



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

ZLEPŠOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

IMPROVING OF USE PROPERTIES OF LEAD-ACID ACCUMULATOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAROSLAV SZABÓ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PAVEL ABRAHAM

BRNO 2011



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Jaroslav Szabó

ID: 102407

Ročník: 2

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s historií a konstrukcemi olověných akumulátorů. Seznamte se s měřicími metodami složek vnitřního odporu experimentálních elektrod. Seznamte se s měřením pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. Vytvořte elektrody, sestavte experimentální článek a podrobně ho cyklování. Proveďte měření pomocí stejnosměrné metody a EIS. Získané výsledky vyhodnoťte a interpretejte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 26.5.2011

Vedoucí práce: Ing. Pavel Abraham

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Zlepšování užitných vlastností olověného akumulátoru

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma Impedanční měření na olověném akumulátoru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 26. května 2011

.....

Jaroslav Szabó

PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Abrahamovi za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů. Dále děkuji doc. Ing. Petru Bačovi PhD. za poskytnuté odborné rady a pomoci při řešení a vypracování semestrální práce a Ing. Petru Dvořákovi za poskytnutí měřicího pracoviště a pomoc během měření.

V neposlední řadě děkuji mé rodině a přátelům, kteří mě po dobu studia podporovali.

V Brně dne 26. května 2011

.....

Jaroslav Szabó

Zlepšování užitných vlastností olověného akumulátoru

ABSTRAKT:

Olověné akumulátory jsou nejstarším a nejpoužívanějším typem sekundárních článků. Stále se vyskytují problémy, které je důležité řešit. Koroze mřížky v kyselině sírové je jedním z problémů, které zkracují životnost olověného akumulátoru. První část semestrální práce se zabývá teoretickým obecným popisem olověných akumulátorů. Následně je popsáno pracoviště a metody měření. Závěrečná část práce se zabývá měřením na experimentálním článku.

ABSTRACT:

Lead-acid accumulators are the oldest and most common type of secondary cells. There are still some problems to solve. Grid corrosion in sulphuric acid is one of them, which reduced lifetime of lead-acid accumulators. The first part of work is focusing on a general theoretic description of lead – acid accumulators. Following is a description of the workstation and method of measuring. The final part of the text is measuring on an experimental cell.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), olověné akumulátory, elektrochemický článek, předčasná ztráta kapacity

KLÍČOVÁ SLOVA - ANGLICKY:

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), lead-acid accumulators, electrochemical cell, premature capacity loss

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE MÉ PRÁCE:

SZABÓ, J. *Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 57s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Abraham.

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Obsah

ABSTRAKT:	4
ABSTRACT:	4
KLÍČOVÁ SLOVA:	4
KLÍČOVÁ SLOVA - ANGLICKY:	4
Bibliografická citace mé práce:	5
Úvod.....	8
1 Historie.....	10
2 Elektrochemické Zdroje	11
2.1 Primární galvanické články:	11
2.2 Sekundární galvanické články.....	12
2.3 Palivové články.....	12
3 Olověný akumulátor.....	13
3.1 Konstrukce akumulátoru	13
3.2 Reakce probíhající na elektrodách:.....	14
4 Historie elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS)	18
5 Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	19
5.1 Rozbor dat v impedanční spektroskopii	20
5.2 Prvky náhradních obvodových modelů.....	21
5.2.1 Impedance Z	21
5.2.2 Kapacitní REAKTANCE X_C	21
5.2.3 Induktance X_L	22
5.2.4 Warburgova impedance Z_W	22
5.2.5 Prvek s konstantní fází CPE.....	22
5.3 EIS Modely náhradních obvodů.....	23
5.3.1 Impedanční charakter.....	23
5.3.2 Warburgova Impedance Z_W	24
5.3.3 Jednoduchý RC model	24
5.3.4 RC Model s kapacitancí dvojvrstvy.....	25
5.3.5 Prvek s konstantní fází CPE.....	25
5.3.6 Smíšený model.....	26
5.3.7 Model s dvojitou časovou konstantou.....	26
6 Měřicí pracoviště.....	28
6.1 Potenciostat	28
6.2 Galvanostat.....	30
6.3 Experimentální Elektroda	31

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

7	Měření	33
7.1	stejnoseměrná (Rozdílová) metoda.....	33
7.2	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	37
8	Experimentální část	40
8.1	Měření na kladné experimentální elektrodě č. 809.....	41
8.2	Změny vlastností článku způsobené přebíjením.....	46
8.3	Měření na záporné experimentální elektrodě č. 3	48
8.4	Reprodukovatelnost měření:.....	51
8.4.1	Potenciostatický režim.....	51
8.4.2	Galvanostatický režim	52
9	Závěr.....	54
10	Použitá literatura.....	56

ÚVOD

Žijeme v době, kdy používání nejrůznějších elektronických spotřebičů a produktů je na běžném denním pořádku a úplnou samozřejmostí. Většinu těchto produktů lze také napájet bateriemi a akumulátory. Jedná se zejména o radiopřijímače, walkmany, discmany, minidisky, dálkové ovladače, fotoaparáty a digitální fotoaparáty, notebooky, databanky, svítilny, hračky, atd ...

Zdrojů elektrického napětí je mnoho druhů. Historicky nejstarším používaným zdrojem je primární (galvanický) článek.

Teprve rozvoj přírodních věd počátkem minulého století vedl k praktické realizaci elektrochemických zdrojů s různými systémy elektrod. U elektrochemických článků se k vytvoření napětí využívá chemické reakce příslušných látek. První galvanický článek, o kterém je zachována dokumentace je Voltův článek, který dosahoval napětí 0,9 V. Další zdokonalení přinesl Léclanchéův článek, který obsahoval zápornou zinkovou elektrodu a kladnou uhlíkovou. Napětí článku dosahovalo 1,45 V. Tento článek se považuje za předchůdce dnešních velmi běžných zinkouhlíkových článků, se kterými se setkáváme v podobě standardních akumulátorů.

I v třetím tisíciletí dochází neustále k novým objevům v oblasti chemických zdrojů elektrické energie, na trh jsou dodávány baterie založené na nových elektrochemických systémech nebo jsou výrazně zlepšovány technické parametry stávajících baterií. Zásadním trendem je výroba speciálních řad zdrojů určených pouze pro určité aplikace, např. baterie pro foto, pro medicínské použití, baterie pro vysoké teploty, baterie pro extrémní proudové zátěže, baterie pro vojenskou a kosmickou techniku, baterie pro záložní zdroje a mnoho dalších. Výzkum v oblasti olověných akumulátorů stále pokračuje a jeho důležitost díky poptávce zdrojů elektrické energie a nárokům na ekologii a možnosti recyklace stále roste.

Na pracovišti elektrochemických zdrojů na VUT v Brně probíhá výzkum na experimentálních elektrochemických článcích s nespojitým systémem žebířů. Pro měření se využívá automatizovaná ústředna se stejnosměrnou metodou, která proměřuje kontaktní odpory R_k korozivní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpory aktivní hmoty R_m . Pro další výzkum byla metoda rozšířena za pomoci potenciostatu od firmy Biologic a elektrochemické impedanční spektroskopie.

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Metoda je založena na použití periodického budicího signálu s malou amplitudou, která zabezpečuje minimální koncentrační změny u povrchu elektrody spojené s měřením. Elektrochemický článek na základě měření je následně definován náhradním obvodem pro další vyhodnocování a zpracování dat.

Cílem práce je sestavit experimentální články a provést charakterizaci článku pomocí náhradního obvodu metodou elektrochemické impedanční spektroskopie, stanovit hodnoty jednotlivých prvků. Měření slouží pro objasnění dějů probíhajících na žebrech experimentálních elektrod. Experimenty budou mít další využití pro výrobu olověných akumulátorů, s delší životností a kapacitou. Elektroodový systém lze popsat početným množstvím náhradních obvodů, které odpovídají aktuálnímu stavu. Pro správnost vyhodnocování měření a eliminaci chyb se musí vybírat nejvhodnější typ obvodu, který by měl odpovídat aktuálnímu a příštému stavu obvodu. Při nesprávném výběru náhradního obvodu dochází k vyhodnocovacím chybám, které se objeví pouze při změně obvodových parametrů. Volba správného obvodu vyžaduje dlouhodobé pozorování a praxi při výběru obvodu.

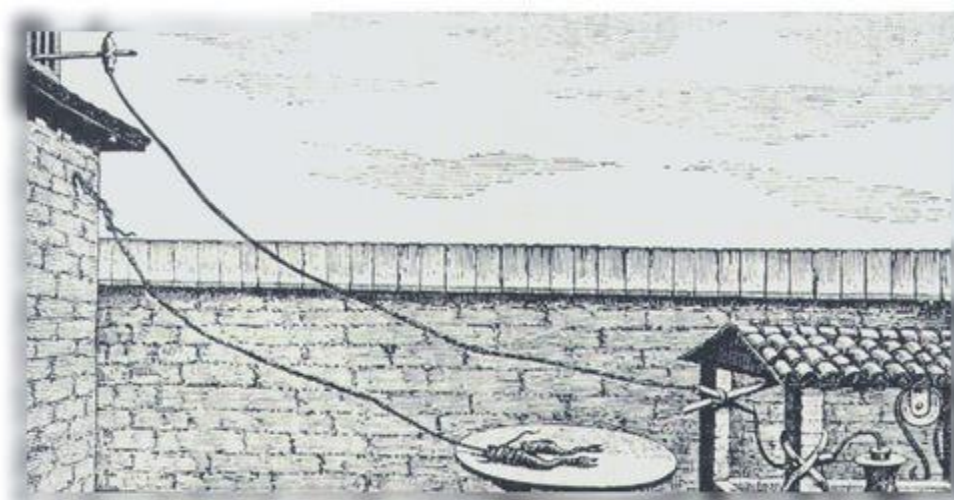
1 HISTORIE

Vývoj elektrochemických článků a první pokusy začali již v 18. století, kdy se objevitelé pokoušeli najít přenosný, použitelný zdroj energie. Těžkopádné elektrizační stroje ani leydenské lahve se jím stát nemohly - jejich energetický obsah byl totiž nepatrný.

První pokusy provedl italský lékař a přírodovědec Luigi Galvani. Během experimentů prováděných na Boloňské univerzitě v roce 1791 objevil, že preparované žabí svaly se smršťují při kontaktu s různými kovy. Galvani se mylně domníval, že jde o projevy jakési živočišné elektřiny. Fyzikální podstatu tohoto jevu správně objasnil Alessandro Volta, který v roce 1800 vyrobil baterii schopnou kontinuálně dodávat elektrický proud, tzv. Voltův sloup. Po Galvanim a Voltovi následovaly další badavé hlavy, které se snažily zdokonalovat elektrochemický postup.

Ať už to byl Francouz Laclanché, který odstranil původní těžkopádnost a vysokou cenu galvanických článků při zlepšení elektrických parametrů. Němec Gessner byl tvůrce prvního suchého článku, který byl přenosný, fungující v každé poloze a to tak, že elektrolyt zahustil v kašovitou hmotu. Do Čech přišly první suché články kolem roku 1898 z Vídně.

V té době začal vznikat nový průmyslový obor – elektrochemie. V roce 1919 byla ve Slaném založena "Továrna na elektrické články a baterie, Pála a spol." Malá továrna se postupně rozrostla na uznávaného výrobce elektrochemických zdrojů proudu. Po roce 1948 se společnost BATERIA stala významným evropským producentem baterií a dalších speciálních zdrojů proudu. [1]



Obr. 1: Galvaniho pokusy se žabími nožkami

2 ELEKROCHEMICKÉ ZDROJE

Elektrochemický článek nazývaný také elektrochemický zdroj elektrického proudu, v němž se oxidačně redukčními reakcemi mění energie chemická v elektrickou. Je tvořen elektrolytickým spojením dvou různých polo-článků, tj. soustav složených z kovové elektrody ponořené do elektrolytu (například roztoku vlastní soli).

Elektrochemické články se dělí na primární a sekundární a společně patří mezi elektrochemické zdroje el. proudu.

2.1 PRIMÁRNÍ GALVANICKÉ ČLÁNKY:

Primární (nenabíjecí) články jsou chemické zdroje elektrické energie, které mají schopnost přeměnit energii za procesu vybíjení článku — proces, při kterém článek dodává za specifických podmínek elektrickou energii vytvořenou v článku do vnějšího elektrického obvodu vybíjení chemickou energii na energii elektrickou. Hlavními funkčními částmi primárních článků jsou kladná elektroda (část článku obsahující aktivní materiál, na níž dochází během vybíjení k redukční reakci) a záporná elektroda (část článku obsahující aktivní materiál, na níž dochází během vybíjení k oxidační reakci). Systém je tvořený elektrolytem — kapalinou nebo tuhou látkou obsahující pohyblivé ionty, které ji činí iontově vodivou. Elektrodami a separátorem (elektrod) — konstrukční část článku vyrobená z materiálu propustného pro ionty, který uvnitř článku zabraňuje elektrickému kontaktu mezi elektrodami opačné polarity. Separátor současně umožňuje kontakt elektrod s elektrolytem a obalem (nádobou).

Hlavním znakem primárních článků je velmi omezená možnost jejich opětovného nabíjení; jsou určeny pro jednorázové použití a vybitím se prakticky znehodnotí. Příčina spočívá ve vlastnostech probíhajících oxidačně redukčních reakcí, které jsou téměř nevratné a v některých případech dokonce nemožné. Pokus o jejich opětovné nabíjení může být navíc doprovázen vývinem plynů uvnitř článků (plynování), explozí nebo případně prosakováním elektrolytu.

Primární články se obvykle dělí na suché články, články na bázi lithia a články tepelné.

Kvalitativní parametry článků:

- Získatelná energie
- Skladovatelnost
- Vnitřní odpor

Zlepšování užitných vlastností olověného akumulátoru

Získatelná energie (Kapacita): Je energie, kterou lze efektivně využít, závisí na konstrukci, aktivní ploše elektrod, čistotě materiálu a způsobu vybíjení (konstantní nebo přerušované), velikosti proudu, provozní teplotě.

Skladovatelnost článku: Hlavní předností těchto článků je jejich velmi dlouhá, prakticky neomezená skladovatelnost. Díky neaktivnímu elektrolytu v suchých člancích nemohou v nich probíhat chemické reakce, které v běžných bateriích dodávaných v aktivním stavu způsobují pozvolnou korozi elektrod a tím znehodnocování zdrojů během skladování. Po doplnění vhodného roztoku se elektrolyt stává aktivním a začínají probíhat chemické reakce.

Vnitřní odpor: vnitřní odpor článku je odpor ovlivňující velikost napětí článku v závislosti na odebíraném proudu. Tento odpor je neoddělitelnou součástí článků a má přímý vliv na vlastnosti samotného článku, tak i navazujících obvodů.

2.2 SEKUNDÁRNÍ GALVANICKÉ ČLÁNKY

Sekundární (nabíjecí) článek - získává elektrickou energii z chemických reakcí, které probíhají opakovaně, (lze je opakovaně nabíjet a vybíjet). Sekundární nabíjecí články jsou obecně nazývány akumulátory. Proto je lze používat vícekrát.

Akumulátory elektrické energie nebo také sekundární elektrochemické zdroje jsou zařízení, které mají za úkol nahromadit přiváděnou elektrickou energii stejnosměrného elektrického proudu a opět ji v případě potřeby zčásti vrátit. Základním parametrem akumulátoru je jeho kapacita. Jmenovité napětí sekundárních článků je obecně 1,2V.

Nejpoužívanější akumulátory: olověné, nikloželezové, niklokadmiové, stříbrokadmiové, stříbrozinkové

2.3 PALIVOVÉ ČLÁNKY

Palivový článek je galvanický článek, který vyrábí elektřinu z energie uvolňované při chemické reakci. K tomu slouží palivo (na anodové straně) a oxidant (na katodové straně). Palivo a oxidant za přítomnosti elektrolytu reagují. Nejčastěji se jako palivo využívá vodík a jako oxidant kyslík. Malé palivové články, se používají například v přenosných počítačích nebo jiných elektronických přenosných zařízeních.

Palivové články slouží k přímé přeměně chemické energie na stejnosměrný elektrický proud a spolu s ním se dále využívá i při reakci vzniklá tepelná energie. Při chemické reakci vstupních látek se chemická energie přeměňuje na elektrickou energii. Palivové články pracují na rozdíl od galvanických článků v kontinuálním režimu díky plynulé dodávce paliva k anodě a okysličovadla ke katodě. Základním typem je vodíko-kyslíkový palivový článek, jehož podstatou je slučování vodíku a kyslíku za přítomnosti katalyzátoru (např. hydroxid draselný) za vzniku elektrické a tepelné energie, kde odpadem je čistá vodní pára.

3 OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR

Olověný akumulátor je obnovitelný elektrochemický zdroj elektrické energie, u něhož nositelem elektrických vlastností jsou kladné a záporné desky. Tyto desky jsou tvořeny základní mřížkou, odlitou z čistého olova s malým množstvím příměsí antimonu nebo jiného prvku, která je vyplněna vetřenou směsí základních surovin (olověného prachu, suříku, kyseliny sírové atd.). Tyto základní suroviny se elektrochemickou cestou přemění na vlastní činné hmoty, tj. oxid olovičitý (PbO_2) na kladné desce a čisté houbovitě olovo (Pb) na desce záporné. Takto upravené desky jsou potom schopny přijímat a vydávat elektrický proud.

