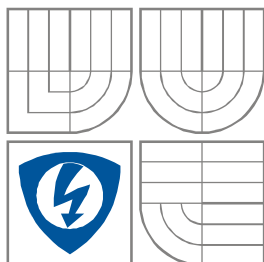


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A
KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

VLIV ŽELEZA NA NABÍJITELNOST NIKLOVÝCH AKUMULÁTORŮ

THE INFLUENCE OF IRON ON NICKEL ACCUMULATOR CHARGING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

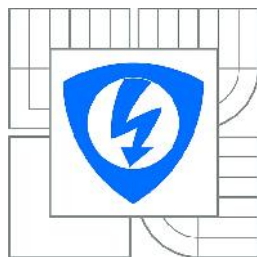
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ MIČÁK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. DAVID PLÉHA

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Tomáš Mičák

ID: 106634

Ročník: 3

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Vliv železa na nabíjitelnost niklových akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte vliv železa na vývin kyslíku při nabíjení alkalických akumulátorů. Zaměřte se na to, jakým způsobem ovlivňuje železo obsažené v systému posun potenciálu plynování kyslíku a tím snižuje účinnost nabíjení akumulátoru. Prostudujte vliv teploty na tento jev.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 2.6.2011

Vedoucí práce: Ing. David Pléha

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou vlivu železa na nabíjení niklových akumulátorů, přesněji na její kladnou elektrodu.

Teoretická část popisuje porovnání jednotlivých akumulátorů na našem trhu, důležité vlastnosti Ni-Cd akumulátorů, princip jejich funkce, jevy, které probíhají při cyklování Ni-Cd článků a metodu měření, která bude využita při zjišťování vlivu železa.

Praktická část se zabývá vlivem železa na vývin kyslíku při nabíjení akumulátoru na to, jakým způsobem ovlivňuje železo posun potenciálu plynování kyslíku a na to jak působí vliv teploty pro daný jev.

Abstract

This bachelor's thesis is dealing with a problematics of iron influence on charging of accumulator, more precisely on its cathode.

The theory describes comparison of an accumulators at our market, important properties of Ni-Cd accumulators, their function principle, events happening during charge-discharge cycles of Ni-Cd cells and measuring method that will be used to verify of the iron influence.

The practical part deals with the influence of iron on the development of oxygen during process of battery charging, on how iron affects the potential shift of oxygen gassing and how temperature affects this event.

Klíčová slova

Ni-Cd článek, elektroda, α fáze, β fáze, elektrolyt, cyklická voltametrie

Keywords

Ni-Cd cell, electrode, α phase, β phase, electrolyte, cyclic voltammetry

Bibliografická citace

MIČÁK, T. Vliv železa na nabíjitelnost niklových akumulátorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 46 s. Vedoucí s bakalářské práce Ing. David Pléha.

Prohlášení

Jako autor bakalářské práce na téma Vliv železa na nabíjitelnost niklových akumulátorů dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské 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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 1. června 2010

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu Bakalářské práce Ing. Davidovi Pléhovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé Bakalářské práce.

V Brně dne 1. června 2010

.....
podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	7
SEZNAM TABULEK	8
ÚVOD	9
1. AKUMULÁTORY	10
1.1. DRUHY AKUMULÁTORŮ	10
1.1.1 Ni-Cd akumulátory	10
1.1.2 Ni-MH akumulátory.....	12
1.1.3 Li-Ion akumulátory.....	13
1.1.4 Olověné akumulátory.....	15
2. ELEKTROLYT	18
2.1 HYDROXID LITHNÝ (LiOH).....	18
2.2 HYDROXID DRASELNÝ (KOH).....	19
2.3 ELEKTROLYTICKÁ VODIVOST	20
3. PRINCIP NI-CD.....	21
3.1 REAKCE V NI-CD	21
3.2 NABÍJENÍ NI-CD	22
4. POPIS Kladné ELEKTRODY NI-CD BATERIE	24
4.1 HYDROXID NIKELNATÝ Ni(OH) ₂	24
4.2 ALFA A BETA FAZE.....	25
5. CYKlická VOLTAMETRIE.....	27
5.1 VRATNÉ ELEKTRODOVÉ REAKCE.....	29
5.2 NEVRATNÉ ELEKTRODOVÉ REAKCE.....	29
6. PRAKTICKÁ ČÁST	31
6.1 ELEKTRODEPOZICE.....	31
6.2 CYKlická VOLTAMETRIE.....	32
ZÁVĚR.....	37
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	39
SEZNAM PŘÍLOH	40

