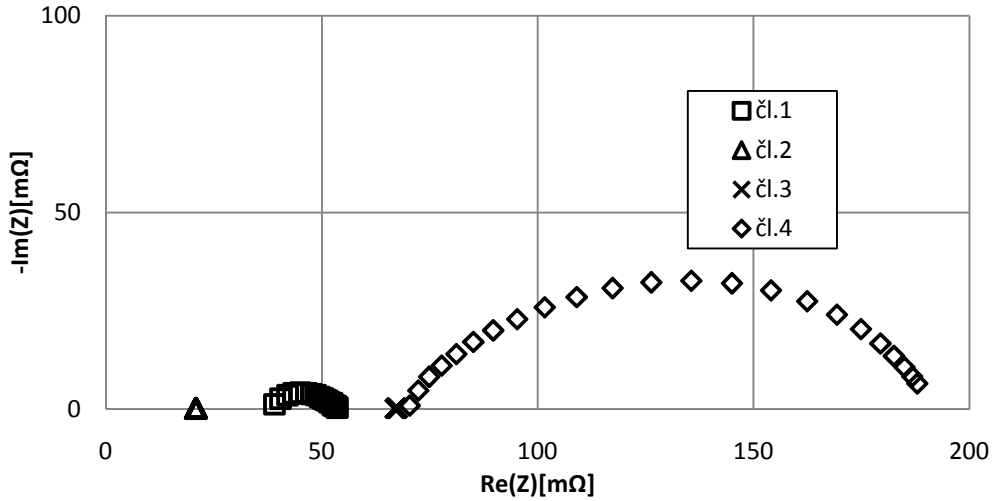
Obrázek 8.52: Hodnoty Z_m kladné elektrody po pulzní formaci



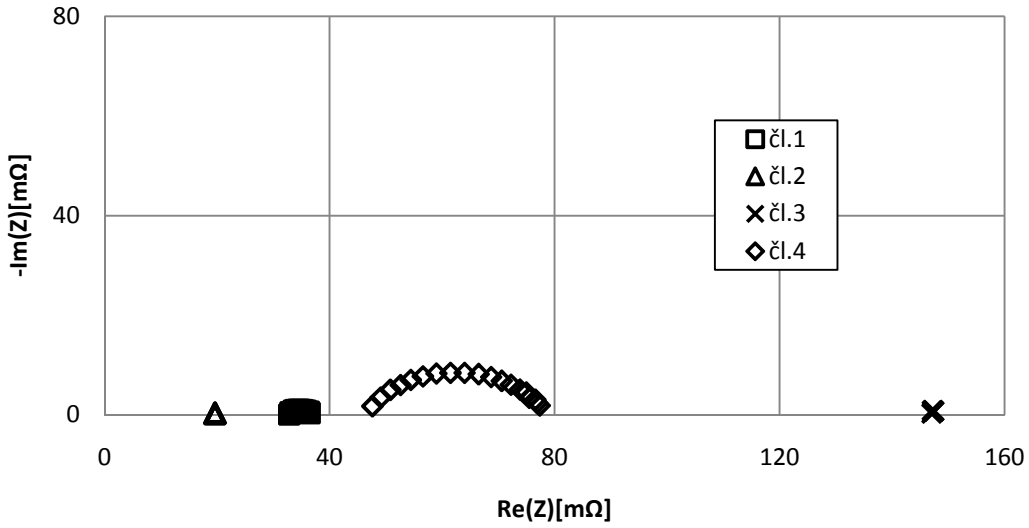
Obrázek 8.53: Hodnoty Z_m kladné elektrody po kondiciovacích cyklech

Předchozí dva grafy odpovídají impedanci Z_m aktivní hmoty kladné elektrody po formaci a po kondiciovacích cyklech. V grafu reprezentujícím hodnoty impedance po formaci roste velikost impedance s pořadovým číslem článku. To odpovídá i grafu, který ukazuje průběh ampérhodinových kapacit článku. Zajímavý je však druhý graf, kde během kondiciovacích cyklů došlo k nárůstu impedance, a to nejvýrazněji v případě článku číslo tři. V případě tohoto článku je též v komplexní rovině grafu vidět zřetelný půlkruh který může být reprezentován náhradním obvodem s paralelním RC článkem. Vyplývá z toho, že během kondiciovacích cyklů se velmi změnily vlastnosti kladné aktivní hmoty, což je v souladu i s grafem ampérhodinových kapacit článků, neboť článek číslo tři jako jediný vykazoval zřetelný pokles kapacity během cyklování.

Následující grafy popisují impedanci rozhraní žebro / kladná aktivní hmota. Tyto grafy ukazují funkčnost a smysluplnost rozšířené rozdílové metody.