3.1 KONSTRUKCE AKUMULÁTORU

Článek akumulátoru je tvořen sadou do sebe zasunutých a pravidelně se střídajících kladných a záporných desek izolovaných od sebe vložkami - separátory z mikroporézních materiálů. Olověný akumulátor (akumulátorová baterie) je složen z určitého počtu jednotlivých článků. Počet těchto článků je závislý na požadovaném svorkovém napětí akumulátorové baterie (cca 2V/článek). Jednotlivé články jsou uloženy v článkových komorách nádoby baterie, kde svými dolními okraji dosedají na zvýšená žebra, mezi kterými je odkalovací prostor na usazování opotřeбенé činné hmoty z desek.

Kladná elektroda: Aktivní materiál kladných desek je jemnozrnný nebo pórovitý. Hlavní komponentou je oxid olovičitý (PbO_2). V nabitém stavu jsou desky hnědé.

Záporná elektroda: Hlavní komponentou je houbovitě olovo (Pb) s expandéry (materiály bránící ztrátě pórovitosti aktivního materiálu). V nabitém stavu jsou desky světle šedé.

Separátor: Separátor zabraňuje kontaktu mezi kladnými a zápornými deskami. Separátory jsou různého typu a kvality. Dříve byly vyrobeny z celulózy a dalších organických materiálů, v dnešní době se k jejich výrobě používá plastů, nebo skelných vláken. Obvykle

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

mají žebra, které zajišťují lepší cirkulaci elektrolytu v člancích. Separátor by měl být pórovitý, aby kladl co nejmenší odpor průchodu iontů. Separátor tvoří obal kolem desky. [2]



Obr. 2: a) Mřížka b) Kladná deska (vyplněna aktivní hmotou) c) Kladná deska (v obálkovém separátoru)

Elektrolyt: Elektrolytem pro olověné akumulátory je vodný roztok kyseliny sírové vyhovující svojí čistotou. Pro prvotní plnění akumulátorů je možno použít kyselinu sírovou v požadované hustotě (dodávanou), nebo kyselinu sírovou o vyšší koncentraci a ředit ji na požadovanou hustotu destilovanou vodou. Vodivost roztoku způsobují kladné a záporné ionty (kationy a anionty) v kyselině. Elektrické pole, které vznikne v elektrolytu mezi anodou a katodou, působí na ionty elektrostatickými silami a vyvolává jejich uspořádaný pohyb. Na elektrodách odevzdávají ionty svůj náboj a mění se v elektricky neutrální atomy nebo molekuly, které se vylučují na povrchu elektrod nebo chemicky reagují s materiálem elektrody nebo elektrolytem. [2]

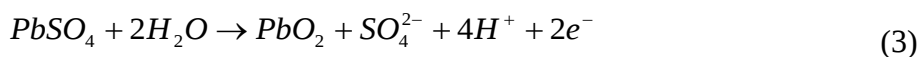
Větší než normou povolené množství nečistot v kyselině sírové může velmi nepříznivě ovlivnit výkon a životnost akumulátoru.

3.2 REAKCE PROBÍHAJÍCÍ NA ELEKTRODÁCH:

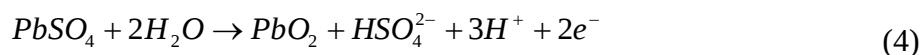
Na záporné elektrodě probíhají nabíjecí reakce:



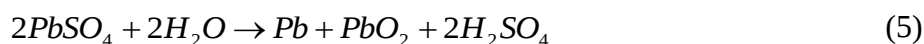
Na kladné elektrodě probíhají nabíjecí reakce:



Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru



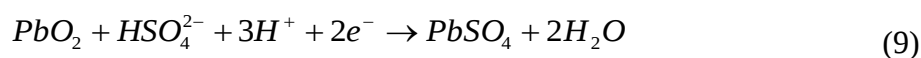
Celková nabíjecí reakce akumulátoru je:



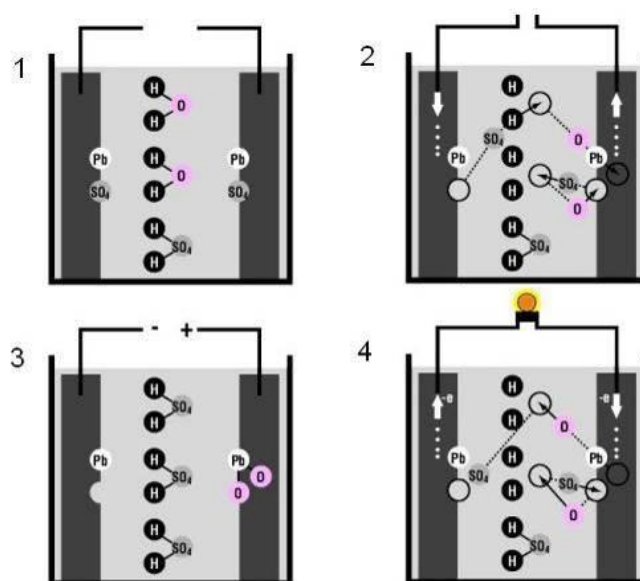
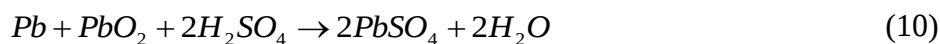
Na záporné elektrodě probíhají vybíjecí reakce:



Na kladné elektrodě probíhají vybíjecí reakce:



Celková vybíjecí reakce akumulátoru je:



Obr. 3: Schéma principu činnosti olověného akumulátoru

Základní pojmy:

Vybíjení akumulátoru: z H₂SO₄ a Pb vzniká síran olovnatý PbSO₄ a voda. PbSO₄ se usazuje na deskách. Napětí při vybíjení se udržuje dlouho na 2 V na článek, dolní mez vybíjení je 1,75 V na článek. Hustota elektrolytu klesá na 1,1 g/cm³. V tomto okamžiku je nutné akumulátor znovu nabít (okamžitě).

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Samovybíjení - samovolná tvorba PbSO_4 -> Když chceme akumulátor na delší dobu odstavit, musíme jej připojit na nabíječku a asi jednou měsíčně úplně nabít.

Nabíjení akumulátoru: Chemické procesy probíhají opačným směrem než u vybíjení. Kladný pól zdroje připojujeme na plus pól baterie. Princip: Působením sil elektrického pole se rozkládají molekuly vody a síranu olovnatého a vznikají molekuly H_2SO_4 . Zvyšuje se měrná hustota elektrolytu do té doby než se všechno PbSO_4 z reaguje na Pb a síran HSO_4^- .

Životnost: Autobaterie - 4 až 6 roků (životnost asi 350 cyklů). Ale například speciální záložní akumulátory v elektrárnách vydrží až 10-15 let (životnost až 1000 cyklů je dosažena speciální konstrukcí). Dobu "života" lze zvýšit pečlivou údržbou a vhodným provozem (Např. při delším odstavení připojit baterii na tzv. udržovací proud).

Kapacita akumulátoru: Závisí na velikosti ploch elektrod. Mřížka z tvrdého olova Pb se zalije pastou, následuje tzv. formování (několik cyklů nabití a vybití akumulátoru před uvedením do provozu).

Závislost kapacity na teplotě: Při nízkých teplotách klesá kapacita (značně). Např. plně nabitý akumulátor má při teplotě -20°C kapacitu využitelnou jen na 25%.

Jmenovitá kapacita = Je energie, kterou lze efektivně využít, závisí na konstrukci, aktivní ploše elektrod, čistotě materiálu a způsobu vybíjení (konstantní nebo přerušované), velikosti proudu, provozní teplotě.

Jmenovité napětí = napětí na jednom článku při zatížení středním vybíjecím proudem. Bývá 1 až 2 V. Spojením více článků vzniká akumulátor.

Vnitřní odpor = Vnitřní odpor článku je odpor ovlivňující velikost napětí článku v závislosti na odebíraném proudu. Tento odpor je neoddělitelnou součástí článků a má přímý vliv na vlastnosti samotného článku, tak i navazujících obvodů.

Doba života akumulátoru je dána počtem úplných cyklů nabití a vybití, který elektrody vydrží.

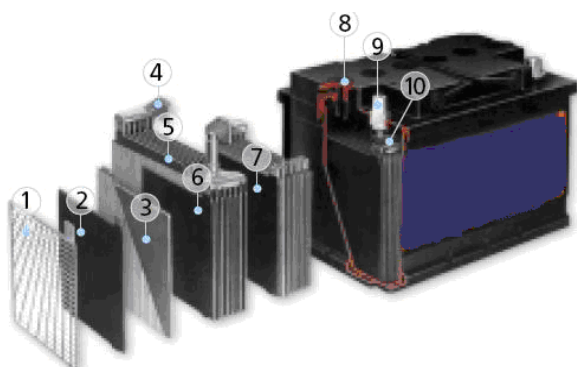
Další provozní elektrické hodnoty akumulátorů: vybíjecí a nabíjecí proud, doba nabíjení, vybíjecí napětí

Pro jednotlivé druhy článků jsou stanoveny tyto hodnoty příslušnou normou a technickými podmínkami výrobce.

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Závady olověných akumulátorů a jejich příčiny

- **Sulfatace** - Projev: bílé zbarvení elektrod (krystalizace PbSO_4), malý výkon baterie, zvýšené plynování při nabíjení
- **Nabíjení velkým proudem** - Projev: vysoká teplota elektrolytu, poškození separátorů, velké opotřebení kladné elektrody
- **Přebíjení** - podobné jako předchozí nabíjení velkým proudem
- **Nedostatečné nabíjení** - není rozpuštěn všechen síran olovnatý PbSO_4 - hrozí sulfatace
- **Nadměrné nabití** - Projev: rychlá sulfatace, deformace desek
- **Doplňování elektrolytu kyselinou H_2SO_4** - Nemělo by se to dělat a když už, tak určitě při nabité baterii - může probíhat sulfatace vlivem nadměrné koncentrace kyseliny
- **Doplňování elektrolytu obyčejnou vodou** - vnesení nečistot => ztráta kapacity
- **Nízká hladina elektrolytu** - možnost poškození obnažených částí desek.
Náprava: doplníme destilovanou vodou



1. Mřížka
2. Deska s aktivní hmotou
3. Kladná deska s aktivní hmotou
4. Spojka desek
5. Soubor záporných desek
6. Soubor kladných desek
s mostíkem a vývodem koncovky
7. Soubor kladných desek
8. Nalévací otvor se zátkou

Obr. 4: Konstrukce olověného akumulátoru [3]

4 HISTORIE ELEKTROCHEMICKÉ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS)

Základy elektrochemické impedanční spektroskopie začali v rozpětí let 1880 asi do roku 1900. Největší zásluhy jsou připisovány Angličanovi a brilantnímu matematikovi Oliveru Heavisidovi. V té době se Heaviside pustil do vývoje teorie elektrických obvodů. Použitím Laplaceovy transformace na časové odezvy elektrických obvodů položil základy pro výpočty, které umožňovaly konverzi integro-diferenciálních rovnic k popisu průtoku proudu přes induktor, kondenzátor a impedanci do jednoduchých algebraických rovnic. Heaviside v druhé polovině 19. století byl silně kritizován. Nicméně v dnešní době je Heaviside považován za zakladatele spektroskopie, který definoval termíny impedance, admitance a reaktance.

První zmínky o spektroskopii jsou spojeny se jménem Nernst, který použil spektroskopii a za pomoci Wheatsonova mostíku v roce 1894 měřil relativní permitivity kapalných elektrolytů a jiných kapalin. Nernstův objev byl používán dál pro měření dielektrických vlastností a impedanci galvanických článků.

V roce 1920 našla spektroskopie další uplatnění v biologii při aplikaci na biologických systémech pro měření kapacitní reaktance buněk.

Metoda byla následně rozšířená a doplněná A.E.Kennellym a C.P. Steinmetzem, kteří rozšířili práci o vektorové diagramy a zahrnuli je do komplexní prezentace impedance. Následně byl použit matematický diagram k rozčlenění impedance v komplexní rovině. Elektrické příklady kruhového diagramu byly představeny pomocí C.W. Carterova a Smithova diagramu impedance P.H.Smithem. Tyto přístupy byly následovány a v roce 1941 poukázali bratři Cole - Cole komplexní závislost, kterou prezentovali jako půlkruh komplexní impedance.

Na začátku padesátých let impedanční měření začalo být aplikováno na komplikovanější reakce. De Levie vyvinul přenosové modely pro odpovědi pórovitých elektrod.

Od té doby byla věnována větší snaha vývoji matematických modelů se snahou definovat různé obvodové prvky, které by bylo možno použít při vyhodnocování dat získaných pomocí EIS. Shrnutím výzkumu byly prvky impedance, kapacitní reaktance prvek

Zlepšování užitných vlastností olověného akumulátoru

s konstantní fází. Analytická metoda pro EIS vedla k náhradním zapojením nebo k matematickým modelům, které byly komplexní a nelineární pro modelování obvodů a následně představené J.R.Macdonaldem.

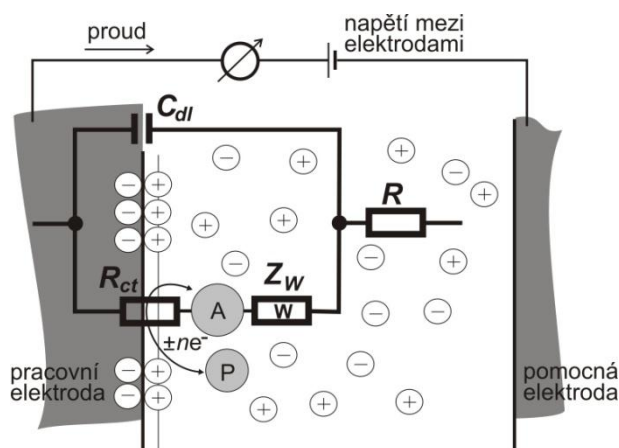
Elektrochemická impedanční spektroskopie se začala běžně používat jako měřicí technika a do běžného užívání se dostala koncem roku 1960. S postupným rozšiřováním až do roku 1970 kdy nastal největší rozvoj. Po roce 1960 se metoda začala používat i v laboratořích s probíhajícím výzkumem zaměřeným na zkoumání mezifázového rozhraní (např. elektroda-elektrolyt). Hlavním důvodem využití spektroskopie bylo automatizované měření, které umožňovalo samostatné měření a jednoduchost vyhodnocování dat. Dostupnost nového a přesného měřicího zařízení pomáhá rozvoji a zlepšování metody i v 21. století.[10]

5 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Elektrochemické metody patří nesporně k citlivým, rychlým a finančně nenáročným experimentálním metodám. Elektrochemická impedanční spektroskopie EIS představuje vysoce citlivou experimentální techniku určenou ke stanovení parametrů systému. Široký rozsah používaných frekvencí budícího signálu navíc zároveň umožňuje charakterizovat systémy zahrnující více vzájemně propojených dějů s odlišnou kinetikou.

Spektroskopie slouží ke studiu dějů probíhajících na rozhraní různých materiálů (např. elektroda/elektrolyt, beton), metoda umožňuje studium lokálního korozního napadení elektrochemických článků.

Při průchodu střídavého signálu zkoumaným materiálem (např. elektrochemickým článkem), se systém chová jako impedance mající reálnou a imaginární složku. Studium závislosti imaginární a reálné složky impedance na frekvenci střídavého proudu umožňuje odhalit a charakterizovat jednotlivé komponenty náhradního obvodu elektrochemického článku. Takto získané výsledky poskytují velmi podrobnou představu o průběhu korozních dějů na žeburu a průběhu chemických reakcí, které v systému probíhají. Při použití malé amplitudy zabezpečuje minimální chemické změny na povrchu elektrod spojené s vlastním měřením.



R – odpor elektrolytu,

C_{dl} – kapacita dvojvrstvy

R_{ct} – reakční odpor

Z_w – Warburgova impedance

Obr. 5: Radlesův ekvivalentní obvod elektrochemického článku

5.1 ROZBOR DAT V IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPII

Vlastní měření probíhá v širokém rozsahu frekvencí budícího signálu. To umožní oddělit jednotlivé mechanismy účastnící se na přenosu náboje a poskytovat informace o významu a bližší popis jednotlivých parametrů daného systému. Matematický přístup k řešení spočívá v návrhu odpovídajícího modelu a optimalizaci jeho parametrů prostřednictvím dat. Pro reálné případy se vyskytují problémy, že výsledné rovnice nejsou řešitelné (často ani sestavitelné) bez zjednodušujících předpokladů.

V praxi se používají fyzikální modely ve formě náhradních obvodů. Přístup spočívá v tom, že studovaný systém je popsán za pomoci elektrického zapojení obsahující elektrické prvky nahrazující skutečný děj probíhající na fázovém rozhraní elektroda – elektrolyt, případně mezi měřicíma elektrodami. Pomocí softwarového vybavení lze optimalizovat hodnoty jednotlivých prvků, aby odpovídali stanovenému průběhu.

Pomocí delšího pozorování, analýzy dat a interpretace modelů lze odhadnout další změny parametrů obvodu.