Seznam obrázků

Obr. 1: Schéma konstrukce Ni-cd článku, převzato z [3]	11
Obr. 2: Schéma konstrukce Ni-MH článku, převzato z [3]	12
Obr. 3: Reakce nabíjení a vybíjení Li-Ion akumulátorů, převzato z [3]	14
Obr. 4: Schématické znázornění procesů nabíjení, převzato z [3]	16
Obr. 5: Hydroxid Lithný.....	19
Obr. 6: Hydroxid draselný.....	19
Obr. 7 Měrná vodivost běžných elektrolytů v závislosti na koncentraci, převzato z [8]	20
Obr. 8: Situace na elektrodách při různých stavech nabití, převzato z [2]	22
Obr. 9: Typická nabíjecí napěťová charakteristika Ni-Cd a Ni-MH článku, převzato z [2]	23
Obr. 10: Hydroxid Nikelnatý Ni(OH) ₂	24
Obr. 11: Bodeho diagram α , β a γ -Ni(OH) ₂ během cyklování, převzato z [5]	25
Obr. 12: Porovnání CV charakteristiky α a β -Ni(OH) ₂ v 1M KOH, převzato z [6].....	25
Obr. 13: Hmotnostní změny během cyklování α -fáze Ni(OH) ₂ , převzato z [6]	26
Obr. 14: CV grafické znázornění, převzato z [9]	27
Obr. 15: Typický CV voltamogram, převzato z [7].....	28
Obr. 16: Potenciodynamická polarizační křivka, převzato z [7]	30
Obr. 17: Tříelektrodové zapojení v CV, převzato z [9]	31
Obr. 18: Porovnání CV charakteristik při změně teploty pro 5. cyklus, 30, 40 a 50 °C 1M KOH, pomocná elektroda Pt, referentní elektroda Hg/HgO.....	32
Obr. 19: Porovnání CV charakteristik při změně teploty pro 5. cyklus, 30, 40 a 50 °C, 6M KOH, pomocná elektroda Pt, referentní elektroda Hg/HgO.....	32
Obr. 20: Porovnání Fe plátu s Niklovým, 1M KOH, 5. cyklus	33
Obr. 21: Porovnání CV charakteristik při teplotě 50 °C, 1M KOH a 6M KOH, 5 cyklus.....	34
Obr. 22: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe ₂ O ₃ v 1M KOH, 5 cyklus	35
Obr. 23: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe ₂ O ₃ v 6M KOH, 5 cyklus	35
Obr. 24: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe ₃ O ₄ v 1M KOH, 5 cyklus	36
Obr. 25: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe ₃ O ₄ v 6M KOH, 5 cyklus	36

Seznam tabulek

Tab. 1 Porovnání některých významných článků.....	17
Tab. 2 Přehled polohy píku pro hmoty $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}_3\text{O}_4$, 5 cyklus	33
Tab. 3 Přehled píku pro hmotu $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$ při teplotách 30,40 a 50 °C, 5 cyklus	34

Úvod

Sekundární články jsou akumulátory, které lze znovu dobít, a to ve stovkách až tisících cyklů. Chemické reakce, které v nich probíhají jsou vratné, s účinností často značně převyšující 99%. Lze je proto aktivně používat dlouhou dobu s nutnými odstávkami pro dobíjení.

V současné době se vyrábějí v mnoha velikostech pro velmi široké spektrum aplikací. Dodávané výkony se pohybují od W do stovek kW (jsou to akumulátory pro napájení notebooků, mobilů či jiných drobných přístrojů). Bývají ovšem zpravidla několikrát dražší, než výkonově ekvivalentní zdroje primární. [1]

Nejběžnější typy akumulátorů jsou založeny na elektrochemickém principu. Elektrochemické akumulátory využívají přeměnu elektrické energie na energii chemickou, kterou je možno v případě potřeby transformovat zpět na elektrickou energii.

Akumulátor je tzv. sekundární článek, který je potřeba nejdříve nabít a teprve potom je možné jej použít jako zdroj elektrické energie. Primární články dodávají elektrickou energii ihned po svém sestavení a zpravidla je není možné dobít (zinkouhlíkové akumulátory). Typy akumulátorů rozlišujeme podle jejich chemického složení.

1. Akumulátory

Akumulátory elektrické energie pracují na různých principech například tepelná, chemická či jiná akumulace energie. Nejznámější je průmyslový princip akumulace energie do potenciální energie vody v přečerpávacích elektrárnách. V případě, že elektřina slouží k výrobě tepla, dá se akumulovat i vytvořené teplo.

Princip akumulátorů je v tom, že procházející proud v elektrochemickém akumulátoru vyvolá vratné chemické změny, které se projeví rozdílným elektrochemickým potenciálem na elektrodách. Z elektrod se pak dá čerpat na úkor těchto změn elektrická energie zpět. Protože jsou napětí na člancích elektrochemických akumulátorů relativně malá (okolo 1,2–3,7 V), jsou tyto články také sdružovány do akumulátorových baterií pro dosažení vyššího napětí.

1.1. Druhy akumulátorů

1.1.1 Ni-Cd akumulátory

Nikl-kadmiový akumulátor, zkráceně Ni-Cd, je druh galvanického článku. Ni-Cd akumulátory se vyrábějí od počátku 20. století, kdy se používaly podobně jako olovené a Ni-Fe akumulátory zejména v železniční dopravě. Problematickým rysem tohoto akumulátoru je jedovatost kadmia, z něhož se skládá jedna z jeho elektrod a tedy nezbytnost sběru opotřebovaných Ni-Cd akumulátorů (stejně jako v případě Pb akumulátorů). Svými vlastnostmi se jinak podobá novějšímu Ni-MH akumulátoru. Jmenovité napětí jednoho článku je 1,2 V. V plně nabitém stavu dosahuje napětí k 1,35 V a vybitý článek má 0,8-1,0 V.