Obrázek 8.54: Hodnoty Z_k kladné elektrody po pulzní formaci



Obrázek 8.55: Hodnoty Z_k kladné elektrody po kondiciovacích cyklech

Výsledky v předchozích dvou grafech jsou však poměrně překvapivé a to hned z několika důvodů. Zaprvé mezi impedancemi těchto rozhraní jsou velké rozdíly, a to nejen v reálné složce impedance, ale především ve složce imaginární. V případě elektrod číslo dva a tři impedance nevykazuje žádnou imaginární složku, zatímco v případě elektrod číslo jedna a zejména pak v případě elektrody číslo čtyři je imaginární složka jasně patrná.

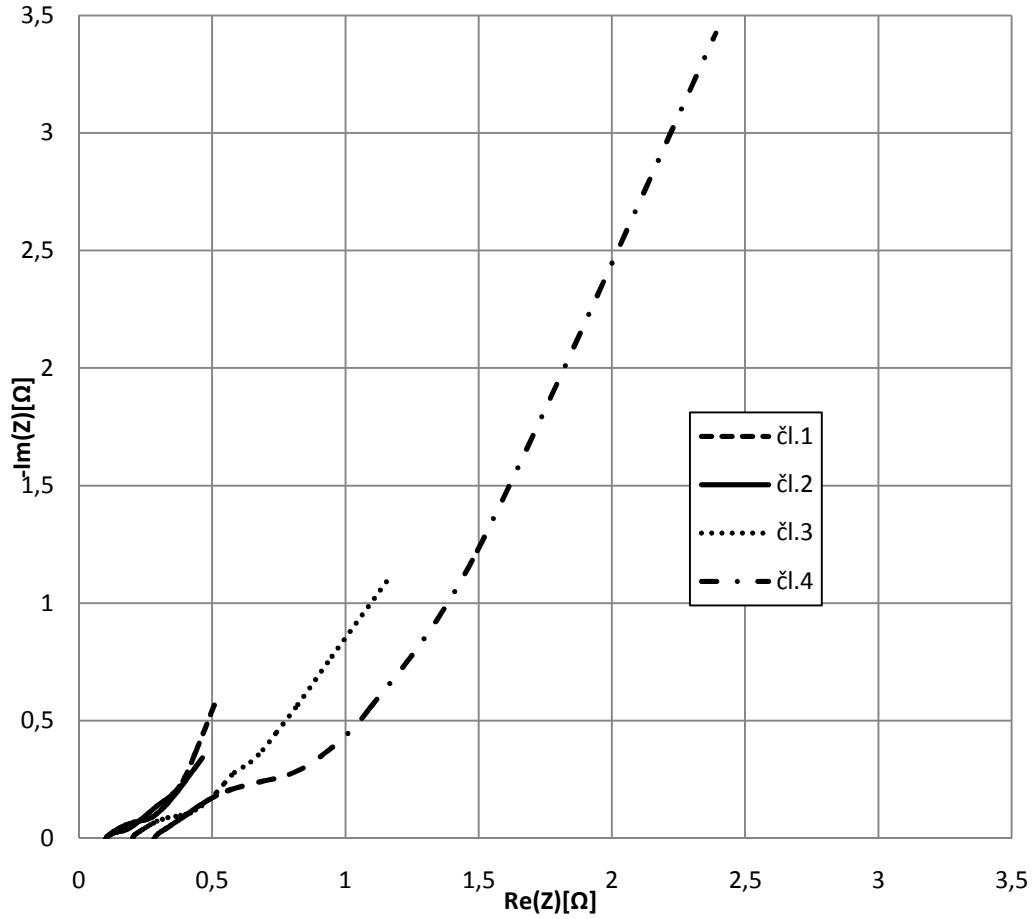
Tabulka 8.12: Hodnoty náhradního schématu Z_k kladné elektrody

Stav nabití [%]	Čl. 1 po formaci	Čl. 1 po kond. c.	Čl. 4 po formaci	Čl. 4 po kond. c.
R1[mΩ]	38	32	68	46
α[-]	0,72	0,68	0,62	0,65
CPE[Fs(α-1)]	0,32	2,7	0,24	0,44
R2[mΩ]	14	3,5	125	32
PseudoC[mF]*	38	313	26	46