5.2 PRVKY NÁHRADNÍCH OBVODOVÝCH MODELŮ

Popis elektrochemického systému pomocí náhradních obvodů se běžně používá pro prezentaci dat impedančního měření. Modely jsou často sestaveny ze základních prvků (rezistor, kapacitor, cívka). Pouze s klasickými elektrotechnickými prvky si nevystačíme, a proto je nutné definovat prvky pro vlastní elektrochemické systémy. Jako typický příklad lze uvést impedanci systému spojenou s difuzním přenosem hmoty nebo další odvozené prvky.

Prvky se mohou řadit sériově nebo paralelně pro simulaci co nejpřesnějšího ekvivalentního obvodu, který odpovídá chování elektrochemického systému. Elektrochemický systém lze popsat pomocí náhradních obvodů, které odpovídají aktuálnímu stavu systému. Pro správnost měření a eliminaci chyb se musí vybrat nejvhodnější typ obvodu, aby se předešlo chybám analýzy dat měření, které by se mohly vyskytnout při změně parametrů obvodů.

5.2.1 IMPEDANCE Z

Jedná se o komplexní veličinu (obsahuje reálnou a imaginární složku) popisující zdánlivý odpor součástky a fázový posuv napětí proti proudu při průchodu prvkem s impedančními vlastnostmi harmonického střídavého elektrického signálu dané frekvence. Podobně jako elektrický odpor charakterizuje vlastnosti prvku pro stejnosměrný proud, impedance charakterizuje vlastnosti prvku pro střídavý proud.

5.2.2 KAPACITNÍ REAKTANCE X_C

Kapacitance je zdánlivý odpor součástky s kapacitou (máme-li v obvodu zařazený pouze ideální kondenzátor, znamená to, že velikost komplexní impedance kondenzátoru je rovna jeho kapacitanci.) proti průchodu střídavého elektrického proudu dané frekvence. Kapacitance je tedy impedance kondenzátoru, nebo také reaktance kapacitního charakteru.

Kapacitance není důsledkem změny elektrické energie v součástce na tepelnou energii (tak jako elektrický odpor), ale je důsledkem změny elektrické energie na jinou elektrickou energii, a to energii elektrického pole kondenzátoru.

Velikost kapacitance závisí nepřímo úměrně na kapacitě a úhlové frekvenci střídavého proudu. V obvodech stejnosměrného proudu se kapacitance projevuje jako nekonečně velký odpor, při kterém elektrický proud obvodem neprochází.

$$X_C = \frac{1}{C * \omega} \quad (11)$$

kde C je kapacita, ω je úhlová frekvence

5.2.3 INDUKTANCE X_L

Induktance je zdánlivý odpor součástky s indukčností (nejčastěji cívky) proti průchodu střídavého elektrického proudu. Induktance je tedy impedance indukčního charakteru.

Induktance není důsledkem změny elektrické energie v součástce na tepelnou energii (tak jako elektrický odpor), ale je důsledkem změny elektrické energie na energii magnetického pole cívky.

Velikost induktance závisí přímo úměrně na indukčnosti a na úhlové frekvenci střídavého proudu. V obvodech stejnosměrného proudu se induktance neprojevuje.

$$X_L = L * \omega \quad (12)$$

kde L je indukčnost, ω je úhlová frekvence

5.2.4 WARBURGOVA IMPEDANCE Z_W

Prvek Warburgova impedance je obvodový prvek, který byl zaveden při zkoumání vlastností rozptylu rychlostí difuze iontů z elektrolytu k elektrodě. Warburg zavedl teorii, která pojednává o koncentraci aktivních iontů na povrchu který je roven nule. Warburg na základě reakci řešil rychlost difuze (rozptylu) iontů, kterou na základě poznatků vynášel do charakteristické funkce impedance.

Impedance představuje nelineární průběh, který je závislý na elektrochemickém ději, ke kterému dochází na přechodu elektroda – elektrolyt.

5.2.5 PRVEK S KONSTANTNÍ FÁZÍ CPE

Prvek s konstantní fází (CPE) je obvodový prvek, který byl zaveden při zkoumání vlastností reálných elektrodových systémů s velkou nehomogenitou povrchu elektrod. Nehomogenita povrchu způsobuje rozptyl (ztráty) energie. Jestli se koeficient $\alpha = 1$, může se prvek s konstantní fází nahradit kondenzátorem

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (13)$$

$0 < \alpha < 1$, C je kapacita, ω je úhlová frekvence, α empirická konstanta

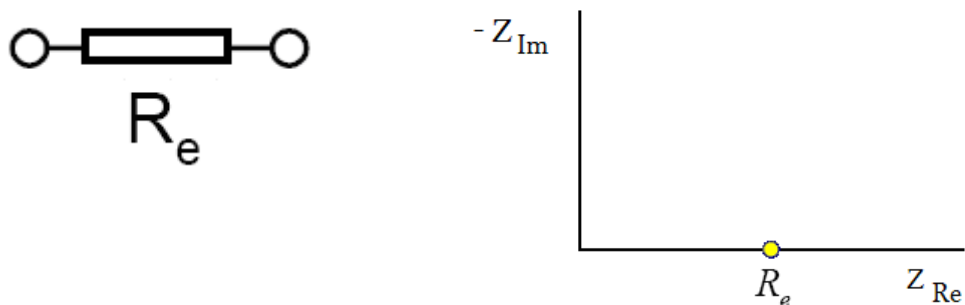
5.3 EIS MODELY NÁHRADNÍCH OBVODŮ

Podmínky hledání náhradního obvodu:

- interpretace impedančního spektra musí přispět k porozumění systému během studia
- náhradní obvody by měly odpovídat skutečným vlastnostem obvodu
- počet použitých prvků by neměl být extrémně veliký
- počet použitých prvků by neměl být velmi malý
- prvky by měly vyhovovat použití (musí odpovídat fyzikálním vlastnostem)

5.3.1 IMPEDANČNÍ CHARAKTER

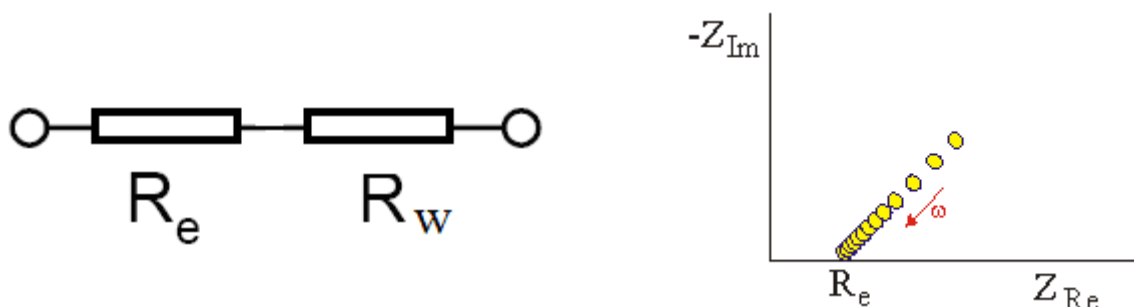
Model představuje impedanci, která způsobuje posun na x-ové ose (posun reálné složky). Účinek impedance se projevuje pouze na velikosti amplitudy (odpovědi na vložený budící signál).



$$Z = R_e \quad (14)$$

5.3.2 WARBURGOVA IMPEDANCE Z_w

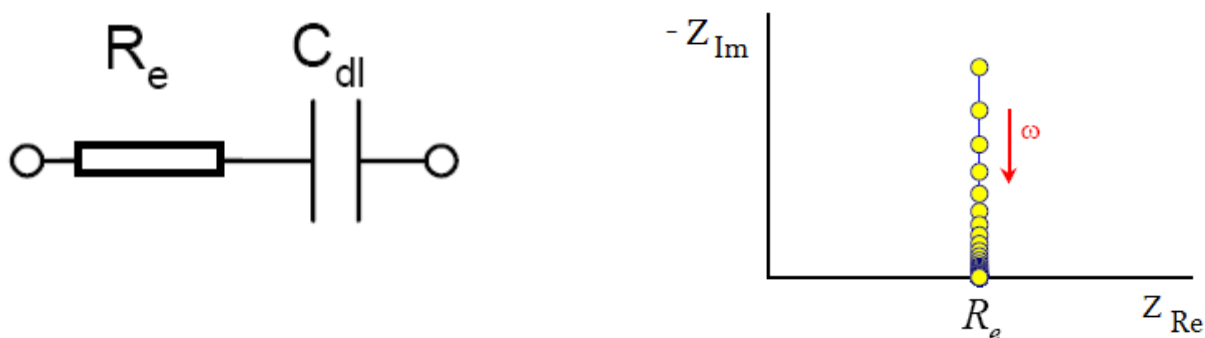
Model představuje jednoduché spojení impedance a warburgové impedance. Warburgova impedance dominuje na nižších frekvencích a způsobuje posun fázového uhlu o 45° . Impedance je způsobena různou rychlostí difúze iontů pohybujících se z míst s vyšší koncentrací do míst s nižšími koncentracemi. Na vyšších frekvencích převládá impedance s fázovým uhlím 0° .



$$Z = R_e + R_w \quad (15)$$

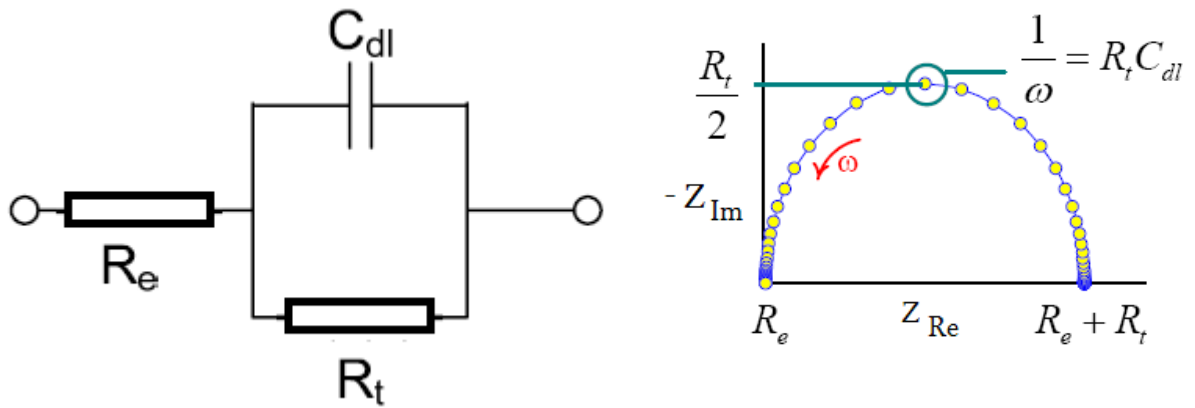
5.3.3 JEDNODUCHÝ RC MODEL

RC článek model je jednoduché spojení impedance a kondenzátoru v jednoduchý obvod. U sériového obvodu RC se impedance při frekvencích menších než mezní frekvence pohybuje od nekonečna k hodnotě rezistoru R . Je to dáno tím, že při nízkých frekvencích se uplatňuje nekonečný odpor dielektrika kondenzátoru. Při nulové frekvenci kondenzátor v obvodu působí jako izolant a obvodem neteče žádný proud.



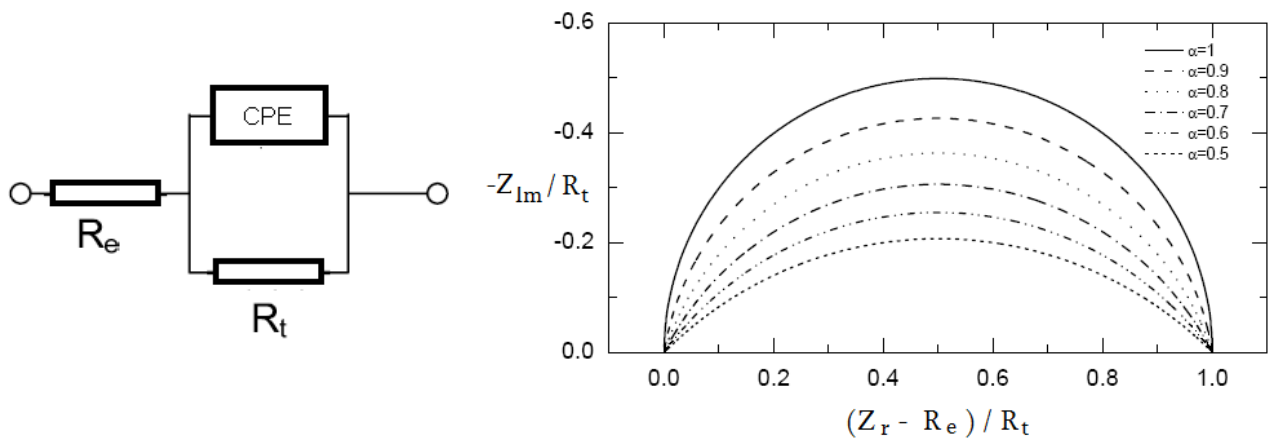
$$Z = R_e + \frac{1}{j\omega C_{dl}} = R_e - j \frac{1}{\omega C_{dl}} \quad (16)$$

5.3.4 RC MODEL S KAPACITANCÍ DVOJVRSTVY



$$\begin{aligned} Z &= R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j\omega C_{dl}} = R_e + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C_{dl}} \\ &= R_e + \frac{R_t}{1 + (\omega R_t C_{dl})^2} - j \frac{\omega R_t^2 C_{dl}}{1 + (\omega R_t C_{dl})^2} \end{aligned} \quad (17)$$

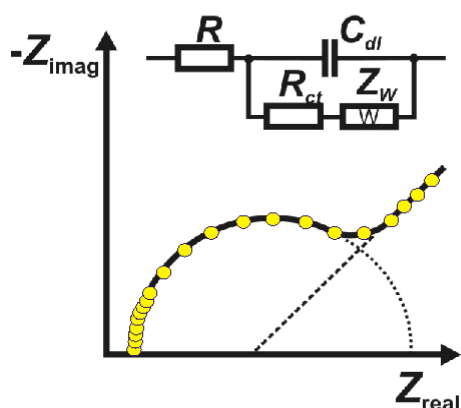
5.3.5 PRVEK S KONSTANTNÍ FÁZÍ CPE



$$\frac{Z - R_e}{R_t} = + \frac{1}{1 + (j\omega)^\alpha * R_t * Q} \quad (18)$$

$$0 < \alpha < 1$$

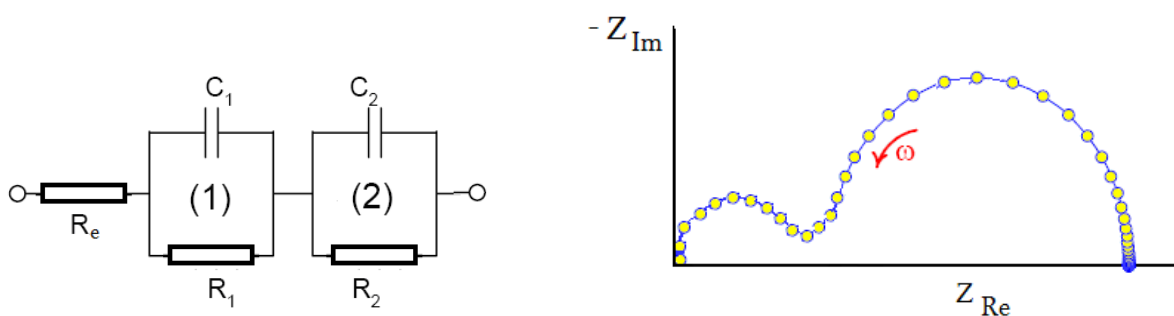
5.3.6 SMÍŠENÝ MODEL



$$Z = R + [(R_{CT} + Z_W) // C_{dl}]$$

$$Z = R + \frac{R_{CT} + Z_W}{1 + j\omega C_{dl} * (R_{CT} + Z_W)} \quad (19)$$

5.3.7 MODEL S DVOJITOU ČASOVOU KONSTANTOU



Požadavky na měření:

- správnost údajů během měření
- nezbytná správnost zapojení elektrod a kabelů
- široký rozsah frekvenčního spektra (1mHz – 1 MHz)
- konstantní napájení během měření
- vhodně zvolený pracovní bod (vysoké napětí – poškození článků, nízké napětí – rušení)

6 MĚŘÍCÍ PRACOVNÍSTĚ

Měření bude realizováno na Potenciostatu / Galvanostatu od firmy BioLogic VSP. Je to přístroj americké firmy, který představuje jeden z nejmodernějších a nejpreciznějších komerčně dodávaných přístrojů určených ke zkoumání elektrochemických systémů. Potenciostat / Galvanostat umožňuje elektrochemické měření při kontrolovaném potenciálu nebo proudu nejrozličnějšími metodami. Součástí dodávky je i software ECS lab., kterým lze ovládat a programovat jednotlivé úlohy ve potenciostatickém i galvanostatickém režimu – lze provádět měření (polarizace v galvanostatickém i potenciostatickém režimu, cyklická voltametrie, pulzní techniky atd.). Důkazem multifunkčnosti přístroje je možnost měřit jednokanálová, vícekanálová měření, ale i možnost synchronizace kanálů a jiné funkce. Přístroj umožňuje dvou, tří a čtyř bodové měření na širokém frekvenčním spektru od 1mHz až po 1 MHz., a následné grafické zobrazení naměřených dat.