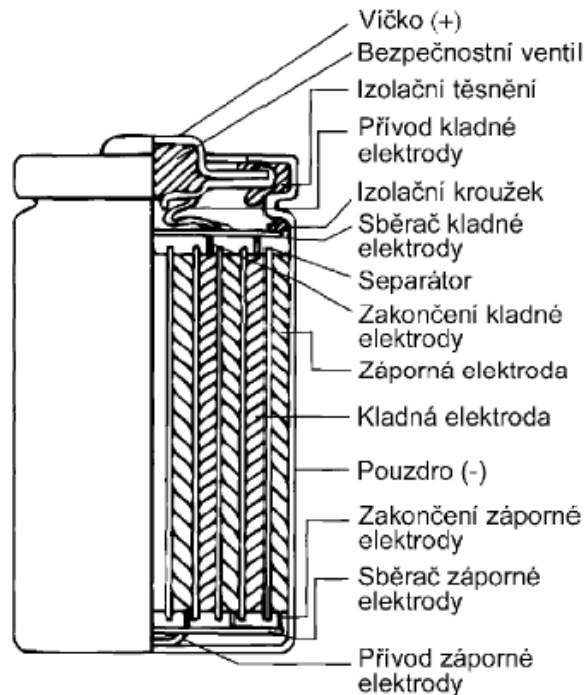
Elektrochemická reakce

V nabitém stavu je aktivní hmota kladné elektrody z oxid-hydroxidu niklitého - NiO(OH) - a záporná elektroda je tvořena kadmíem - Cd. Elektrolyt je zásaditý; obvykle je to vodní roztok hydroxidu draselného (KOH).

Rovnice vybíjení: $\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$

Na záporné elektrodě: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$

Na kladné elektrodě: $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$



Obr. 1: Schéma konstrukce Ni-cd článku, převzato z [3]

Tyto akumulátory jsou skvělé z hlediska spolehlivosti a životnosti. Jednotlivé články umožňují libovolnou konfiguraci velikostí a napětí a zajišťují stálé pracovní napětí v různých teplotách. Ale z důvodu nízké kapacity a obsahu nebezpečného kadmia se výroba i používání Ni-Cd článků postupně ukončuje.

Tento typ akumulátorů trpí tzv. paměťovým efektem. Tento jev nastává při opakovaném vybíjení Ni-Cd akumulátorů na malou, ale vždy stejnou hloubku vybití a to minimálně 50x za sebou. Jeho podstatou jsou změny krystalové struktury záporné elektrody. Je to reverzibilní jev snadno odstranitelný plným vybitím a nabitím akumulátoru. Nejčastěji byl paměťový efekt zaměňován s přebíjením akumulátoru. Vybíjení článků před nabíjením v nabíječích pouze s časovým ukončením nabíjení bylo doporučováno z důvodu zamezení přebíjení, ne pro zamezení vzniku paměťového efektu.

Výhody:

- Vysoká spolehlivost a životnost
- Možnost velmi vysokých proudů
- Schopnost velmi rychlého nabíjení
- Velký rozsah pracovních teplot pro vybíjení
- Odolnost vůči rázům a vibracím

Nevýhody:

Menší měrná energie vztažená na hmotnost / objem

Náhlý pokles napětí na konci vybíjení

Obsah kadmia - látka škodlivá životnímu prostředí

1.1.2 Ni-MH akumulátory

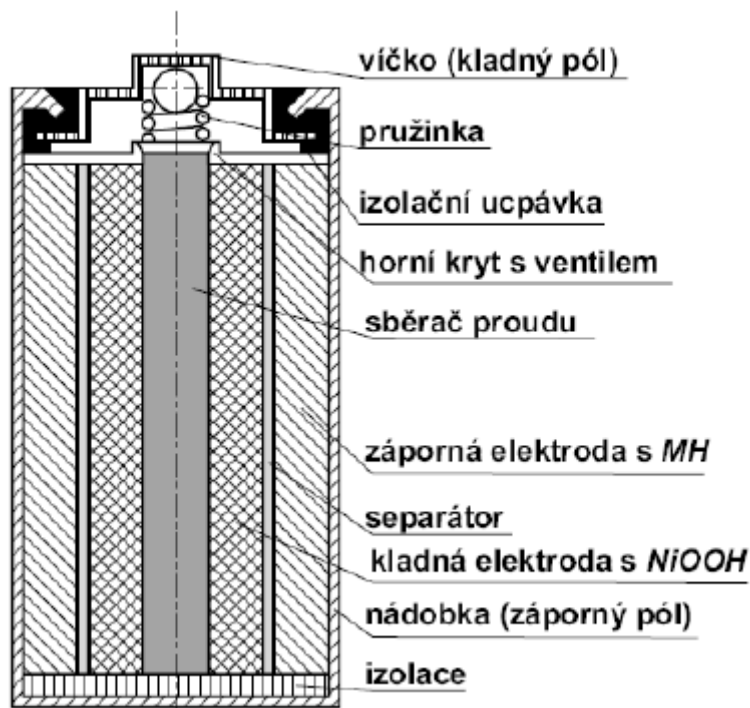
Jsou známy asi deset let. Pracují na podobném principu jako Ni-Cd akumulátory, ale místo kadmia využívají slitin kovů schopných absorbovat vodík do své krystalové mřížky.

