

# ELEKTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY ON LEAD-ACID ACUMULATORS

**Sebastian Vaculík**

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xvacul16@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Pavel Abraham

E-mail: xabrah02@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This article deals with electrochemical impedance spectroscopy and its use within lead-acid batteries. The four point measuring method that use alternating current is also described. Then experimental data are presented that show us how measurement affects lead-acid accumulator.

**Keywords:** Electrochemical impedance spectroscopy, lead-acid accumulator.

## 1. ÚVOD

S rozvojem alternativních zdrojů elektrické energie souvisí i potřeba jejího akumulování. K tomu se mimo jiné využívají také olovené akumulátory, mezi jejichž nesporné výhody patří nízká pořizovací cena, vysoká spolehlivost, nízké nároky na údržbu a vysoká recyklovatelnost. Jejich hlavní nevýhodou je naopak vysoká hmotnost a relativně nízká životnost, způsobená ve většině případů elektrochemickými změnami probíhajícími na kladné elektrodě.

## 2. ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Základní princip elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) spočívá v buzení zkoumaného systému malým harmonickým signálem a zkoumáním jeho odezvy na tento signál. Se změnou frekvence dochází i ke změnám impedance [1]. Výsledky tvoří impedanční křivku.

Vzhledem k tomu, že většina elektrochemiků a vědců, zabývajících se touto problematikou nemá dostatečné matematické znalosti pro přímé vyhodnocení získaných dat, používá se většinou elektrických náhradních obvodů, kterými se zkoumané děje modelují. Při použití tohoto způsobu je však nutné dbát na zachování linearitu, protože impedance, admitance a reaktance jsou definovány pouze v teorii lineárních obvodů [2].

## 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1. ČTYŘBODOVÁ ROZDÍLOVÁ METODA STŘÍDAVÝM PROUDEM

Jedná se o dvoukrokovou měřicí metodu, kdy v:

1. *kroku*: jsou připojeny proudové vodiče na 1. a 4. žebro, a měří se odezva mezi 2. a 3. žebrem. Tuto odezvu tvoří impedance aktivní hmoty mezi žebry  $Z_{m2-3}$ , protože ostatními impedancemi proud neprotéká.

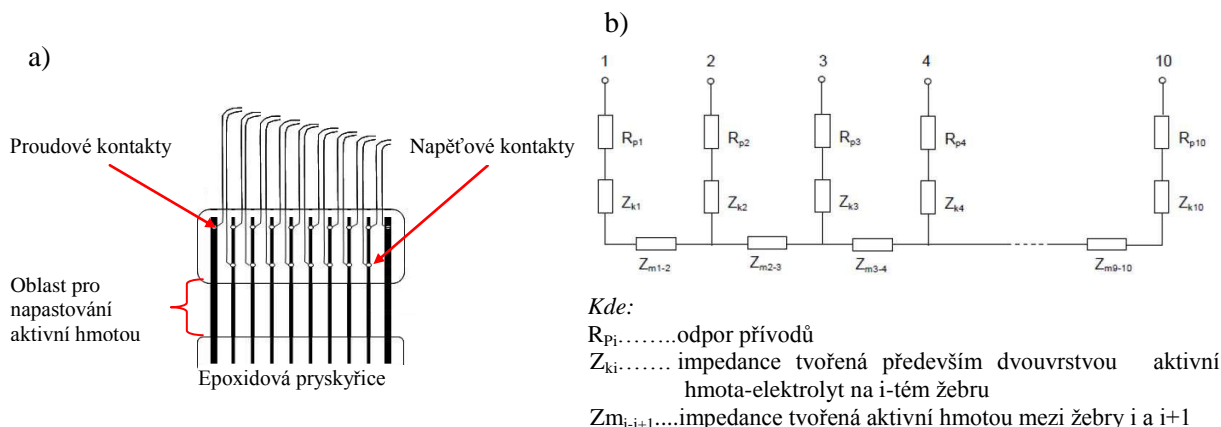
$$\frac{U_{2-3}}{I_{1-4}} = Z_{m2+3} \quad (1)$$

2. *kroku*: jsou připojeny proudové vodiče na 2 a 4. žebro, a měří se stále odezva mezi 2. a 3. žebrem. Ta je tvořena především impedancí aktivní hmoty mezi žebry  $Z_{m2-3}$ , dvouvrstvy hmota - elektrolyt  $Z_{k2}$  a odporem přívodu  $R_{p2}$ .

$$\frac{U_{2-3}}{I_{2-4}} = Z_{m2-3} + Z_{k2} + R_{p2} \quad (2)$$

Pro úplnost je nutné uvést, že odpory přívodů u všech experimentálních elektrod jsou měřeny a evidovány ihned po jejich výrobě. A tedy odečtením rovnice (1) a hodnoty  $R_{p2}$  od rovnice (2) dostáváme hledanou  $Z_{k2}$ , tedy impedanci tvořenou především dvouvrstvou hmota - elektrolyt.