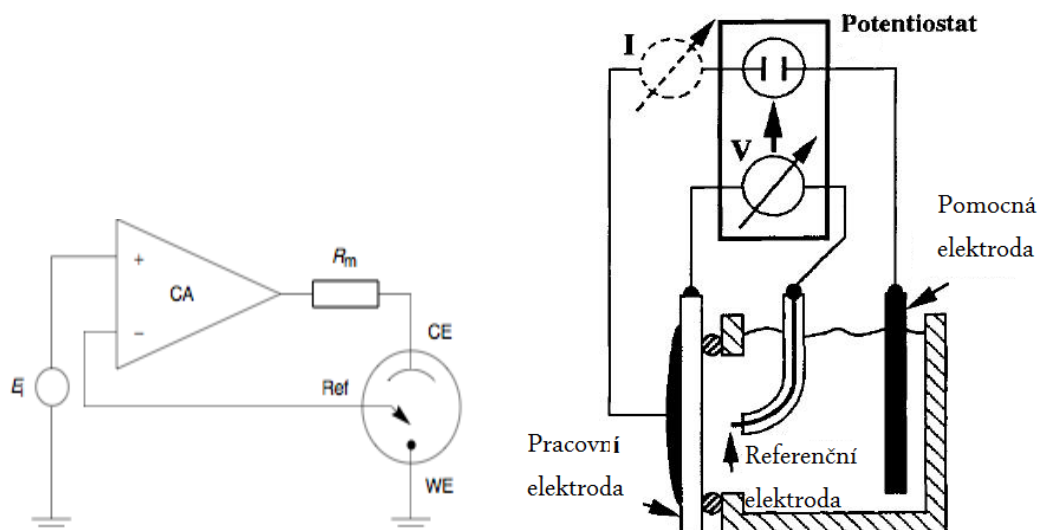
Obr. 6: *Biologic VSP*

6.1 POTENCIOSTAT

Základní funkcí potenciostatu je kontrola nastaveného potenciálu a měření proudu. Potenciostat nastavuje dle základního nastavení potenciál na pracovní elektrodu (WE) vzhledem k referentní elektrodě (RE). Potenciostat umožňuje zaznamenávat odezvy měnícího potenciálu pracovní elektrody.

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Měření je nutné realizovat v ustáleném stavu (tj. procházející proud se při dané hodnotě elektrodového potenciálu s časem nemění). Důležitým parametrem potenciostatu je rychlá reakce na změny vstupních vlastností. Pro tříelektrodové zapojení se referentní elektroda zapojuje co nejblíže k pracovní elektrodě (indikační elektroda). Třetí elektroda je pomocná. Úkolem potenciostatu je sledovat potenciál pracovní elektrody vůči referentní. Pomocná elektroda (CE) slouží k nastavení potenciálu a tvoří zpětnou vazbu během měření. Měřicí proud prochází mezi referentní (RE) a pracovní elektrodou (WE).



Obr. 7: a.) Schematické zapojení elektrod (vlevo), b.) zapojení elektrod (vpravo)

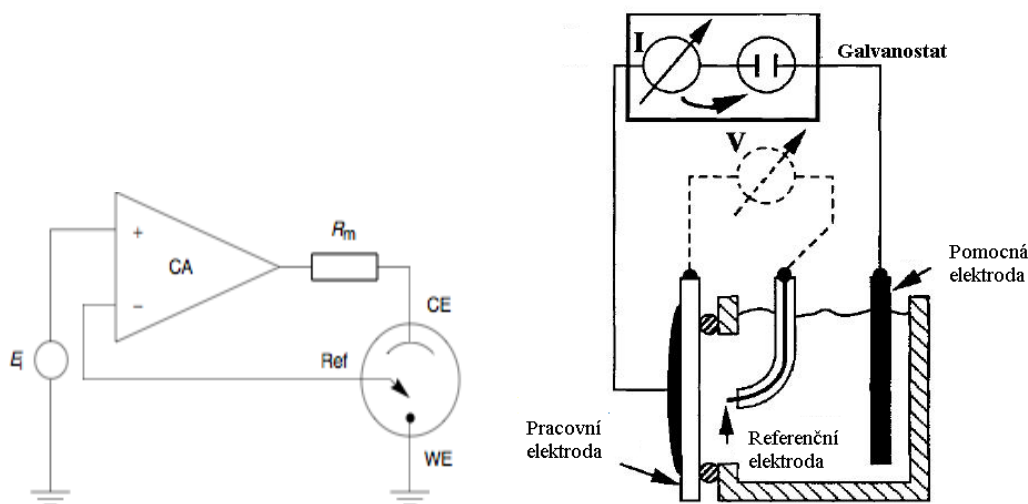
Parametry měření:

- rozsah elektrického potenciálu
- přesnost potenciálu
- rozsah Scan rate (jak rychlý je odečet napětí)
- vzorkovací kmitočet
- rozsah elektrického proudu
- rozhraní
- generátor

6.2 GALVANOSTAT

Galvanostat je zařízení, které při průchodu střídavého signálu pracovní elektrodou (WE) vzhledem k potenciálu referentní elektrody (RE) slouží ke stanovení parametrů obvodu. Galvanostat umožňuje snímat proud / napětí procházející pracovní elektrodou jako odezvu na měnící se elektrodový potenciál pracovní elektrody.

Měření je nutné realizovat v ustáleném stavu (tj. procházející proud se při dané hodnotě elektrodového potenciálu s časem nemění). Důležitým parametrem potenciostatu je rychlá reakce na změny vstupních vlastností. Pro tříelektrodové zapojení se referentní elektroda zapojuje co nejbližší k pracovní elektrodě (indikační elektroda). Třetí elektroda je pomocná. Úkolem galvanostatu je sledovat proud tekoucí pracovní elektrodou vůči referentní. Pomocná elektroda (CE) slouží k nastavení proudu a tvoří zpětnou vazbu během měření. Měřicí proud prochází mezi referentní (RE) a pracovní elektrodou (WE).



Obr. 8: a.) Schematické zapojení elektrod (vlevo), b.) zapojení elektrod (vpravo)

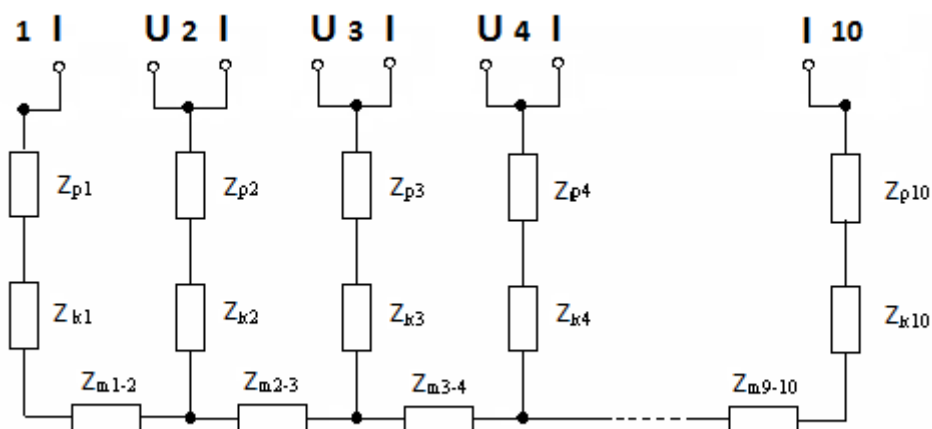
Parametry měření:

- rozsah elektrického proudu
- přesnost proudu
- rozsah Scan rate (jak rychlý je odečet napětí)
- vzorkovací kmitočet
- rozsah elektrického potenciálu

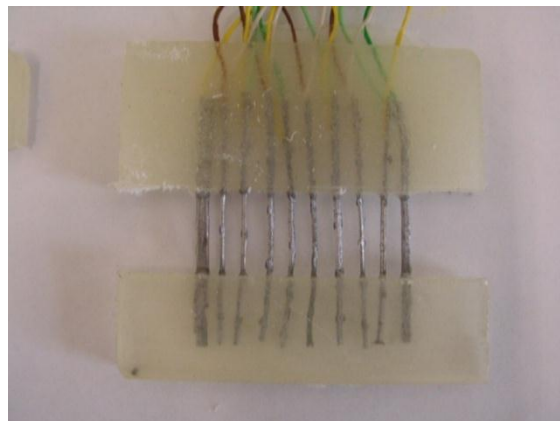
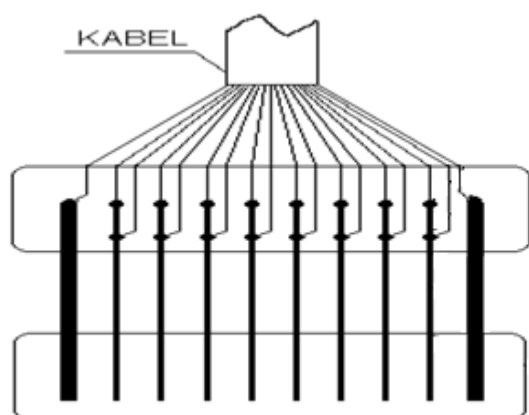
- rozhraní
- generátor

6.3 EXPERIMENTÁLNÍ ELEKTRODA

Měření se provádí na pokusné elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žebër. Měření dovoluje rozlišovat a měřit jednotlivé vrstvy projevující se impedancí (impedance kontaktní vrstvy kolektoru a impedance aktivní hmoty). Elektroda je sestavena z deseti olověných žebër slitiny PbCaSn, z běžného startovacího akumulátoru. Krajní zesílená vyztužující žebra jsou vytvořena z okrajů akumulátorové mřížky, vnitřní žebra jsou tvořena z tenčí vnitřní mřížky. Na krajní žebra jsou připojeny proudové vodiče. Na ostatní žebra jsou připojeny napěťové a proudové vodiče. Žebra jsou zalita do epoxidové pryskyřice. Po vytvrzení pryskyřice je nanесena aktivní hmota do aktivní oblasti žebër. Elektroda má rozměry 20 x 55 x 7 mm.



Obr. 9: Náhradní schéma elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebër.

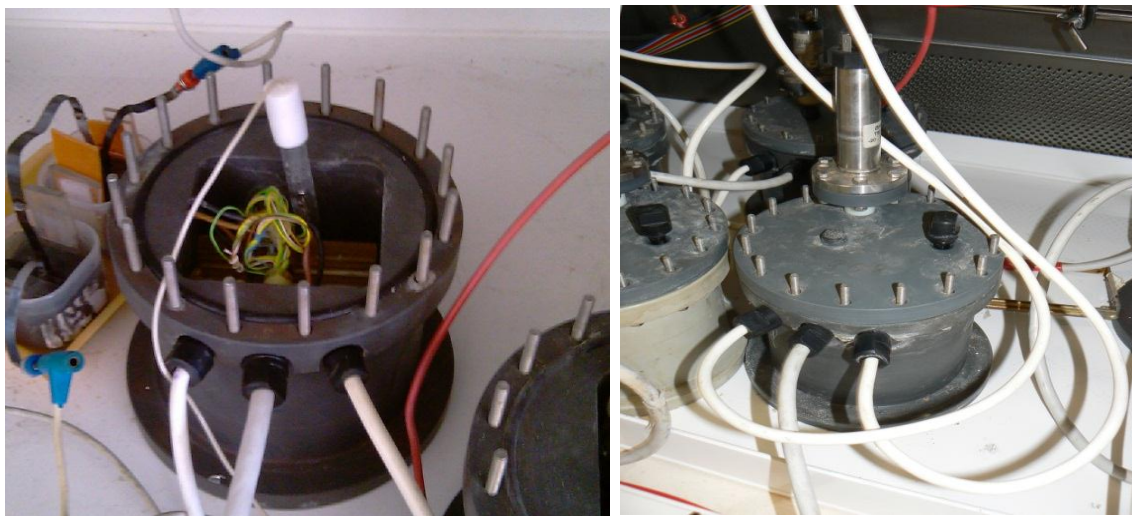


Obr. 10: a.) Model měřicí elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber, b.) Reálná elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žeber

Elektrody se umísťují do plastových nádob dle požadovaného experimentu v poměru dvě kladné elektrody a jedna záporná nebo dvě záporné elektrody a jedna kladná elektroda.

Články po sestavení podle experimentů se hermeticky uzavírají nebo zůstávají otevřené pro další možné úpravy. Po sestavení články jsou ponechány jednu hodinu v bezproudovém stavu. Na článcích je následně proveden formační cyklus (formace). Zaplavené články jsou podrobeny čtyřem cyklům, po kterých je následně odebrán přebytečný elektrolyt.

Formační cyklus je sestaven pro: 4 hodiny nabíjení proudem 0,2 A a 2 hodiny stání v bezproudovém stavu, celkem 72 hodin nabíjení a 36 hodin stání v bezproudovém stavu. Režim náběhového cyklování (přechod ze stavu úplného nabití - vybití) : vybíjení proudem 0,7 A do konečného napětí 1,6V, nabíjení konstantním proudem 0,7 A s napěťovým omezením 2,45 V po dobu 8 hodin, tj. 2 cykly denně.



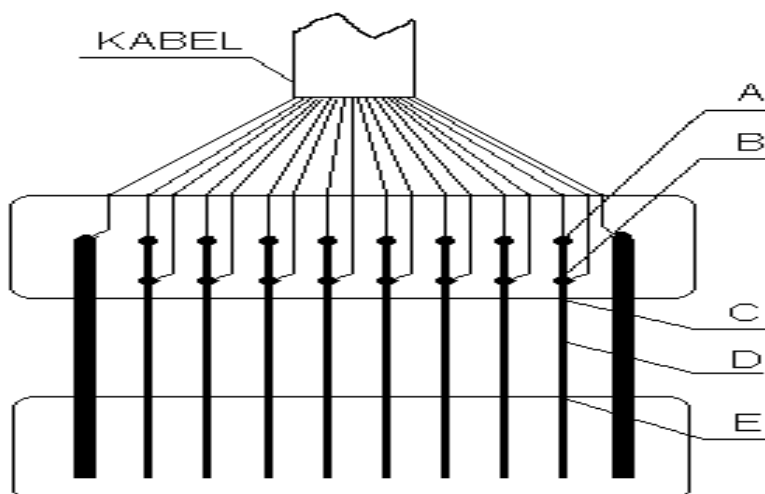
Obr. 11: a.) Experimentální článek b.) Experimentální článek hermeticky uzavřen s tlakovým ventilem

7 MĚŘENÍ

7.1 STEJNOSMĚRNÁ (ROZDÍLOVÁ) METODA

Měření se provádí na pokusné elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žebírků. Metoda je určena pro měření odporu vrstvy kolektor – aktivní hmota. Pomocí metody měříme kontaktní odpory R_k korozivní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpory aktivní hmoty R_m . Měření probíhalo na automatizovaném pracovišti, které slouží k cyklování a sledování vlastností olověných akumulátorů. Ústředna umožňuje cyklovat jednotlivé články podle předem definovaných vlastností a následně zaznamenávat celé měření.

Tato metoda je určena pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota. Můžeme měřit kontaktní odpory R_k korozivní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpory R_m aktivní hmoty.



Obr. 12: Kolektor se systémem nespojitých rovnoběžných žebër

Při měření se nejdříve zjistí odpory přívodů R_{pi} . Odpory přívodů všech žebër se zjišťují ještě před nanesením aktivní hmoty. Odpor daného žebra tedy můžeme určit tímto vztahem:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad ; [\Omega] \quad (11)$$

Tento odpor se zjistí ohmovou metodou (viz obrázek č.12), kdy se proud přivádí jedním pólem na proudový kontakt – bod A a druhým pólem do bodu E na konci žebra. Potom se mezi bodem B (napět'ový kontakt) a body C a E změř'í úbytek napět'í. Ze změř'eného napět'í a proudu, který přivádíme, vypočítáme odpovídající odpory. Snímány jsou tedy odpory R_1 v úseku B – C a odpor R_2 v úseku B – E. Z těchto dvou snímaných odporů lze vypočítat odpor R_3 .

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad ; [\Omega] \quad (12)$$

Z výše uvedeného vztahu určíme ze zjištěných odporů R_1 a R_3 odpor přívodu R_p .

Další měření, které již vede ke stanovení kontaktních odporů (R_k) korozní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odporů aktivní hmoty (R_m), probíhá pro každé žebro ve třech krocích.

Pro měření libovolného žebra i (č. 2 až 8) ve směru $\rightarrow$ je:

Krok 1:

Měřící proud teče žebrem i a žebrem $i+2$. Napět'í U_1 se snímá mezi žebry i a $i+1$. Pro toto napět'í pak z náhradního schématu můžeme napsat:

$$U_1 = I(R_{pi} + R_{ki} + R_{mi,i+1}) \quad ; [V]; i = 2, 3, \dots, 8 \quad (13)$$

Krok 2:

Měřicí proud o stejné velikosti jako v kroku 1. se připojí mezi žebrem i-1 a žebrem i+2. Napětí U_2 se snímá mezi žebry i a i+1 a jeho velikost pak je:

$$U_2 = I \cdot R_{mi,i+1} \quad ; [V]; i = 2, 3, \dots, 8 \quad (14)$$

Krok 3:

Měřicí proud je shodný jako v kroku 1. a 2. a zůstává připojen k žebřům i-1 a i+2. Napětí U_3 se snímá z bočníku, který slouží ke stanovení velikosti měřicího proudu I . Vzorec pro kontaktní odpor R_k daného žebra je potom:

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2) \cdot R_B}{U_3} - R_p \quad ; [\Omega] \quad (15)$$

Kde R_p je odpor přívodu daného žebra a R_B je odpor bočníku. Odpor aktivní hmoty R_m pak je:

$$R_m = \frac{U_2 \cdot R_B}{U_3} \quad ; [\Omega] \quad (16)$$

Měření kteréhokoliv žebra č. 3 až 9 ve směru $\leftarrow$ je obdobné jen s tím rozdílem, že:

Krok 1:

Proud se připojí mezi žebrem i a žebrem i-2. Napětí U_1 se měří mezi žebry i a i-1.