Velmi rychlým vývojem Ni-MH články získaly dominantní postavení na trhu a v současné době splňují nejpřísnější požadavky přístrojů s velkým odběrem elektrického proudu jako jsou např. digitální fotoaparáty. Ni-MH akumulátory se dodávají ve válcovém nebo prizmatickém provedení (kapacita jednoho článku 0.5 - 5 Ah) a jejich konstrukce je velmi podobná jako u akumulátorů Ni-Cd. Ať už přebíjení či úplné vybíjení akumulátorů mají za následek snižování výkonu. [1]

Elektrochemická reakce

Na záporné elektrodě: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$

Na kladné elektrodě: $\text{MH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$



Obr. 2: Schéma konstrukce Ni-MH článku, převzato z [3]

Akumulátor je ještě opatřen bezpečnostním ventilem pro případ nadměrného vyvíjení plynného vodíku.

Nevhodné nabíjení může snížit životnost Ni-MH akumulátorů (počet cyklů, po které lze akumulátory nabíjet). Rovněž používání těchto akumulátorů při vysokých teplotách, vlivem horkého prostředí může snížit životnost.

Optimální podmínky pro skladování Ni-MH akumulátorů jsou: teplota 5 až 25°C a relativní vlhkost 65±20%. Ni-MH akumulátory se skladují v nabitěm stavu, každých 6 měsíců je potřeba je dobít 50% jmenovité kapacity.

Nevýhoda je samovolné vybíjení akumulátorů. Technologickou novinkou u nabíjecích Ni-Mh akumulátorů, se kterou přišla jako první firma Sanyo se svými bateriemi Eneloop je, že se akumulátory samovolně nevybíjejí, lépe zvládají zimní teploty a v neposlední řadě se stávají svou nenáročností velice komfortními při svém použití.

Výhody:

- Větší měrná energie vztažená na hmotnost / objem než u NiCd
- Menší zátěž na životní prostředí
- Vyšší kapacita oproti Ni-CD
- Nižší hmotnost oproti Ni-CD

Nevýhody:

- Menší rozsah klimatických a mechanických odolností
- Větší samovybíjení
- Vyšší vnitřní impedance
- Vyšší pořizovací cena oproti Ni-Cd
- Větší hmotnost

1.1.3 Li-Ion akumulátory

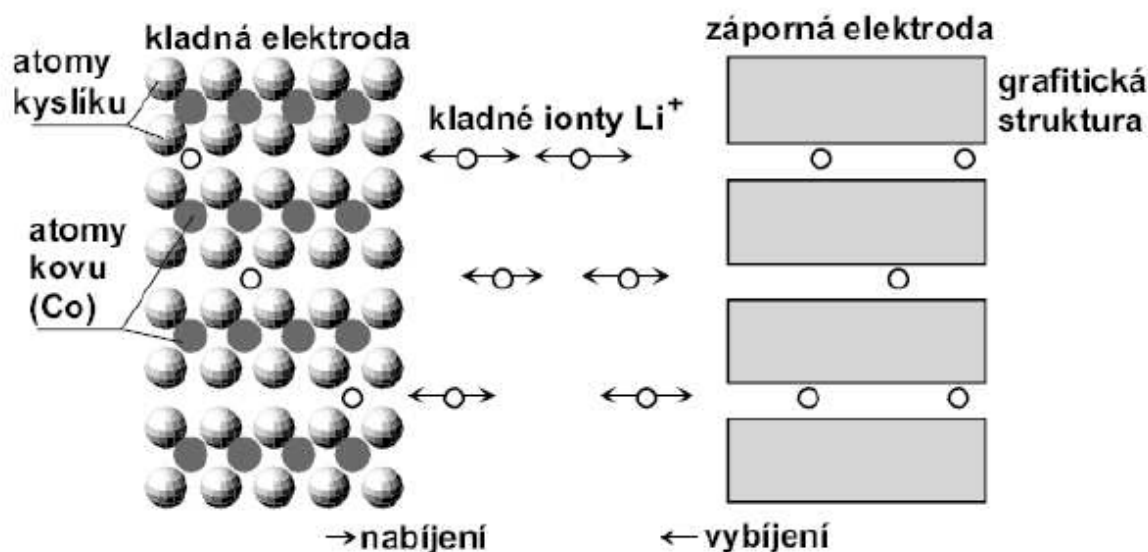
Jsou komerčně dostupné od roku 1993 a v současné době již patří k běžným produktům řady renomovaných firem. Lithium-iontové akumulátory (zkráceně Li-Ion akumulátory) jsou druhem nabíjecích akumulátorů běžně používaných ve spotřebitelské elektronice. Kvůli vysoké hustotě energie vzhledem k objemu se výborně hodí pro přenosná zařízení. V současnosti je to v této oblasti asi nejvíce používaný typ. Mají malé samovybíjení a jednoduše se nabíjejí. Je však třeba s nimi zacházet šetrněji než s akumulátory Ni-Cd nebo Ni-MH. Hodí se pro přístroje s malým a středním odběrem. U Li-Ion akumulátorů je anoda vyrobená z uhlíku, katoda je oxid kovu a elektrolyt je lithiová sůl v organickém rozpouštědle. Články Li - ion obsahují lithium pouze v podobě iontů, nikoliv v kovové formě.