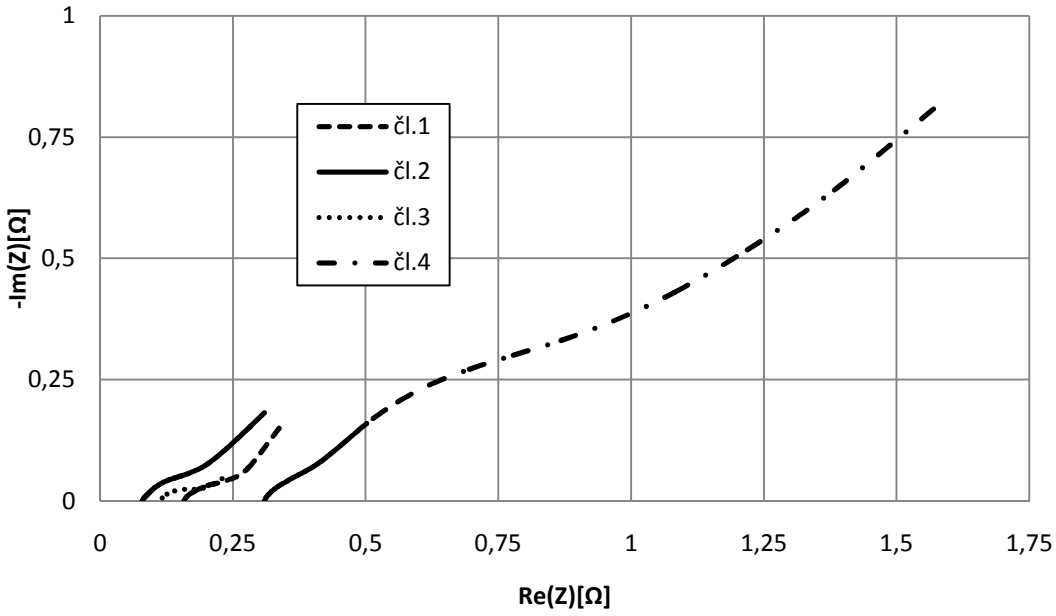
*PseudoC představuje kapacitu, kdyby se místo obvodového prvku CPE, použil prvek C.

Zřetelné je i snížení impedance R_1 i R_2 během kondiciovacích cyklů. Výjimku zde tvoří elektroda číslo tři, kde došlo k výraznému vzestupu reálné impedance z původních cca 60 mΩ na 160 mΩ. Tento vzestup je o to zajímavější, že ani po tak výrazné změně se neobjevila žádná kapacitní složka.

Vzhledem k výrazně vyššímu potenciálu kladné elektrody v průběhu nabíjecího pulzu u článku č.1, a především článku č.4, probíhala koroze kladného kolektoru výrazně rychleji než u kladných elektrod zbylých dvou článků. Tato velká korozní vrstva se potom projevuje kapacitní složkou impedance. Kapacita PseudoC po aplikaci kondiciovacích cyklů vzrostla, což spíše ukazuje na další nárůst korozní vrstvy.



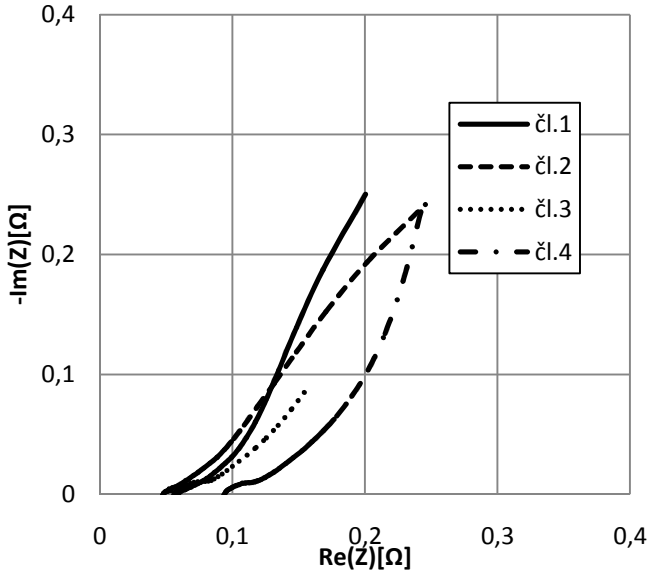
Obrázek 8.56: Hodnoty Z celého článku po formaci



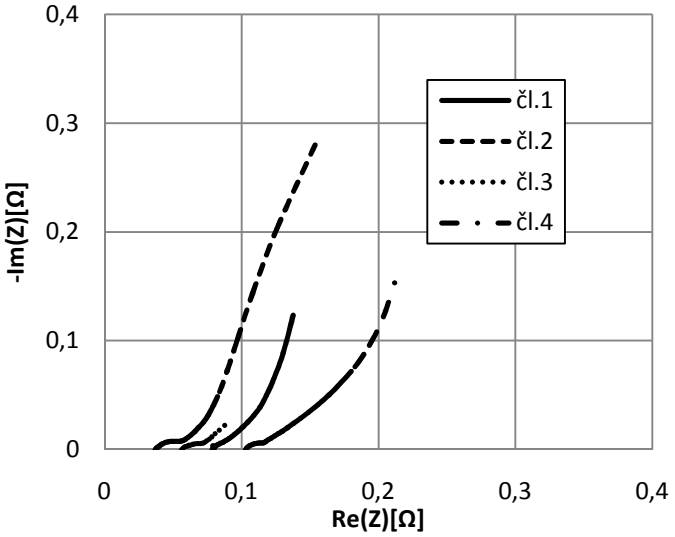
Obrázek 8.57: Hodnoty Z celého článku po kondiciovacích cyklech