Krok 2:

Proud připojen k žebřům i+1 a i-2. Napětí U_2 měří mezi žebry i a i-1.

Krok 3:

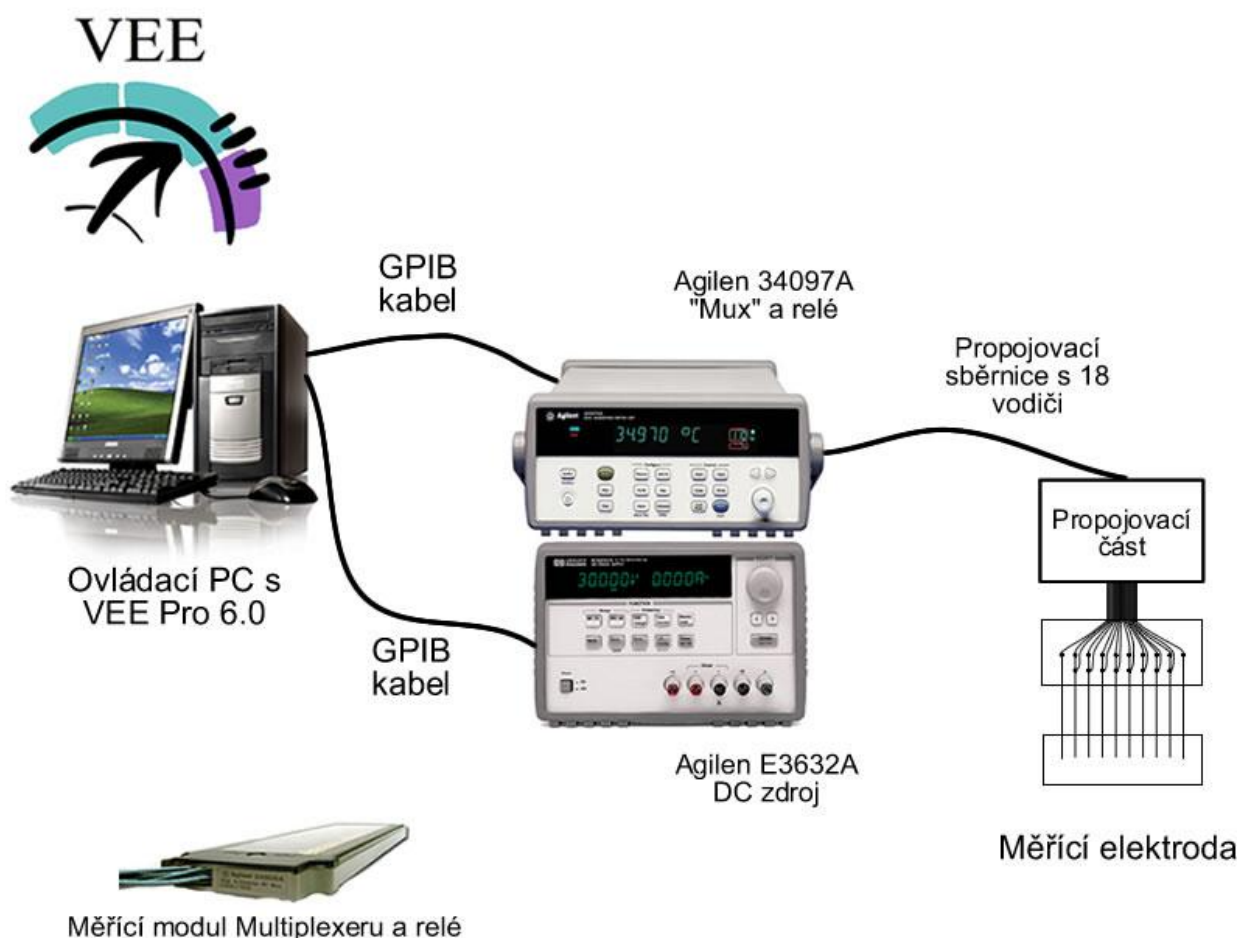
Proud připojujeme k žebřům i+1 a i-2.

Tyto tři po sobě jdoucí kroky se opakují pro měření každého žebra v obou směrech, takže všechna žebra elektrody změříme po 42 krocích.[12]

Pro měření odporů R_k a R_m bylo navrhnuté pracoviště. Pracoviště má za úkol rychle, přesně a spolehlivě změřit hodnoty kontaktních odporů a odporů aktivní hmoty. Pracoviště se skládá z ovládacího počítače, který pomocí rozhraní GPIB komunikuje s dalšími přístroji

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

měřicí a reléovou jednotkou a DC zdrojem od firmy AGILENT a propojovací sběrnice s 18 vodiči.



Obr. 13: Schéma zapojení automatizovaného měřícího pracoviště

Životnost akumulátoru je dána počtem úplných cyklů nabití a vybití, který elektrody vydrží. Pro tento účel byla sestavena ústředna, která vytváří podmínky běžného provozu, kdy akumulátor přechází ze stavu úplného nabití do stavu vybití – cyklus nabití/vybití.

Sestavená autonomní ústředna nabíjí/vybíjí jednotlivé články dle základního nastavení. Ústředna je osazena ovládacím počítačem nízko profilovou digitální soustavou zdrojů Agilent N6700B a s multifunkčním digitálním přepínačem a digitální měřicí jednotkou Agilent 34980A.

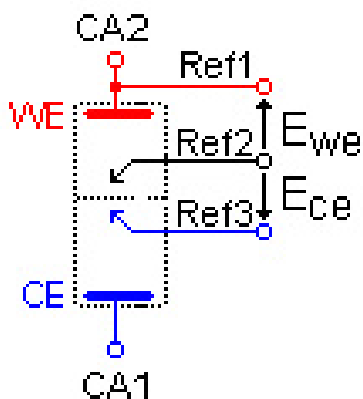


Obr. 14: *Automatizovaná ústředna pro nabíjení / vybíjení článků*

7.2 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Metoda (EIS) má všeobecné uplatnění z důvodu rychlé interpolace lineárních systémů kdy se pro měření používá širokého kmitočtového rozsahu. Impedance nebo vstup obsahuje informace, která můžou být posbírána z lineárního systému. K výhodám tohoto typu měření patří i to, že měřené veličiny nesoucí informace jsou již samy o sobě veličiny elektrické – typicky napětí, proud a náboj, což značně zjednodušuje použití PC a počítačový sběr dat.

Potenciostat/galvanostat jsme připojili ke zkoumanému systému podle zapojení z manuálu, které jsme si nejdříve ověřili na modelu. Byly testovány dva nastavené režimy (potenciostatický a galvanostatický). Měření pomocí potenciostatického režimu se neosvědčilo, z důvodu horší reprodukovatelnosti a poškozováním experimentálního článku. Pro další měření byl použit galvanostatický režim s lepší reprodukovatelností.



Obr. 15: a.) čtyř elektrodové zapojení podle manuálu b.) testovací modul

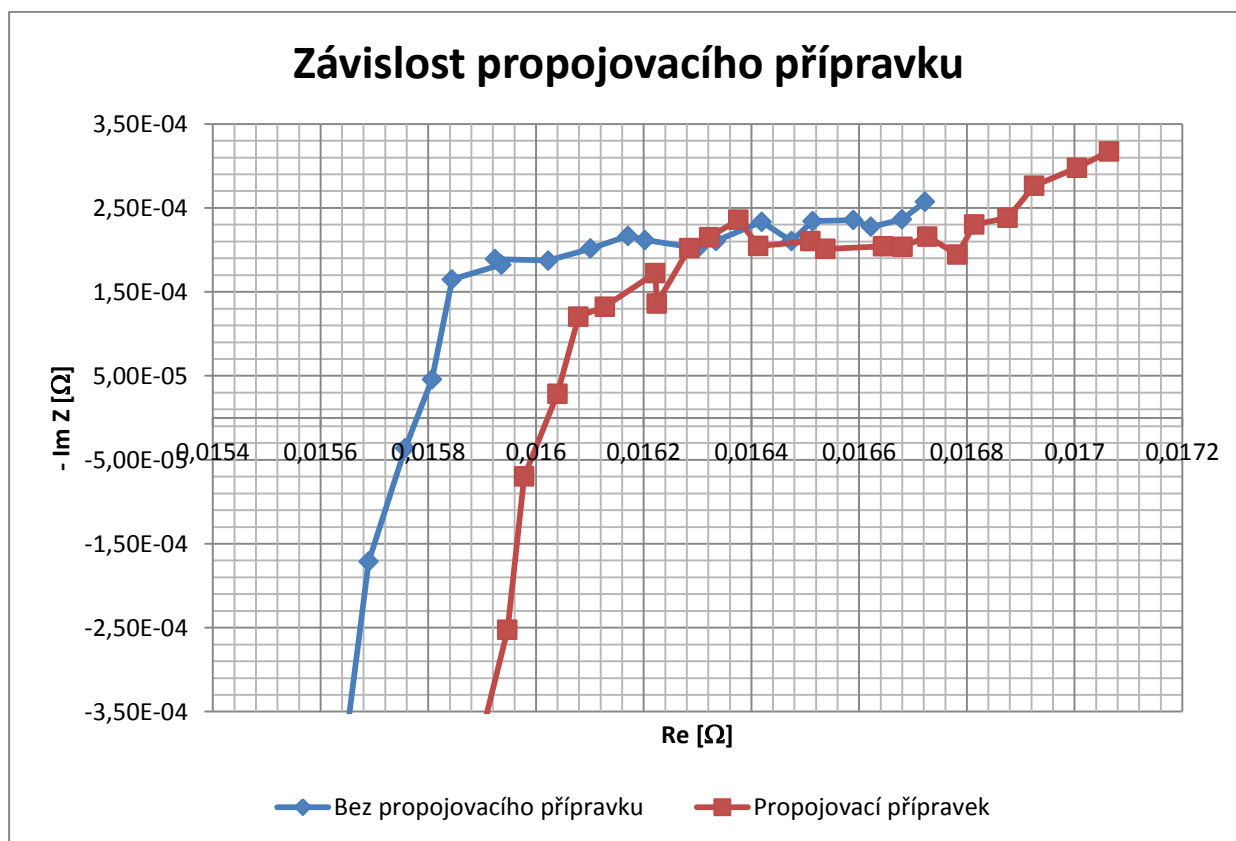
Pro jednoduché propojování elektrody s přístrojem byl sestrojen propojovací přípravek. Přípravek umožňuje jednoduché a rychlé připojení elektrody s možností dalšího přepojení na další pozice/žebra. Propojovací přípravek se skládá z konektoru elektrody, deseti proudových a osmi napěťových zdírek. Z důvodu větší vzdálenosti elektrody od měřicího přístroje byl vyrobený stíněný prodlužovací kabel, který zabezpečuje propojení přípravku a přístroje.



Obr. 16: a.) propojovací přípravek b.) prodlužovací kabel

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Název	Nastavená hodnota/rozsah
Frekvenční rozsah:	1mHz – 100kHz
Vstupní amplituda:	30mA
Ustálení před měřením:	2 periody
Počet bodů na dekádu:	10
Počet měření na kmitočtu:	5
Přesnost nastavení proudu:	0,004%



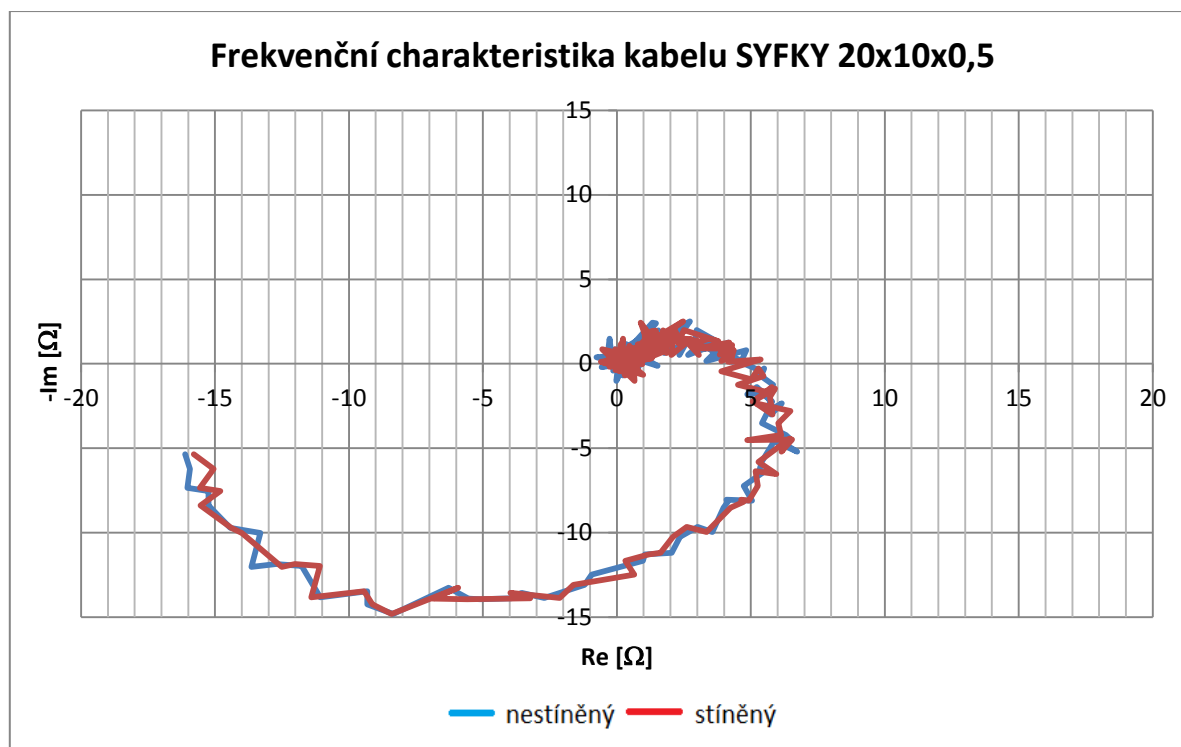
Obr. 17: *Závislost propojovacího přípravku*

Propojovací přípravek způsobuje chybu měření. Z toho důvodu je nutné provést korekci každého měření. Vzniklá chyba je způsobená přechodovými odpory zdírek na přípravku. Přípravek způsobuje posunutí na reálné ose. Hodnota přechodového odporu byla stanovena na základě měření, kdy minimální hodnota byla odečtena 0,25mΩ a maximální hodnota byla odečtena 0,40mΩ. Pro optimální korekce jsem zvolil referenční hodnotu 0,35mΩ.

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

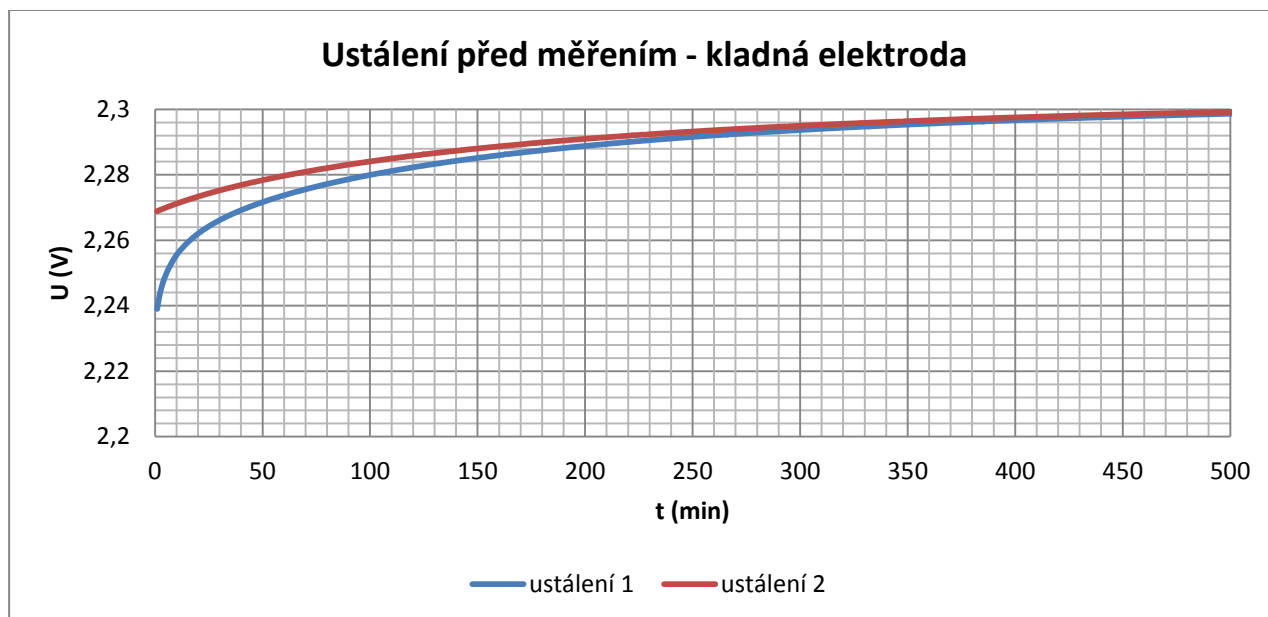
V první fázi jsme prověřili závislost chyby měření způsobené přívodním kabelem, který propojuje článek a konektor. Na měření byl použit stíněný kabel typu SYFKY 2x10x0,5 a nestíněný kabel 2x10x0,5. Měřením jsme dokázali, že mezi kabely není žádný rozdíl. Měření bylo provedeno v potenciostatickém a galvanostatickém režimu pro různá napětí. Pro další měření budou použity levnější nestíněné kabely.