Optimální podmínky pro skladování akumulátorů jsou teplota 0 až 25°C a relativní vlhkost 65±20%. Akumulátory se skladují v nabitém stavu. Přestože mají malé samovybití, doporučuje se každých 6 měsíců je dobít 50% jmenovité kapacity. Je to hlavně proto, že elektronika, která je součástí Li-Ionových akumulátorů, má sice nepatrný, ale neustálý odběr energie. Pokles napětí může způsobit náchylnost elektroniky na statickou elektřinu. V případě složitějších elektroniky pak vymazání důležitých hodnot z paměti elektronických obvodů.

Vnitřní odpor článku je nízký a umožňuje tedy odběr značných proudů. Článek má vysokou životnost a po 500 nabíjecích a vybíjecích cyklech klesá jeho kapacita pouze o 10 - 20%. Paměťový efekt zde neexistuje, článek je možno dobít z jakékoli úrovně vybití. [1]

Chemická reakce

Chemický proces v článku spočívá pouze v transportu iontů lithia. Během nabíjení putují kladně nabitě lithiové ionty k záporné elektrodě, kde se ukládají do volných míst v uhlíkové struktuře. Při vybíjení probíhá s 99% účinností proces opačný. Zde je to vidět na obr.3



Obr. 3: Reakce nabíjení a vybíjení Li-Ion akumulátorů, převzato z [3]

Při nabíjení Li-ion je třeba velmi přesně dodržet konečné nabíjecí napětí. Uvádí se, že již malé překročení nabíjecího napětí podstatně zkrátí dobu života článku, při napětí menším se článek nenabije na plnou kapacitu. Konečné nabíjecí napětí je podle typu článku 4,1 nebo 4,2 V a je třeba jej dodržet s přesností ±1 %.

Výhody:

Vysoké napětí - 3.6V / 3.7 V
Vysoká měrná energie vztažená na hmotnost / objem než u Ni-Cd, N-iMH
Nízká hmotnost
Nízké samovybíjení - okolo 8% za měsíc
Nezávadné pro životní prostředí
Lepší indikace stavu zbytkové kapacity akumulátoru

Nevýhody:

Dlouhá doba nabíjení
Veliká náchylnost na přebíjení a podbíjení
Malý vybíjecí proud
Vysoká vnitřní impedance
Vysoká pořizovací cena

1.1.4 Olověné akumulátory

Olověný akumulátor je dnes nejpoužívanějším sekundárním zdrojem. Velmi rozšířené použití těchto akumulátorů se vysvětluje jejich přijatelnou cenou, spolehlivostí a dobrým výkonem. První akumulátor zhotovil r. 1859 francouzský badatel Gaston Planté. Velmi zjednodušeně lze říci, že olověný akumulátor tvoří olověné desky (elektrody), ponořené do zředěné kyseliny sírové.

Olověný akumulátor má omezení, které spočívá v tom, že když je vybit - i částečně - a delší dobu v tomto stavu setrvává tak na jeho elektrodách dochází k prakticky nevratným změnám tzv. sulfataci, která výrazně snižuje jeho kapacitu. Proto poté, co je olověný akumulátor používán, je potřeba ho brzy dobít.

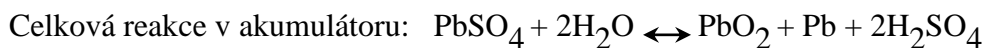
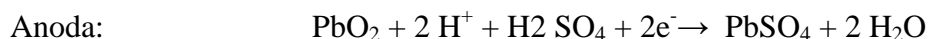
V nabitém stavu aktivní hmotu záporné elektrody tvoří houbovitě olovo (Pb), u kladné elektrody je to oxid olovičitý (PbO₂). Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová (H₂SO₄) o koncentraci přibližně 35% u plně nabitého akumulátoru.

Vybíjením se aktivní hmota záporné i kladné elektrody přeměňuje na síran olovnatý (PbSO₄) a elektrolyt je ochuzován o kyselinu sírovou a obohacován o vodu. Při vybíjení tedy klesá koncentrace elektrolytu a naopak při nabíjení jeho koncentrace roste.

Vyrábějí se v kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah. Hlavními výhodami je dobře zvládnutá technologie výroby, relativně nízká cena a vysoký výkon – např. pro startování automobilu by se jiné články než olověné použít prakticky nedaly.