Předchozí grafy byly získány pomocí standardní dvoubodové EIS celého článku. Vzhledem k tomu že experimentální elektroda má relativně velké rozměry, jsou i kapacity elektrody velmi velké. Aby bylo možno získat kompletní impedanční křivku, bylo by třeba provést měření při výrazně nižších frekvencích než je tomu v případě článku s menšími rozměry. O tom, že průběh není kompletní, svědčí směrnice křivek, která nasvědčuje tomu, že by impedanční křivka pokračovala dále pravděpodobně dalším velkým půlobloukem. Zcela zjevně se zde nejedná o Warburgovu impedanci, jež by se projevovala křivkou se sklonem 45 stupňů.

Následující grafy ukazují impedanci změřenou opět pomocí standardní EIS metody, tentokrát však bylo měření provedeno s referentní elektrodou a jako pracovní byla zvolena kladná elektroda. Měření probíhalo cca do frekvencí 0,001 Hz s výjimkou článku č. 3, které muselo být přerušeno dříve, při frekvencích o řád vyšších.



Obrázek 8.58: Hodnoty Z článku po pulzní formaci, měřeno kladná vůči referentní elektrodě



Obrázek 8.59: Hodnoty Z článku po kondiciovacích cyklech měřeno kladná vůči referentní elektrodě

U předchozích grafů je zajímavá změna spíše k většímu úhlu křivek vůči reálné ose. Pokud by byl úhel 90 stupňů, jednalo by se o čistě kapacitní vlastnosti zkoumaného systému. Naznačuje to tedy, že kapacita se během cyklování na kladné elektrodě spíše zvýšila.

Z provedeného experimentu s pulzní formací tedy vyplývá, že režim pulzní formace má velký vliv na stav článku po formaci samotné i na další provoz článku. Jako nejvhodnější se z uvedených režimu jevil článek formovaný pulzy o délce 4,5 sekundy s třísekundovým stáním.

Články vykazovaly různé hodnoty na rozhraní žebro/aktivní hmota a to nejen z hlediska reálné složky ale i imaginární složky impedance. Zde se naplno ukázaly možnosti rozdílové metody, neboť díky této metodě lze zřetelně odlišit, která část impedanční křivky náleží rozhraní žebro/aktivní hmota, a která rozraní aktivní hmota/elektrolyt.

9 ZÁVĚR

Tato práce se zabývá impedančním měřením na olověném akumulátoru.

Teoretická část práce se zabývá obecně impedančním měřením. Podrobně je rozebrána příbuzná metoda elektrochemické impedanční spektroskopie, jež umožňuje získat impedanční křivku zkoumaného systému v širokém frekvenčním spektru. Impedanční měření probíhá tak, že na zkoumaný systém je aplikován budící signál, který je dostatečně malý aby nezpůsoboval změnu zkoumaného systému, a je sledována odezva na tento signál. Budící signál tak musí být současně dostatečně velký, aby byla dostatečně velká i odezva.

Zkoumaným systémem v případě této práce byl olověný akumulátor. Velké úsilí tak bylo vynaloženo na zjištění vhodného režimu provozu měřicího zařízení včetně určení již zmíněné vhodné velikosti budícího signálu. Ten je totiž pro každý systém jiný a je třeba jej určit empiricky.

Výsledkem měření je impedanční křivka v komplexní rovině. Z této křivky je pak možno interpretovat s určitou přesností v jakém stavu se zkoumaný systém nachází a jaké procesy v něm probíhají. Aby takováto analýza byla vůbec možná, je třeba mít co nejpřesnější znalosti o zkoumaném systému. Interpretovat výsledky měření lze více způsoby. Nejjednodušší průběhy je možné interpretovat čistě rozborem tvaru křivky. Složitější průběhy pak mohou být interpretovány pomocí matematických rovnic nebo pomocí náhradních elektrických obvodů.

Pro interpretaci výsledků se v druhém případě používají elektrické prvky jako rezistor, kapacitor a induktor, či odvozené prvky jako Warburgova impedance nebo prvek s konstantní fází. Z těchto prvků je možno sestavit náhradní elektrický obvod, ve kterém jednotlivé elektrické prvky reprezentují části reálného systému.