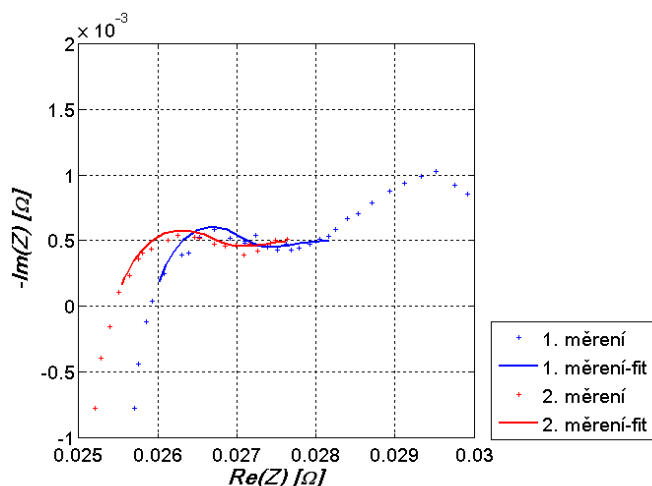
Zde byl jako příklad uveden postup pro měření impedance mezi 2. a 3. žebrem, ale jednoduchou modifikací můžeme samozřejmě určit i impedance mezi ostatními žebry.



**Obrázek 1:** a) Experimentální elektroda, b) Náhradní schéma experimentální elektrody.

#### 4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Cílem prvního zde uvedeného měření, bylo ukázat, jak je zkoumaný článek ovlivněn průchodem budicího signálu. Tento experiment probíhal následujícím způsobem:



**Obrázek 2:** Průběhy znázorňující impedanci mezi 3. a 4. žebrem.

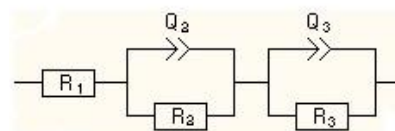
že měření ovlivňuje zkoumaný článek, neboť při jeho opakování dochází k mírnému poklesu impedance. V místě, kde graf protíná reálnou osu, klesá hodnota ohmického odporu o 1,62 %. V bodě prvního lokálního maxima tento pokles činí 1,76 % reálné i imaginární složky impedance. Toto ovlivnění je však tak malé, že ho můžeme při experimentech zanedbat.

Po úplném vybití akumulátoru se tento nechal přibližně 1,5 h odpojený, aby nedošlo ke zkreslení naměřených hodnot vlivem probíhajících difuzních jevů. Po tomto čase činila změna napětí méně než  $10 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ . Pak už bylo možné měřit. Nejprve byla použita čtyřbodová rozdílová metoda střídavým proudem na kladnou elektrodu, poté dvoubodová na celý článek. Nakonec byla tato měření provedena ve stejném pořadí znovu.

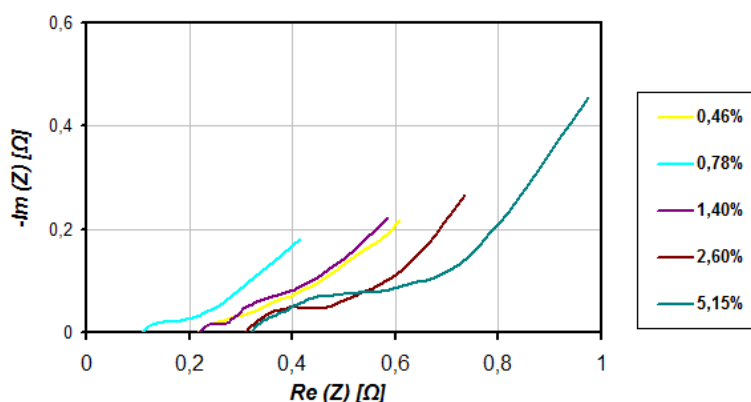
Obrázek č. 2 (vlevo) znázorňuje změněnou impedanci hmoty mezi 3. a 4. žebrem. Výsledné hodnoty byly získány výše uvedeným postupem.

Ze znázorněných průběhů je patrné,

Pro fitování byl zvolen náhradní obvod, znázorněný na obrázku č. 3, který představuje dvě nehomogenní dvouvrstvy.



**Obrázek 3:** Zvolený elektrický náhradní obvod.



**Obrázek 4:** Výsledky měření experimentálních článků s různými koncentracemi  $\text{TiO}_2$  v hmotě záporné elektrody.

průběh naměřený na článku s koncentrací 0,46 %. Pro bližší určení dějů, ke kterým v těchto člancích dochází by však bylo potřeba provést více měření.

Oba výše uvedené experimenty byly provedeny na přístroji Potentiostat VSP. Při měření bylo použito nastavení uvedené v následující tabulce:

<b>Kmitočet</b>	100 000 - 0,001 Hz
<b>Bodů na dekádu</b>	6
<b>Amplituda budicího signálu</b>	30 mA
<b>Doba ustálení</b>	2 periody
<b>Počet měření na jednom kmitočtu</b>	2
<b>Proudové omezení</b>	100 mA

**Tabulka 1:** Nastavení přístroje Potentiostat VSP.

## 5. ZÁVĚR

Cílem prvního měření, uvedeného v této práci bylo určení míry ovlivnění zkoumaného článku průchodem budicího signálu. Tento experiment spočíval ve vyhodnocení dvou po sobě jdoucích měření a určení jejich vzájemné odchylky. Výsledky ukazují, že ovlivnění zkoumaného článku lze při experimentech zanedbat.

Druhý experiment se zabývá zkoumáním experimentálních článků s různými koncentracemi oxidu titaničitého v aktivní hmotě záporné elektrody. Výsledky uvedené na obrázku č. 4 ukazují, že s rostoucí koncentrací vzrůstá také hodnota ohmického odporu. Pro bližší určení dějů, ke kterým zde dochází, by však bylo nutné provést další měření.

## REFERENCE

- [1] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
- [2] MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. Journal of power sources. 1999, vol. 51, no. 8-9, p. 1376-1388.