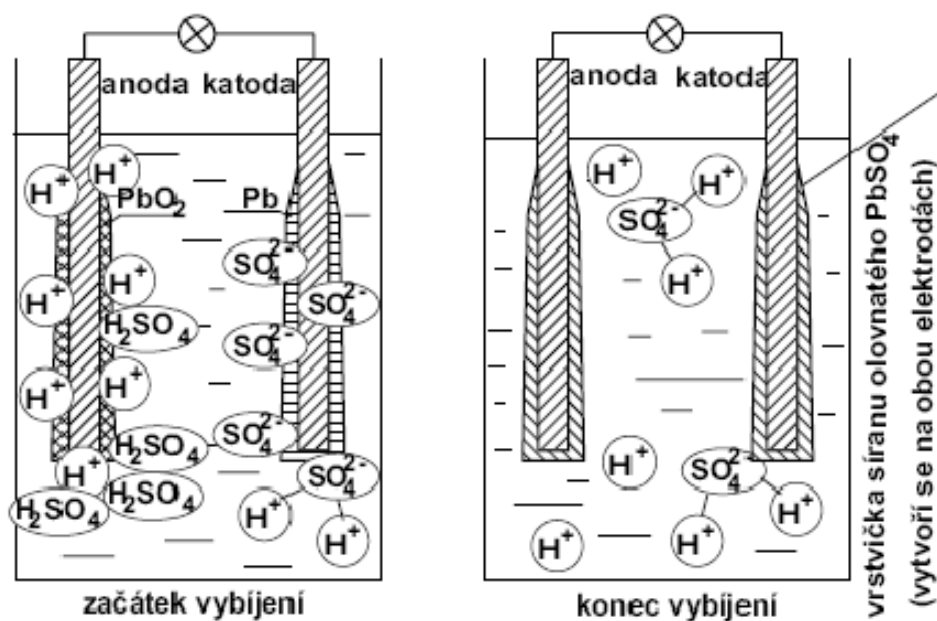
Elektrochemická reakce

Vybíjení:



Vybíjení

Nabíjení



Obr. 4: Schématické znázornění procesů nabíjení, převzato z [3]

Důležitým parametrem článku je jeho vnitřní odpor. Ten je velmi malý (na úrovni setin až tisícín ohmu v závislosti na typu akumulátorů) ale silně závisí na teplotě, hustotě elektrolytu a stavu aktivní hmoty. [1]

Skutečný olověný akumulátor bývá sestaven z několika do série zapojených článků. Jeho konstrukce je podstatně složitější a závisí na jeho konkrétním využití. Podle něho se akumulátory dělí na trakční (vysokozdvížené vozíky), staniční (bezpečnostní systémy) a startovací (autobaterie).

Tab. 1 Porovnání některých významných článků

Systém	Ni-Cd	Ni-MH	Pb	Li-ion
Hustota energie (Wh/kg)	45-80	60-120	30-50	11-160
Životnost–do 80 % kapacity (cyklů)	1500	300-500	200-300	500-1000
Doba rychlého nabíjení (h)	1 (typický)	2-4	8-16	2-4
Samovybíjení (%/měsíc, 20°C)	20	30	5	10
Napětí na článek (V)	1,25	1,25	2	3,6
Provozní teplota (°C)	-40 – +60	-20 – +60	-20 – +60	-20 – +60

2. Elektrolyt

Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny, které vedou elektrický proud. V tomto případě proud přenášejí elektricky nabitě částice zvané ionty. Jejich pohybem dochází k přenosu hmoty a chemickým změnám. Elektrolyty se průchodem elektrického proudu rozkládají a nazývají se vodiče druhé třídy. Mezi elektrolyty řadíme kyseliny, zásady a soli.

Elektrické pole, které vznikne v elektrolytu mezi anodou (spojenou s kladným pólem zdroje) a katodou (spojenou se záporným pólem zdroje), působí na ionty elektrostatickými silami a vyvolává jejich uspořádaný pohyb: elektrický proud. Kationy se pohybují směrem ke katodě, aniony k anodě. 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. Látkové změny vyvolané průchodem proudu elektrolytem na elektrodách se nazývají elektrolýza.

Elektrolyt používaný v akumulátorech je roztokem hydroxidu draselného a hydroxidu lithného. Je optimalizován tak, aby podával co nejlepší kombinaci výkonu, životnosti, energetické účinnosti a širokého teplotního rozsahu. Koncentrace elektrolytu v akumulátorech je taková, aby zajistila funkčnost článku v teplotních extrémech (od - 20°C do + 60°C). [2]

2.1 Hydroxid Lithný (LiOH)

Hydroxid lithný je anorganická sloučenina s chemickým vzorcem LiOH. Jedná se o silnou zásadu. Má podobu bílých hygroskopických krystalů. Je dobře rozpustný ve vodě, mírně rozpustný v ethanolu. Prodává se jako bezvodý nebo jako monohydrát. Využívá se jako elektrolyt v akumulátorech. Přestože přidávkem LiOH klesá vodivost elektrolytu, tvar vybíjecí křivky se změnil k lepšímu, zpočátku je napětí vyšší a ke konci vybíjení je méně strmý propad. [4]

LiOH udržuje aktivní materiál kladné elektrody v jemně rozdělených částicích, potlačuje jakousi aglomeraci hydroxidu nikelnatého a to především za zvýšených teplot. Příčinnou je adsorpce iontů na povrchu hmoty, která roste s klesajícím atomovým číslem. Takto adsorbované lithium zadržuje nikl ve vyšším oxidačním stavu, což má za následek změnu vybíjecí charakteristiky, roste kapacita a cyklovatelnost.