Hlavním cílem této práce bylo vytvořit novou měřicí metodu, jež vychází z právě zmíněné elektrochemické impedanční spektroskopie a původní rozdílové metody vyvinuté dříve na našem pracovišti kolektivem autorů kolem Doc. Calábka. Nová metoda byla v praktické části využita jako doplňková metoda k vyhodnocování některých experimentů probíhajících na našem pracovišti.

Funkčnost a účelnost metody byla potvrzena sadou experimentů. Nové a nečekané výsledky odhalil experiment s pulzní formací olověných článků, kde se podařilo určit impedanční křivky rozhraní kolektor / aktivní hmota kladné elektrody, jež přinesly nové informace do velmi složitého a nestálého trojfází korozní vrstvy kolektor/aktivní hmota/elektrolyt. Tím, že byla použita nová metoda, bylo možno jasně odlišit impedanci rozhraní kolektor / aktivní hmota. Impedance tohoto rozhraní by jistě mohla být zaznamenána i pomocí standardní elektrochemické impedanční spektroskopie, v rámci kompletní impedanční křivky by však nebylo možné dokázat, že náleží právě tomuto rozhraní.

Nová metoda má však i své nedostatky. Podmínkou pro měření rozdílovou metodou je použití vlastních elektrod. Tyto elektrody musí využívat místo standardní nosné mřížky pro kladnou a zápornou aktivní hmotu vlastní systém paralelních nespojitých žeber, každé navíc s vlastním napěťovým a proudovým přívodem. Metoda tak není použitelná na průmyslově vyráběné akumulátory. Další problém vychází z relativně velkých rozměrů elektrod, jež obecně nejsou vhodné pro impedanční měření. Pro impedanční měření je naopak nejvhodnější použít elektrody co nejmenších rozměrů.

Nová metoda byla použita pro měření nenapastovaných elektrod s žebry z různých slitin. Původní rozdílová metoda měření nenapastovaných elektrod prakticky neumožňovala. V tomto experimentu se ukázalo, že největší rozdíl v impedanci zkoumaných mřížek z různých slitin vyplývá z různé míry jejich koroze během skladování. Původní předpoklad, že použití nenapastovaných elektrod urychlí vytvoření vysokoodporové vrstvy jež způsobuje efekt předčasné ztráty kapacity tzv PCL 1, se však nepotvrdil.

Mechanizmus vzniku této vrstvy je totiž složitější než se v době zadání tohoto úkolu předpokládalo – a popisuje jej Pavlov v knize[7]. Pokud je v blízkosti, žebra přítomen kyslík dochází k oxidaci slitiny za vzniku oxidu PbO_n, kde $1 < n < 2$. Ke vzniku PbO dochází vždy. Je to právě oxid olovnatý, který způsobuje PCL 1. Tento oxid se dále oxiduje za vzniku PbO_2, ten vykazuje mnohem menší odpor, a tak se PCL 1 překonává právě akcelerací oxidace vrstvy PbO. Ke zrychlení oxidace dochází, je-li do olověné kolektorové slitiny přidán cín nebo antimon. Je-li oxidace PbO na PbO_2rychlejší než nárůst vrstvy PbO, pak k PCL 1 nedojde.

Z hlediska experimentu s nenapastovanými žebry z různých slitin toto tedy znamená, že nejsou-li žebra kolektoru obalena aktivní hmotou, jsou při experimentech snadno přístupná kyslíku, který vzniká především při elektrolýze vody. Případná vrstva oxidu olovnatého je tak ihned dále oxidována na oxid olovičitý. A tím změřená impedance klesá. Sledovat tak z hodnot impedance rychlost koroze (ve smyslu ztenčování kolektoru tvořeného slitinou olova) není možné. Impedanční měření se zde však ukazuje jako zásadní z hlediska sledování velikosti vrstvy oxidu olovnatého, která je rozhodující z hlediska předčasné ztráty kapacity. Díky tomu můžeme rozhodnout, u které slitiny se nejdříve projeví efekt předčasné ztráty kapacity označovaný jako PCL 1.

Experiment s různými slitinami kolektoru ukázal, že největší reálnou složku impedance a tím nejhorší vlastnosti z hlediska PCL 1 vykazuje slitina Pb-Ca. Přídavkem cínu do této slitiny je možno tuto impedanci snížit a to více v případě slitiny Pb-Ca-Sn-2. Bohužel ani tato slitina nedosahuje z pohledu PCL 1 vlastností dříve používané slitiny Pb-Sn. Tato slitina se však již nepoužívá, neboť antimon způsoboval problémy na druhé tedy záporné elektrodě – tzv. antimonovou otravu záporné elektrody.