Název	Nastavená hodnota/rozsah
Frekvenční rozsah:	1mHz – 100kHz
Vstupní amplituda:	30mA
Ustálení před měřením:	2 periody
Počet bodů na dekádu:	10



Obr. 18: Měření na experimentální elektrodě (stíněný – nestíněný kabel)

Měření je nutné realizovat v ustáleném stavu. Kdy po nabíjecím nebo vybíjecím cyklu nedochází ke změnám napětí. Pro záporné elektrody byla časová prodleva stanovena na 60 minut. Pro kladnou elektrodu byla časová minimální prodleva stanovena na 90 minut.

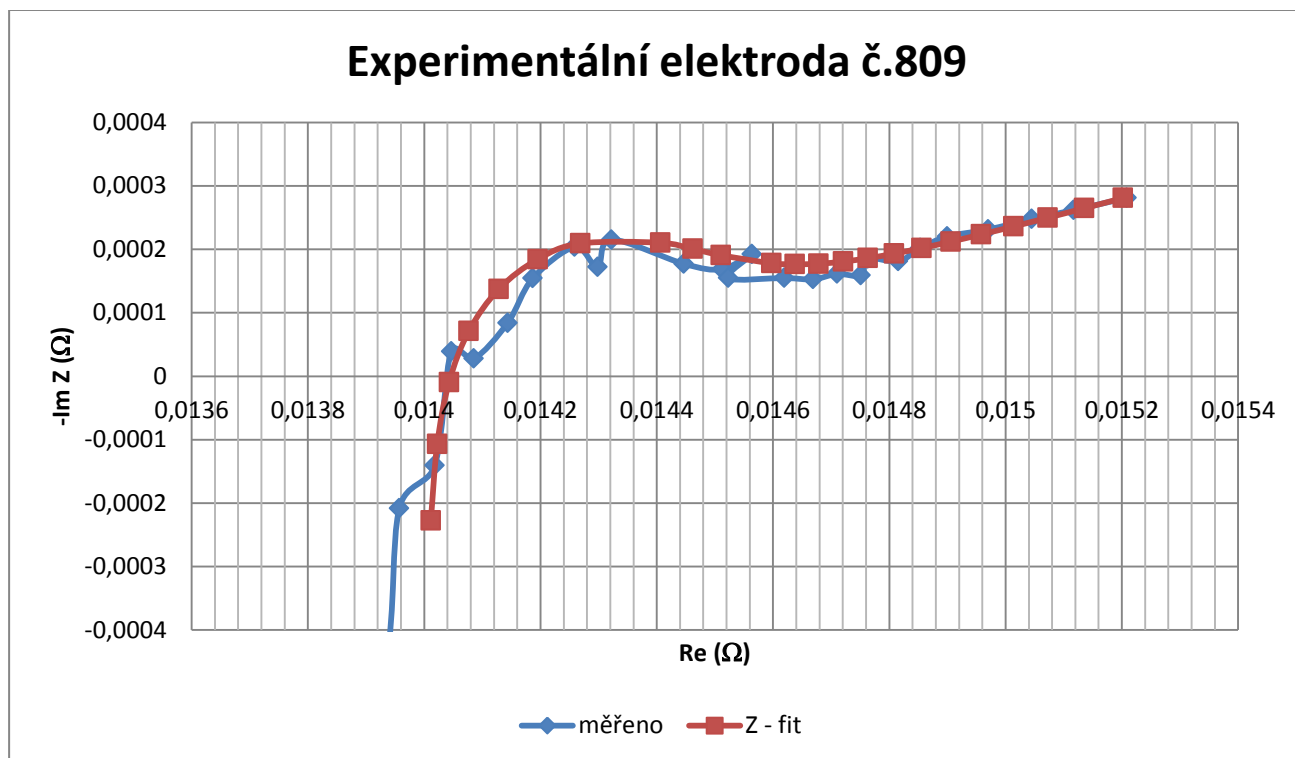


Obr. 19: *Měření na ustálení na experimentální elektrodě č. 809*

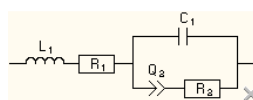
8.1 MĚŘENÍ NA Kladné EXPERIMENTÁLNÍ ELEKTRODĚ Č. 809

Nastavené parametry měření elektrody č. 809 pro galvanostatický režim:

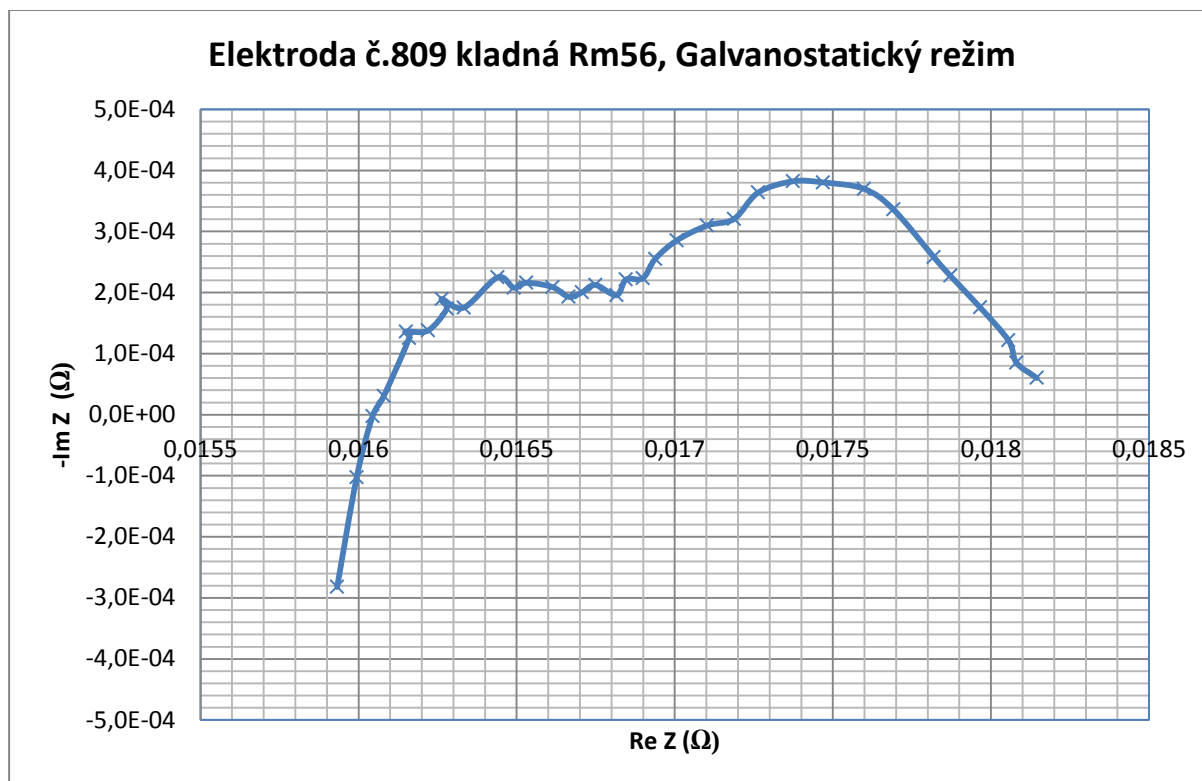
Název	Nastavená hodnota/rozsah
Frekvenční rozsah:	1mHz – 100kHz
Vstupní amplituda:	30mA
Ustálení před měřením:	2 periody
Počet bodů na dekádu:	10
Počet měření na kmitočtu:	5
Přesnost nastavení proudu:	0,004%



Obr. 20: *Měření na experimentální elektrodě č. 809, 1. krok*

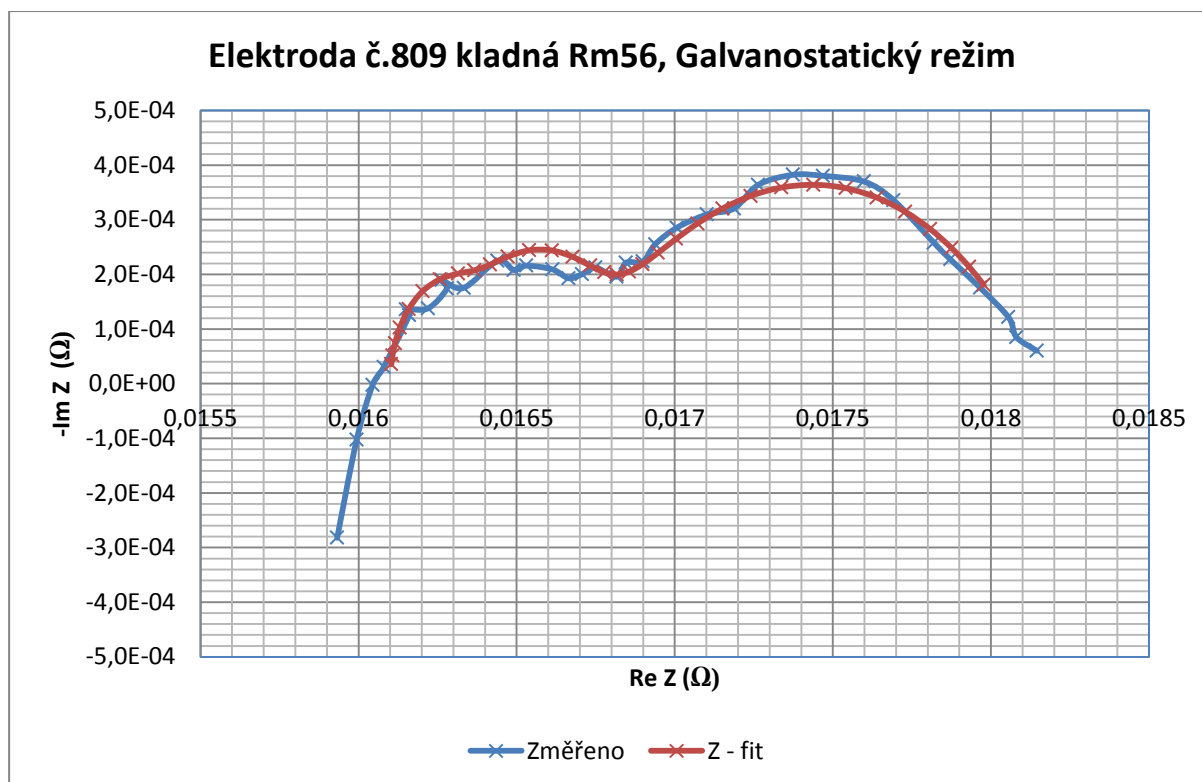


	Hodnota	Jednotka
L1	0,36 e-6	H
R1	0,014	Ohm
C1	18,59	F
Q2	1334	F.s ^{^(a-1)}
a2	0,1565	-
R2	0,09e-3	Ohm



Obr. 21: Měření na experimentální elektrodě č. 809

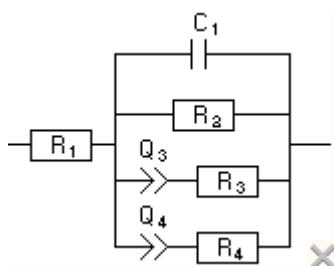
Simulace náhradního obvodu pomocí funkce Z-fit:



Obr. 22: Měření a simulace Z-fit na experimentální elektrodě č. 809

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Náhradní obvod elektrochemického článku:

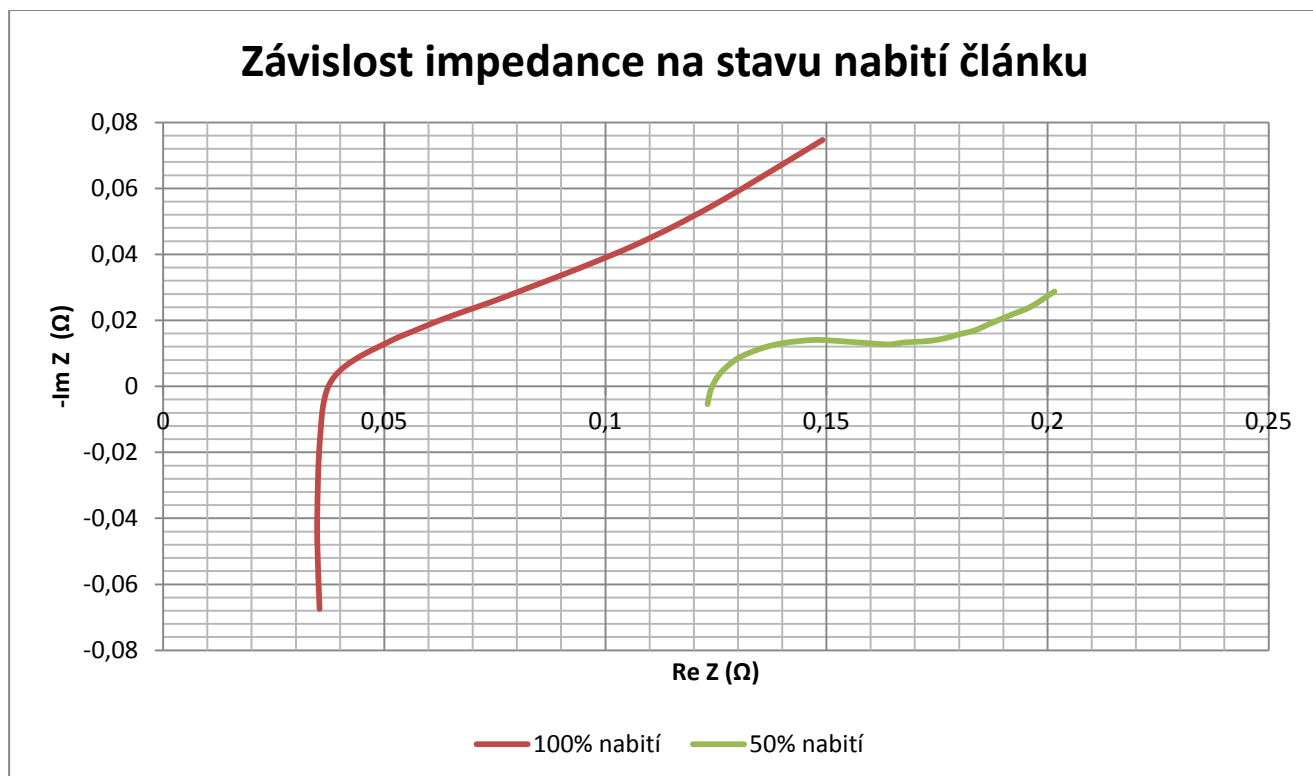


R_1, R_2, R_3, R_4 – impedance
 Q_3, Q_4 – prvek s konstantní fází
 C_1 – kapacita

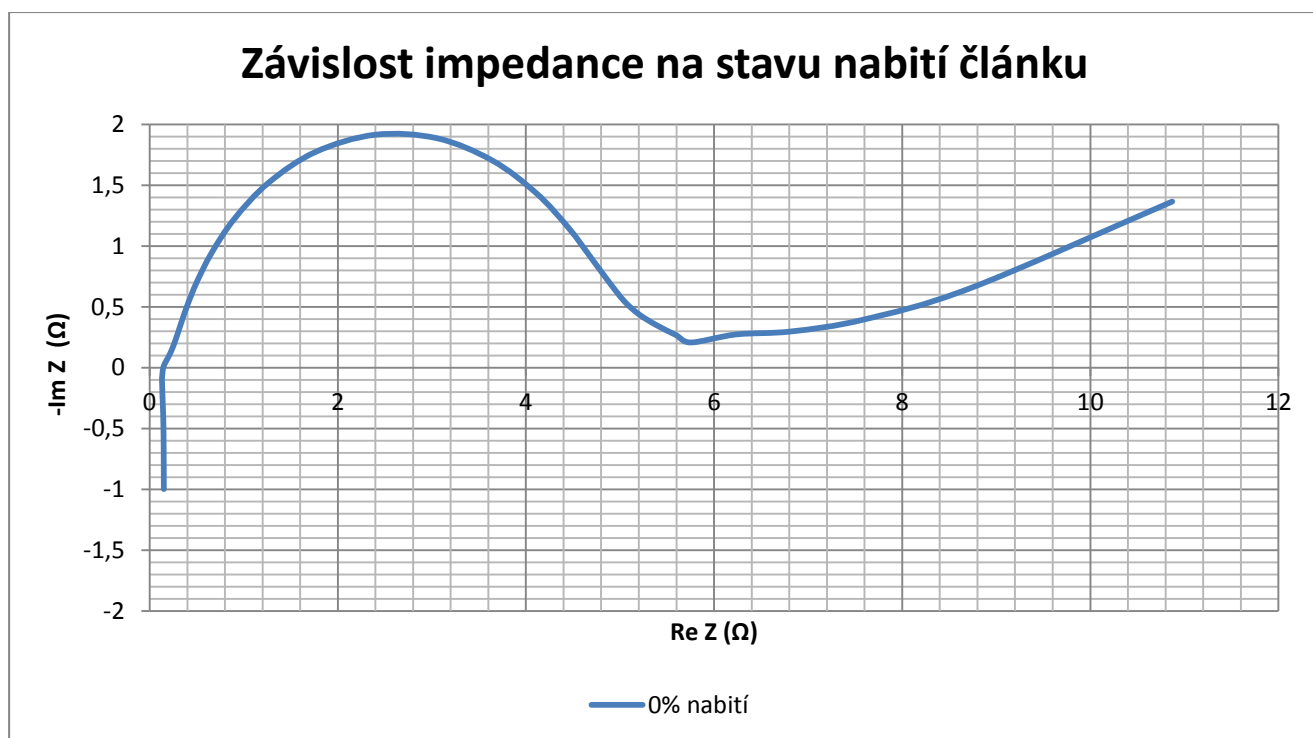
Obr. 23: Náhradní obvod experimentální elektrody č. 809