Hydroxid lithný se vyrábí rozpouštěním lithia nebo oxidu lithného ve vodě. Reakce probíhají takto: $2 \text{Li} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiOH} + \text{H}_2$
 $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiOH}$



Obr. 5: Hydroxid Lithný

2.2 Hydroxid draselný (KOH)

Čistý hydroxid draselný je světlý, silně navlhavý, má pevné krystaly mající hustotu přibližně 2.04 g/cm³, ochotně se rozpouští ve vodě (1 g KOH se rozpustí v 0.5 g vody) a slabších alkoholech. Jako velmi silná zásada se používá k neutralizaci kyselin, je též velmi korozivní na organické materiály. Hydroxid draselný se využívá nejčastěji jako elektrolyt v Ni-Fe akumulátorech. [11]

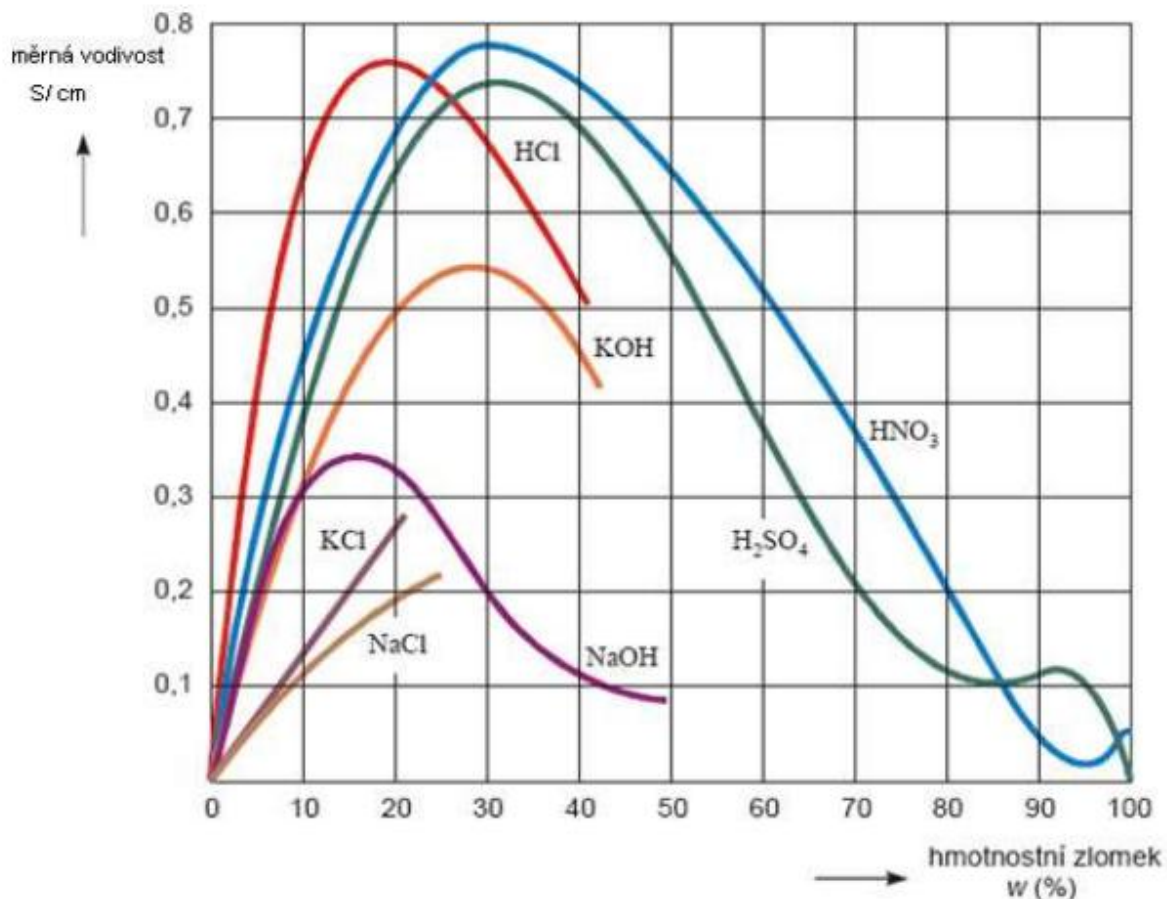
Hydroxid draselný je většinou vyráběn moderní metodou elektrolýzy roztoku chloridu draselného: $2\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{KOH}$