Další část této práce si kladla za cíl ukázat, zda je rozšířená rozdílová metoda použitelná k získání bližších informací o zkoumaném článku i při dalších experimentech. Bylo provedeno relativně velké množství měření na kladné i záporné elektrodě v různých stavech nabití, s různými příměsemi v záporné aktivní hmotě, velká část praktické části pak byla věnována vyhodnocení pulzního nabíjení a pulzní formace pomocí impedančního měření.

Z těchto experimentů vyplývá, že rozšířená rozdílová metoda je funkční a použitelná jako doplňující měřicí metoda pro všechny tyto experimenty. Bohužel ve všech případech měření pro zápornou elektrodu tato metoda nepřináší žádné další informace ve srovnání s původní rozdílovou metodou, neboť výsledkem impedančního měření záporné elektrody byl vždy pouze bod ležící v komplexní rovině na reálné ose. Naopak v případě kladné elektrody a zejména pak v případě rozhraní kolektor / kladná aktivní hmota se ukázala užitečnost této metody.

V experimentu s různými režimy pulzní formace pak byly změřeny hodnoty impedance pro zmíněné rozhraní kolektor / kladná aktivní hmota. Výsledky pro jednotlivé formační režimy vykazovaly zjevné rozdíly nejen z hlediska reálné složky impedance ale i imaginární složky – v případě dvou článků toto rozhraní vykazovalo půlkruh v impedanční rovině, překvapivé však bylo zjištění, že výsledky měření dalších dvou článků se

projevovaly pouze jako bod v komplexní impedanční rovině ležící na reálné ose. Zjištěné rozdíly zjevně souvisí s velikostí vytvořené vrstvy oxidu olovnatého a oxidu olovičitého na kolektoru kladné elektrody.

Posledním cílem této práce pak bylo uvést další možné použití představené metody v budoucnosti a navrhnout opatření k překonání případných omezení dané metody. Nová metoda je nezpochybnitelně přínosná ve všech experimentech zaměřených na změny rozhraní kolektor / aktivní hmota probíhající na kladné elektrodě, protože zde přináší mnohem více informací ve srovnání s původní stejnosměrnou rozdílovou metodou, jež se v případě záporné elektrody jeví jako dostatečná. Ke sledování vlastností aktivních hmot se pak zdá dostatečná standardní metoda EIS.

Metoda by tedy do budoucna mohla být použita ke zkoumání dalších slitin olova, z nichž by eventuelně mohla být vytvořena kladná kolektorová mřížka. Tento výzkum má smysl neboť v současnosti používaná mřížka je určitým kompromisem mezi rychlostí koroze kolektoru a jevem označovaným jako PCL 1. A pravděpodobně ve světě momentálně neexistuje vhodnější metoda k řešení tohoto problému. Metoda by mohla být použita i ke zkoumání vlivu příměsí v kladné aktivní hmotě, jež by mohly být do kladné aktivní hmoty přidány, aby zvětšily soudržnost této hmoty. Takový výzkum by však měl smysl pouze u příměsí, které by svou povahou mohly mít vliv na rozhraní kolektor / kladná aktivní hmota a zejména pak na rychlost oxidace, ke které tam dochází.

Též experiment s pulzní formací ukazuje, že různé režimy formace se mohou projevit rozdílnou impedancí rozhraní kolektor / kladná aktivní hmota. Pomocí této metody by tedy mělo být možné získat cenný soubor dat, který by mohl posloužit k odhalení souvislostí mezi různými režimy formace, či pulzního nabíjení a stavem kladné elektrody. Tento vliv by bylo vhodné vyhodnocovat, jak po samotné formaci, tak při dalším používání článku. Experiment s pulzní formací v této práci totiž napovídá, že nevhodné vlastnosti rozhraní kolektor/kladná aktivní hmota vzniklé určitým režimem formace se mohou projevit dřívějším selháním experimentálního článku, byť po formaci projevoval velkou ampérhodinovou kapacitu.

Co se týče omezení, jež se během používání metody objevila, pak hlavní problém spatřuji v přílišné velikosti experimentálních elektrod používaných na našem pracovišti z hlediska impedančního měření. Velké elektrody se totiž projevují velmi velkými hodnotami kapacit. To vede k tomu, že i když měření probíhá do relativně nízkých frekvencí, není možné získat tak kompletní impedanční křivku, jako by tomu bylo v případě elektrody menší. Jako opatření se zde nabízí pouze kompletní redesign experimentálního článku a zejména pak použitých elektrod. Nejvhodnější by nejspíš bylo použít elektrody sestávající se pouze ze čtyř žeber kolektoru potřebných pro rozdílovou metodu a zaměřit se na co nejvýraznější zmenšení plochy a tloušťky experimentální elektrody.