Parametry náhradního obvodu:

Parametr	Hodnota	Jednotka
R1	0,0161	Ohm
C1	45,39	F
R2	2,053e-3	Ohm
Q3	2309	F.s ^(a-1)
a3	0,6523	-
R3	0,9736e-3	Ohm
Q4	81,59	F.s ^(a-1)
a4	0,9575	-
R4	0,8489e-3	Ohm

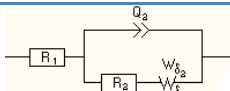


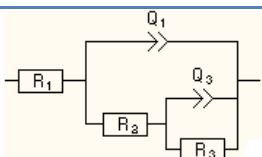
Obr. 24: Závislost odporu na stavu nabití článku pro 70% a 50%



Obr. 25: Závislost impedance na stavu nabití článku pro 0%

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

	100% nabití	50% nabití	0% nabití	
R1	0,0370	0,1227	0,1470	Ohm
Q2	1,1460	1,2310	0,0360	$F.s^{(a-1)}$
a2	0,7479	0,6442	0,8268	-
R2	0,0378	0,0526	4,95	Ohm
Rd2	0,1596	0,2630	0,55	Ohm
td2	2,2360	15,79	30	sec

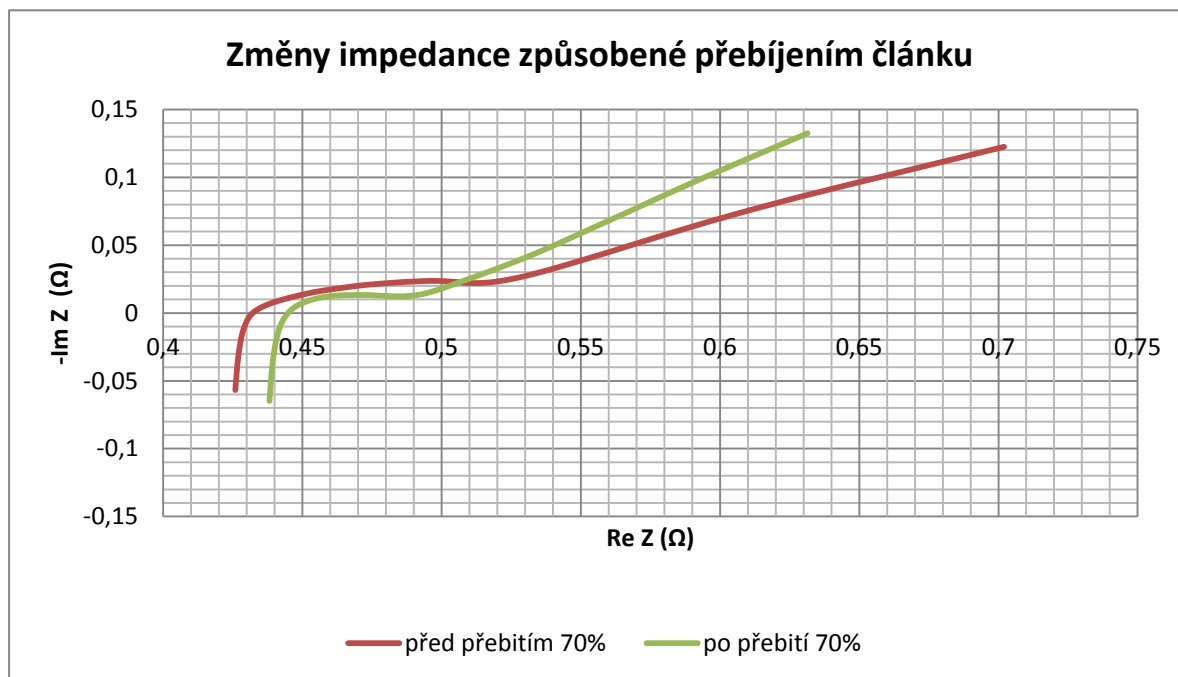
	100% nabití	50% nabití	0% nabití	
R1	0,0367	0,1238	0,1467	Ohm
Q2	8,588	14,22	0,0375	$F.s^{(a-1)}$
a2	0,3303	0,180	0,7863	-
R2	0,921e-3	1,43e-3	5,335	Ohm
Q3	0,1531	0,112	11,73	Ohm
a3	1	0,9972	0,9966	sec
R3	192,7	1,109	0,6261	ohm

8.2 ZMĚNY VLASTNOSTÍ ČLÁNKU ZPŮSOBENÉ PŘEBÍJENÍM

Během nabíjení se tvoří kyselina sírová H_2SO_4 a elektrolyt houstne. Po skončení nabíjení je na kladné elektrodě tmavohnědý oxid olovičitý (PbO_2) a na záporné elektrodě je jemně rozptýlené tmavošedé olovo. Nabíjení probíhá ve třech fázích. V první fázi po připojení nabíjecího proudu je charakterizováno zvětšováním napětí. Jde o oblast napětí mezi 1,75V až 2,2V (hustota elektrolytu se zvětšuje). Ve druhé fázi probíhá proměna síranu olovnatého a je ohraničeno napětím 2,2V až 2,45V. Zvětší se napětí článku při nabíjení nad hodnotu 2,45V začne se kromě síranu rozkládat i voda na vodík a kyslík a akumulátor začne

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

plynovat. Další přivedená energie se spotřebovává k rozkladu vody a akumulátor intenzivně začne plynovat. Během procesu plynování dochází k růstu tlaku v nádobě a v uzavřených systémech dochází k explozi.



Obr. 26: Změny impedance celého článku způsobené přebíjením

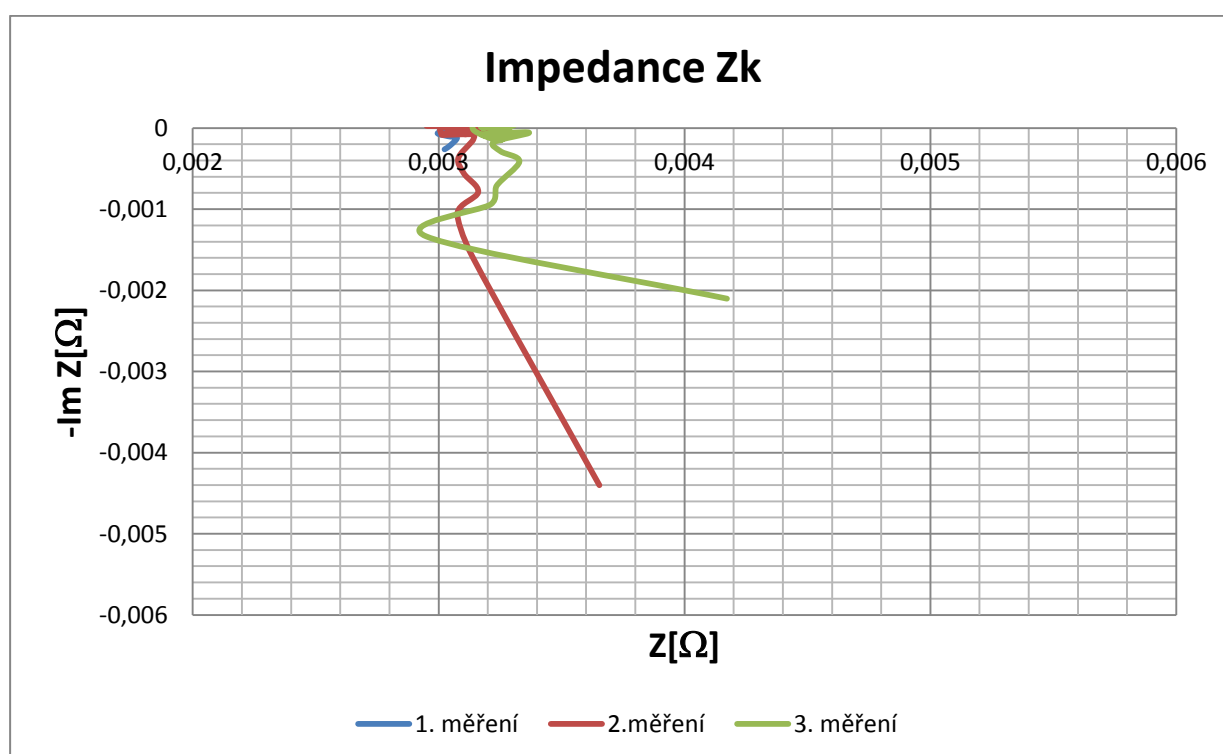
$R1 + Q1 / (R2 + W2) + C3 / R3$			
R1	Před přebitím	Po přebití	Ohm
a1	0,4276	0,4440	-
R2	0,0172	1,342	Ohm
s2	6,4050	357,70	Ohm.s ^{-1/2}
C3	0,4548	0,1875	F
R3	0,0755	0,0349	Ohm

8.3 MĚŘENÍ NA ZÁPORNÉ EXPERIMENTÁLNÍ ELEKTRODĚ Č. 3

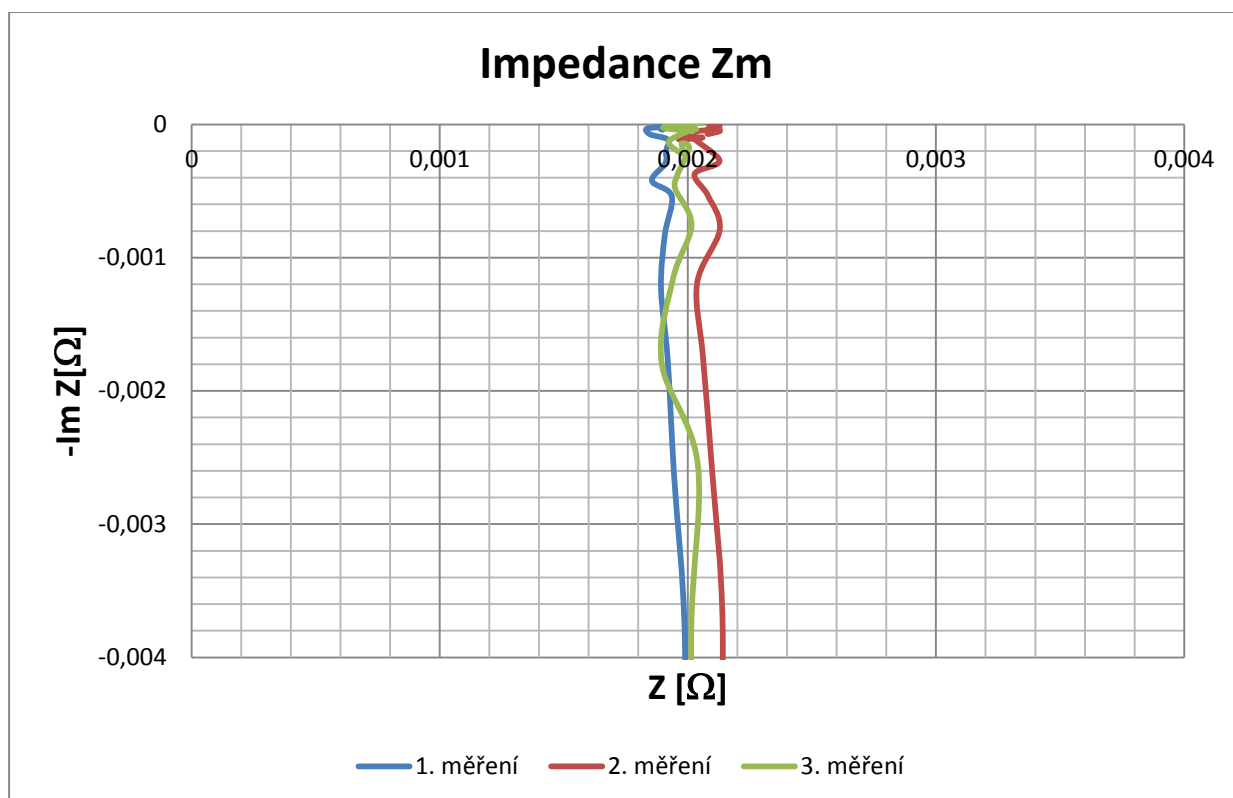
Pro měřicí experiment bylo vytvořeno šest experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebër. Měření probíhalo na elektrodě s přítlakem 4 N/cm^2 , na které probíhalo rychlocyklování v režimu simulujícím provoz hybridních vozidel. Aktivní hmota na záporné elektrodě obsahovala jediné aditivum 1 hmotnostní procento uhlíku N134 milled.

Nastavené parametry měření elektrody č. 3 pro galvanostatický režim:

Název	Nastavená hodnota/rozsah
Frekvenční rozsah:	10mHz – 100kHz
Vstupní amplituda:	30mA
Ustálení před měřením:	2 periody
Počet bodů na dekádu:	10
Počet měření na kmitočtu:	5
Přesnost nastavení proudu:	0,0015%



Obr. 27: Naměřená závislost impedance Z_k



Obr. 28: Naměřená závislost impedance Z_m

Srovnání stejnosměrné a střídavé metody:

Č.m.	Stejnoseměrná metoda		Střídavá metoda							
			Z - fit odečet		Korekce (0,35mΩ)		Absolutní Chyba		Relativní Chyba	
	Z_k	Z_m	Z_k	Z_m	Z_k	Z_m	Z_k	Z_m	Z_k	Z_m
	mΩ	mΩ	mΩ	mΩ	mΩ	mΩ	mΩ	mΩ	%	%
1.	1,342	2,320	1,906	3,052	1,556	2,702	0,214	0,382	15,94	16,46
2.	1,348	2,390	2,050	3,101	1,700	2,780	0,352	0,390	26,11	16,31
3.	1,383	2,551	2,070	3,148	1,720	2,798	0,337	0,247	24,36	9,68

Pozn.: 0,35mΩ přechodový odpor 2mm zdířek propojovacího přípravku

Příklad výpočtu (pro 1. řádek):

Výpočet impedance Z_m : $Z_m = Z_{k+m} - Z_k$ $Z_m = 4,958 - 1,906 = 2,702m\Omega$

Absolutní chyba: $\Delta_x = X_m - X_s$ $\Delta_x = 1,556 - 1,342 = 0,214 m\Omega$

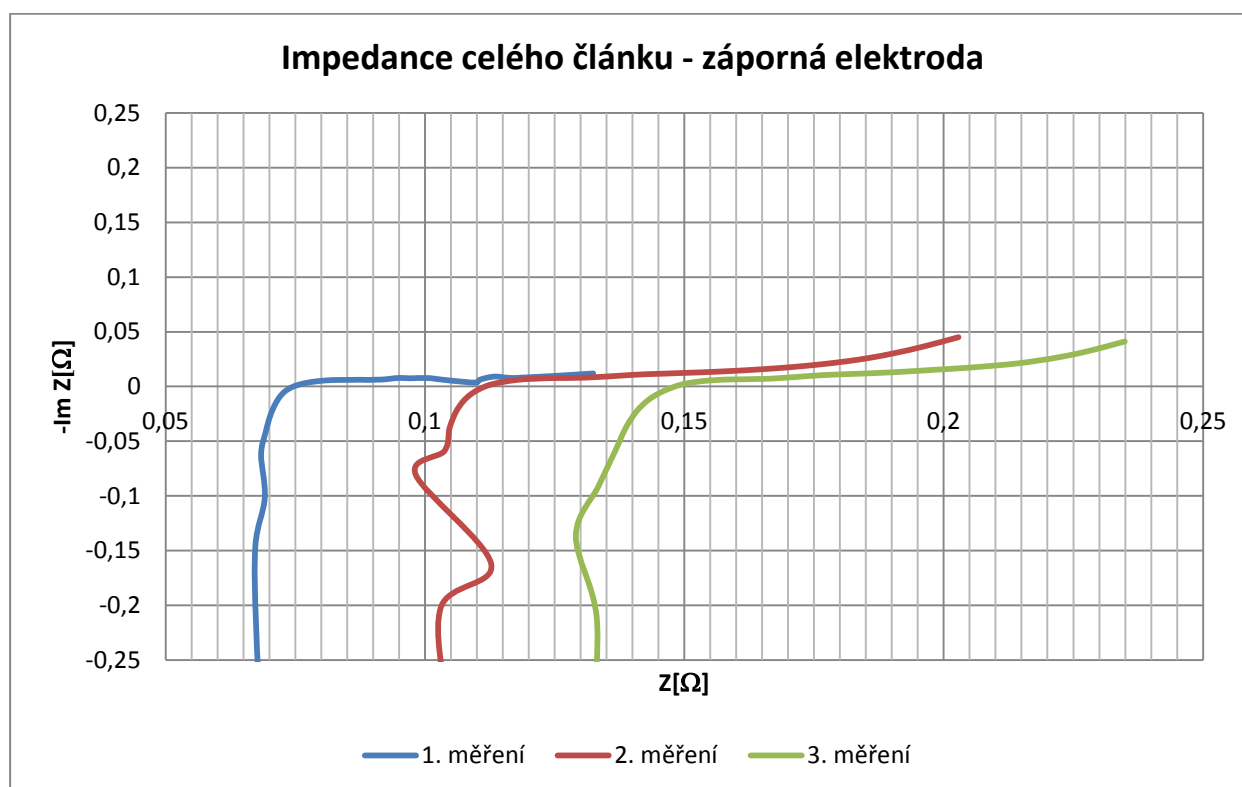
Relativní chyba: $\delta_x = \frac{X_m - X_s}{X_s}$ $\delta_x = \frac{1,556 - 1,342}{1,342} * 100 = 15,94\%$

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Změny v jednotlivých složkách vnitřního odporu elektrod olověného akumulátoru zřetelně odrážejí fyzikální a chemické procesy, které v něm probíhají.