10 LITERATURA

1. *Kovohutě Příbram.* [Online] [Citace: 25. 2 2010.] http://www.kovopb.cz/userdata/videos/1/prezentace-kopb-cz.pdf.
2. **Kreusch, M.A., a další.** *Technological improvements in.* 2007. Resources, Conservation and Recycling 52.
3. Environment Recycling VARTA. [Online] [Citace: 22. 1 2012.] www.varta-automotive.cz/cs-cz/environment/recycling.
4. **Calábek, M., a další.** *Resistance changes and premature capacity loss in lead battery plates.* 1996.
5. **Kurzweil, P.** *Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery.* 195. 2010. Journal of Power Sources.
6. **Kozumplík, J.** *Akumulátory vozidel.* Praha : Nakladatelství dopravy a spojů, 1977.
7. **Pavlov, D.** *Lead-Acid Batteries: Science and Technology A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and its Influence on the Product.* Amsterdam : Elsevier, 2011.
8. **Bullock, K.** *Lead/acid batteries.* 1994. Journal of Power Sources 51.
9. **Reutschi, P.** *Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries.* 2004. Journal of Power Sources. 0378-7753.
10. **Catherino, H. a Feres, F.F.** *Sulfation in lead–acid batteries.* 2000. Journal of Power Sources 85.
11. **Takehara, Z.** *Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery.* 2000. Journal of Power Sources 85.
12. **Hollenkamp, A.F.** *When is capacity loss in lead/acid batteries "premature"?* 1996. Journal of Power Sources 59.
13. **Moseley, P.T.** *ALABC 2000 - the way ahead.* 2001. Journal of Power Sources 95.
14. **Moseley, P.T. a Prengaman, R.D.** *In pursuit of high specific energy, high specific power valve-regulated lead-acid batteries.* 2002. Journal of Power Sources 107.
15. **Calábek, M., a další.** *A fundamental study of the effects of compression on the performance of lead accumulator plates.* 2001. Journal of Power Sources 95.
16. **Shiomi, M., a další.** *Study of PCL mechanism Influence of grid/PAM state on PCL.* 2003. Journal of Power Sources 113.
17. **Sawai, K., a další.** *New approach to prevent premature capacity loss of lead-acid battery in cycle use.* 2008. Journal of Power Sources 179.
18. **Petersson, I., Ahlberg, E. a Berghult, B.** *Parameters influencing the ratio between electrochemically formed α- and β-PbO2.* 1998. Journal of Power Sources 76.
19. **Diniz, F.B., Borges, L.E.P. a Neto, B.B.** *A comparative study of pulsed current formation for positive plates of automotive lead acid batteries.* 2002. Journal of Power Sources 109.
20. **Cogger, N.D. a Evans, N.J.** *An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement: Technical Report No. 6.* [Online] 1999. http://www.solartron.com.
21. **Cooper, A. a Moseley, P.T.** *Progress in overcoming the failure modes peculiar to VRLA batteries.* 2003. Journal of Power Sources 113.
22. **Calábek, M., a další.** *Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes.* 2006. Journal of Power Sources 158.
23. **Soria, M.L., a další.** *Advanced valve-regulated lead-acid batteries for hybrid vehicle applications.* 2007. Journal of Power Sources 168.
24. **Fernández, M., a další.** *The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications.* 2010. Journal of Power Sources 195.
25. **Linden, D. a Reddy, T.B.** *Handbook of batteries.* 2002. ISBN 0-07-135978-8.

26. **Weighall, M. a Nelson, B.** *A Guide to VRLA Battery Formation.* 2001.
27. **Li, J., a další.** *The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries.* 2001. Journal of Power Sources 102.
28. **Zhang, J., a další.** *The effects of pulse charging on inner pressure and cycling characteristics of sealed Ni/MH batteries.* 2004. Journal of Power Sources 136.
29. **James, M., a další.** *Application of pulse charging techniques to submarine lead-acid batteries.* 2006. Journal of Power Sources 162.
30. **Lam, L.T., a další.** *Pulsed-current charging of lead/acid batteries - a possible means for overcoming premature capacity loss?* 1995. Journal of Power Sources 53.
31. **Kim, S.C. a Hong, W.H.** *Fast-charging of a lead–acid cell: effect of rest period and depolarization pulse.* 2000. stránky 93–101. Journal of Power Sources 89.
32. **Kirchev, A., a další.** *Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications Part I. Factors influencing the mechanism of the pulse charge of the positive plate.* 2008. Journal of Power Sources 177.
33. **Kiessling, R.** Lead Acid Battery Formation Techniques. [Online] 30. 9 2012. www.digatron.com/fileadmin/pdf/lead_acid.pdf.
34. **Boden, D.P. a Loosemore, D.** *A technology for production of a "Cureless" paste containing a high concentration of tetrabasic lead sulfate and a low concentration of free lead.* Journal of Power Sources 168 (2007) 90–94.
35. **Weighall, M.J.** *Techniques for jar formation of valve-regulated lead–acid batteries.* 2003. Journal of Power Sources 116.
36. **Department of Chemistry, University of California, Irvine.** Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer. *The Corn Group Unicorn Web Site.* [Online] [Citace:] http://unicorn.ps.uci.edu/243/papers/ECimp1.pdf.
37. **Orazem, M.** *Basic Impedance Spectroscopy.* 2009. [Prezentace] Vídeň, 188 s.
38. **Gabrielli, C.** Identification of Electrochemical Processes By Frequency Response Analysis: Technical Report Number 004. *http://www.solartron.com.* [Online] 1998.
39. **Orazem, M.E. a Tribollet, B.** *Electrochemical impedance spectroscopy.* místo neznámé : John Wiley & Sons, Inc., 2008. str. 523. ISBN 04-700-4140-4.
40. **Macdonald, D.D.** *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy.* 2006. Electrochimica Acta 51.
41. **Jossen, A.** *Fundamentals of battery dynamics.* 2006. Journal of Power Sources 154.
42. **Abraham, P.** *Summary of EIS Research of Lead-Acid Batteries.* 2010. EEICT 2010.
43. **Szabó, J.** *Automatizované pracoviště pro měření impedančních vlastností elektrodových materiálů pro olověné akumulátory.* Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 33 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Abraham.
44. VSP installation and configuration manual. 64 s. Manuál dodávaný s přístrojem.
45. **Keezer, R.C, Bowman, D.L. a Becker, J.H.** *Electrical and Optical Properties of Lead Oxide Single Crystals.* 1968. Journal of Applied Physics 39.
46. **Pohl, J.P. a Schendler, W.** *The electronic conductivity of compact lead dioxide samples with various stoichiometric compositions.* 1981. Journal of Power Sources 6.
47. **Bača, P. a Abraham, P.** *Measurement of the corrosive layer resistance of lead alloys using method derived from electrochemical impedance spectroscopy.* Brno : GEPARD INTERNATIONAL, s.r.o., 2009. stránky 96-99. 10th Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. 978-80-214-3943-6.
48. **Abraham, P. a Bača, P.** *Measurement of the positive and negative electrode of lead-acid accumulator using electrochemical impedance spectroscopy on experimental elctrode with system of noncontinuous parallel ribs.* Brno : GEPARD INTERNATIONAL, s.r.o.,

2009. stránky 91-95. 10th Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. 978-80-214-3943-6.
49. **Abraham, P.** *Studium PSOC režimu ve VRLA článcích olověného akumulátoru.* Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2007. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Petr Bača Ph.D..
50. **Abraham, P., Neoral, J. a Bača, P.** *Impedance properties of electrodes with different additives in lead-acid accumulator.* Brno : GEPARD INTERNATIONAL, s.r.o., 2010. stránky 204-207. 11th Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. 978-80-214-3943-6.
51. **Vaculík, S., Abraham, P. a Bača, P.** *Influence of various amounts of titanium dioxide innegative electrode to impedance properties of lead-acid accumulator.* 2012. stránky 29-33. 13th Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. 978-80-214-4610-6.
52. **Abraham, P., Vaculík, S. a Bača, P.** *Active mass and collector resistivity and impedance changes of pulse charged lead-acid accumulator.* Brno : Brno University of Technology, 2012. stránky 188-193. 13th Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. 978-80-214-4610-6.

11 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

3BS – tribazický

4BS – tetrabazický

ALABC – Organizace podporující výzkum olověných akumulátorů (Advanced Lead-Acid Battery Consortium)

CPE – prvek s konstantní fází (Constant Phase Element)

EIS – elektrochemická impedanční spektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

FRA – frekvenční analyzér (Frequency Response Analyser)

HEV – hybridní elektrické vozidlo (Hybrid Electric vehicle)

HRPSoC – částečný stav nabití s velkými proudy (High rate PSoC)

PCL – efekt předčasné ztráty kapacity (Premature Capacity Loss)

PSoC – částečný stav nabití (Partial State of Charge)

RAPS – autonomní energetický systém (Remote Area Power System)

SEM – rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscopy)

VRLA – Ventilem řízené olověné akumulátory (Valve Regulated Lead-Acid Battery)

XRD – rentgenová difrakční analýza (X-ray diffraction)