Z naměřených výsledků vyplývá, že odpor je závislý na stavu elektrody (nabito/vybito), kvalitě aktivní hmoty při jejím rozpínání, ale hlavně na stáří elektrody.

U záporné elektrody na konci její životnosti po vybití převažuje degradace aktivní hmoty (vlivem sulfatace), která způsobuje ve vybitém stavu nárůst hodnot R_k i R_m , zatímco u nové záporné elektrody převažuje po vybití rozpínání aktivní hmoty, které způsobuje ve vybitém stavu pokles hodnot R_k .

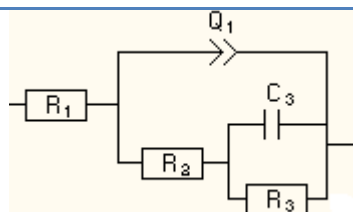


Obr. 29: *Závislost impedance celého článku*

Vyhodnocení impedančního spektra bylo provedeno pomocí programu EC-lab a funkce Z-fit s využitím možnosti výpočtu hodnot pro jednotlivé prvky. Záznam impedančního spektra v programu je uveden na obrázku 29. Průběh znázorněný reprezentuje měření na celém článku, teoreticky souhrn impedancí elektrolytu R_m a korozní vrstvy R_k . Z grafu je patrné, že na průběh můžeme aplikovat jeden RC článek sériově spojený s impedancí a paralelně připojený prvek s konstantní fází. Průběh vykazuje známku určitého zploštění, což znamená, že kapacity v náhradním obvodu by měli být nahrazeny prvkem kapacitního charakteru neměnicím fází.

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Změny obvodových parametrů během experimentu:



R1	a1	R2	C3	R3
(Ω)	(-)	(Ω)	(F)	(Ω)

$R1+Q1/(R2+C3/R3)$

1.	0,0727	0,1814	0,0035	0,0445	0,6572
2.	0,1102	0,2116	0,0398	0,0366	0,3453
3.	0,1394	0,2417	0,1280	0,0281	0,0336

Pozn.: závislost změny parametrů obvodových veličin pro celý článek

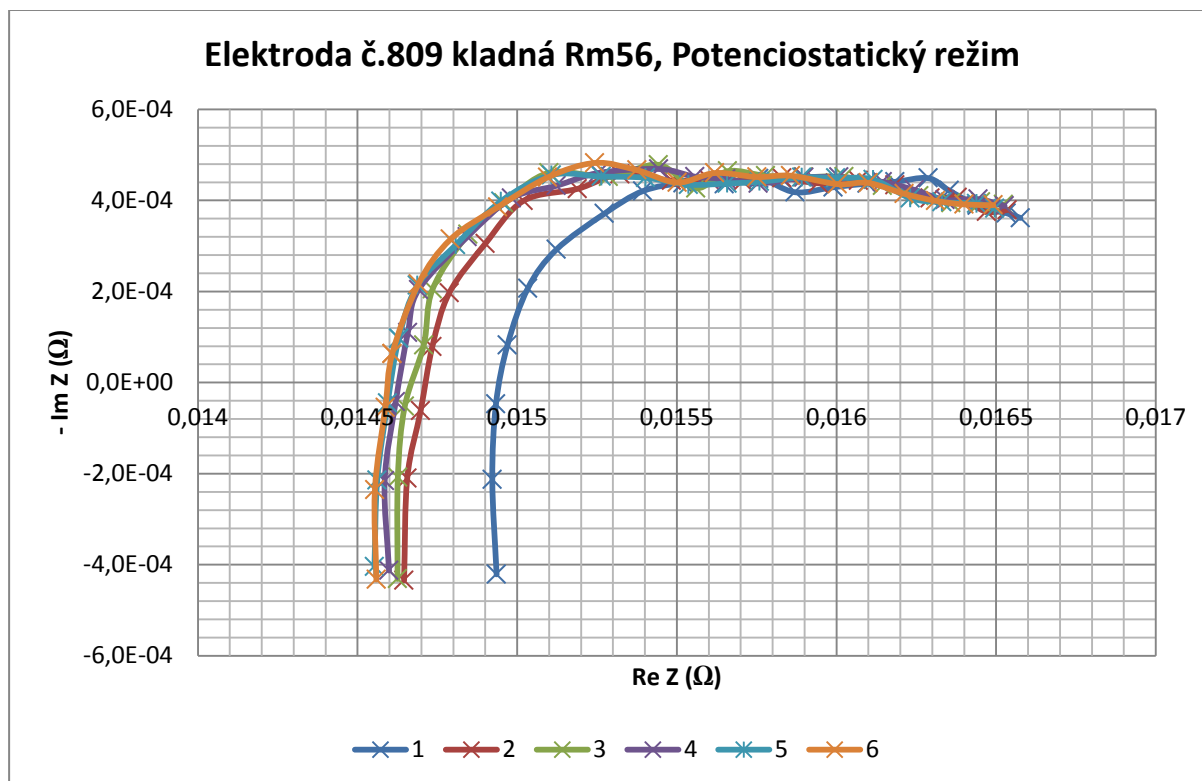
8.4 REPRODUKOVATELNOST MĚŘENÍ:

Účelem bylo provést měření v celkovém počtu šesti samostatných běhů a zjistit odchylky a způsobené změny v elektrochemickém článku.

8.4.1 POTENCIOSTATICKÝ REŽIM

Nastavené parametry měření elektrody č. 809 pro potenciostatický režim:

Název	Nastavená hodnota/rozsah
Frekvenční rozsah:	10mHz – 100kHz
Vstupní amplituda:	10mV
Ustálení před měřením:	2 periody
Počet bodů na dekádu:	10
Počet měření na kmitočtu:	5
Přesnost nastavení napětí:	0,0015%
Počet opakovaných měření	6x

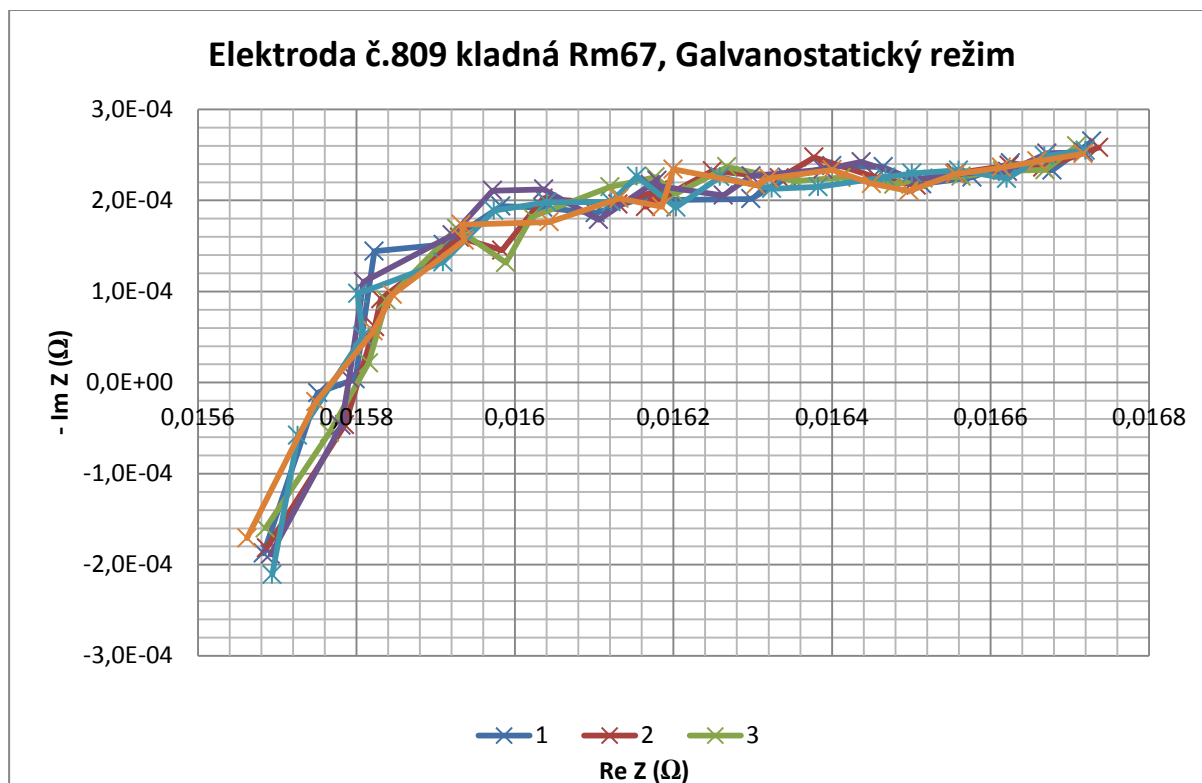


Obr. 30: Měření reprodukovatelnosti na experimentální elektrodě č. 809

8.4.2 GALVANOSTATICKÝ REŽIM

Nastavené parametry měření elektrody č. 809 pro galvanostatický režim:

Název	Nastavená hodnota/rozsah
Frekvenční rozsah:	10mHz – 100kHz
Vstupní amplituda:	30mA
Ustálení před měřením:	2 periody
Počet bodů na dekádu:	10
Počet měření na kmitočtu:	5
Přesnost nastavení proudu:	0,004%
Počet opakovaných měření	6x



Obr. 31: Měření na experimentální elektrodě č. 809

9 ZÁVĚR

V průběhu realizace práce jsem navštěvoval pravidelně pracoviště elektrochemických zdrojů Ústavu Elektrotechnologie FEKT VUT, kde jsem se podílel na výrobě experimentálních elektrod. Na elektrody po změření odporu přívodů byla nanášena aktivní hmota s požadovanými příměsemi s následným sestavením článků. Na článcích proběhl formační cyklus.

Cílem práce bylo provést měření metodou elektrochemické impedanční spektroskopie, stanovit hodnoty jednotlivých prvků. Měření slouží k zjišťování chemických změn, které probíhají uvnitř zkoumaného článku. Experimenty budou mít další využití pro výrobu olověných akumulátorů, s delší životností a větší kapacitou. Elektroodový systém lze popsat početným množstvím náhradních obvodů, které odpovídají aktuálnímu stavu. Pro správnost vyhodnocování měření a eliminaci chyb se musí vybírat nejvhodnější typ obvodu, který by měl odpovídat aktuálnímu a příštím stavu obvodu. Při nesprávném výběru náhradního obvodu dochází k vyhodnocovacím chybám, které se objeví pouze při změně obvodových parametrů.

Potenciostat/galvanostat jsme připojili ke zkoumanému systému podle zapojení z manuálu, které jsme si nejdříve ověřili na modelu. Měření pomocí potenciostatického režimu se neosvědčilo, z důvodu horší reprodukovatelnosti. Pro další měření byl použit galvanostatický režim s lepší reprodukovatelností. Pro zjištění reprodukovatelnosti měření bylo opakováno 6-krát. Změřena pozice R_m 6-7 a následně vyhodnocena odchylka měření pro 10mHz byla odchylka měření 0,05% ($\pm 8\mu\Omega$), pro měření 1Hz byla odchylka 1% ($\pm 0,2m\Omega$).

Pomocí měření jsme dokázali, že přívodní kabely pro propojení článku a propojovacího konektoru nemají vliv na měření. Měření bylo provedeno na stíněném a nestíněném kabelu o délce jednoho metru. Měření bylo provedeno na obou kabelech pro stejné nastavení se stejným výsledkem.

Obě použité měřicí metody dokážou splnit kladené požadavky měření (přesnost, vypovídající hodnoty měření, rychlost, možnost dalšího zpracování dat). Z hlediska rychlosti měření je stejnosměrná metoda rychlejší. Metoda nevyžaduje dlouhé měření pro stanovení jednotlivých impedancí. Elektrochemická impedanční spektroskopie vyžaduje dlouhodobé měření, vybavení pracoviště a zkušenosti operátora pro správné vyhodnocování dat. Hlavní předností spektroskopie se začíná projevovat při dlouhodobém pozorování, na základě

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

kterého je možné odhadnout změny vlastností parametrů. Pro kontrolu a porovnání metod bylo provedeno měření na článku se zápornými elektrodami. Pro měření se používal propojovací přípravek, který způsobil posun na x-ové ose, proto byla provedena korekce výsledků o stanovenou hodnotu.

Chyby měření mohou být způsobené nesprávným výběrem obvodu, který odpovídá aktuálnímu stavu, ale neprezentuje stav článku. Pro zlepšení a minimalizaci chyb (odchylek od naměřených hodnot) by se měli stanovit všechny nutné korekce měření a nalézt řešení pro minimalizaci odchylek. Přesnost metody je závislá na operátorovi, který vyhodnocuje neměřená data pomocí náhradních obvodů. Volba správného obvodu vyžaduje dlouhodobé pozorování a praxi.

Během realizace práce byl zahájen experiment, kde bylo vytvořeno šest experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebírek. Měření probíhalo na elektrodě s tlakem 4 N/cm^2 , na které probíhalo rychlocyklování v režimu simulujícím provoz hybridních vozidel. Aktivní hmota na záporné elektrodě obsahovala jediné aditivum 1 hmotnostní procento uhlíku N134 milled.

10 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] [Http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%20) [online]. [2008] [cit. 2008-09-29]. Dostupný z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_%28electricity%20)>.
- [2] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V.. Alternativní zdroje energie [online]. Brno: FEKT VUT, 2006. Dostupný z WWW <<http://www.feec.vutbr.cz/et/>>.
- [3] [Http://www.battery.cz/baterie-info](http://www.battery.cz/baterie-info) [online]. [2007] , 9 [cit. 2008-11-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.battery.cz/baterie-info>>
- [4] MACAULAY, David, ARDLEY, Neil. Mamutí kniha techniky. Praha : Nakladatelství Slovart, 1996. s. 288, 370
- [5] Baterie (elektřina) [online]. [2008] [cit. 2008-10-09]. Dostupný z WWW: <http://wikipedia.infostar.cz/b/ba/battery__electricity_.html>.
- [6] Historie akumulátorů [online]. [2008] [cit. 2008-10-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olovnab3.htm>>
- [7] Baterie [online]. [2008] [cit. 2008-10-09]. Dostupný z WWW: <<http://referaty.cz/referaty/referat.asp?id=3478&pageTitle=Prim%C3%A1rn%C3%AD%20%C4%8DI%C3%A1nky%20Baterie>>
- [8] Galvanický článek [online]. [2008] [cit. 2008-10-09]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanick%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek>
- [9] Elektrochemické metody [online]. [2007] [cit. 2008-10-09]. Dostupný z WWW: <http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektrob.htm>
- [10] ORAZEM, Mark E., TRIBOLLET, Bernard. Electrochemical Impedance Spectroscopy. [s.l.]: Wiley-Interscience, 2008. 560 s. ISBN 978-0470041406
- [11] SZABÓ, J. *Impedanční měření na olověném akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 21s. Vedoucí semestrální práce Ing. Pavel Abraham
- [12] BAČA, P. Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů, Teze disertační práce VUT FEKT Brno, 2000

Zlepšování užitečných vlastností olověného akumulátoru

Seznam zkratk a použitých symbolů:

Název	Popis	Jednotky
CPE / Q	Prvek s konstantní fází	$F.s^{(a-1)}$
Z	Impedance	Ω
U	Napětí	V
I	Proud	mA
F	Frekvence	Hz
δ_x	Relativní chyba	%
Δ_x	Absolutní chyba	m Ω
R	Odpor	Ω
C	Kapacita	F
P	Přítlak	N/cm ²
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie	-