Obr. 6: Hydroxid draselný, převzato z [11]

2.3 Elektrolytická vodivost

Vodivost elektrolytu významným způsobem přispívá k vnitřnímu odporu celého systému. Vodivost KOH je závislá na koncentraci, teplotě a přidavku LiOH, případně ZnO nebo nežádoucího K_2CO_3 . Při konstantní teplotě měrná vodivost vodného roztoku KOH nejdříve roste s koncentrací KOH, při určité hodnotě nastává maximum a dále mírně klesá. [8]



Obr. 7 Měrná vodivost běžných elektrolytů v závislosti na koncentraci, převzato z [8]

3. Princip Ni-Cd

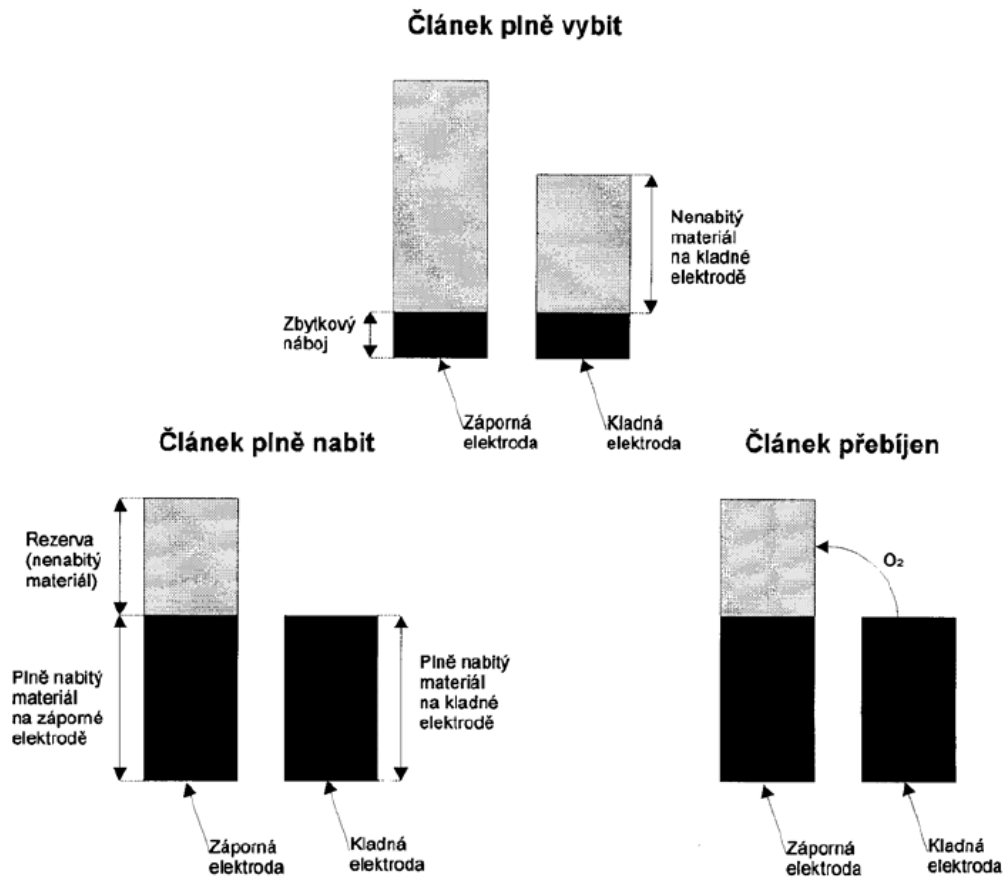
3.1 Reakce v Ni-Cd

Elektrochemicky aktivní složkou kladné elektrody je ve vybitém stavu hydroxid nikelnatý, záporné elektrody hydroxid kademnatý. Vedle elektrochemicky aktivní složky obsahují elektrody další materiály, které vytvářejí vodivou složku, nosný skelet a proudový kolektor. Elektrolytem akumulátorů je ve většině případů hydroxid draselný (KOH) rozpuštěný ve vodě.

Mezi elektrody jsou vloženy separátory, které oddělují kladný a záporný elektrodový systém a současně slouží jako nosič elektrolytu. Při nabíjení se aktivní složka kladné elektrody, hydroxid nikelnatý, mění na niklooxihydroxid (dvojmocný nikl přechází na trojmocný) a hydroxid kademnatý na kovové kadmium. Tyto děje však mohou probíhat pouze do plného nabití elektrod. Pokud nabíjení pokračuje i po plném nabití elektrod, dochází k přebíjení, při kterém se začne rozkládat elektrolyt, dochází k elektrolýze vody.

Protože kladná elektroda během nabíjení dosáhne plného nabití dříve než záporná. To způsobí přebytečné nabití, neboli přebití a odstartuje se vývin kyslíku. A proto musí být záporná elektroda v porovnání s kladnou předimenzovaná. To znamená, že záporná elektroda musí mít vůči kladné elektrodě větší kapacitu, aby při dosažení plného nabití kladné elektrody existovala v záporné elektrodě část aktivní hmoty v nenabitém stavu.

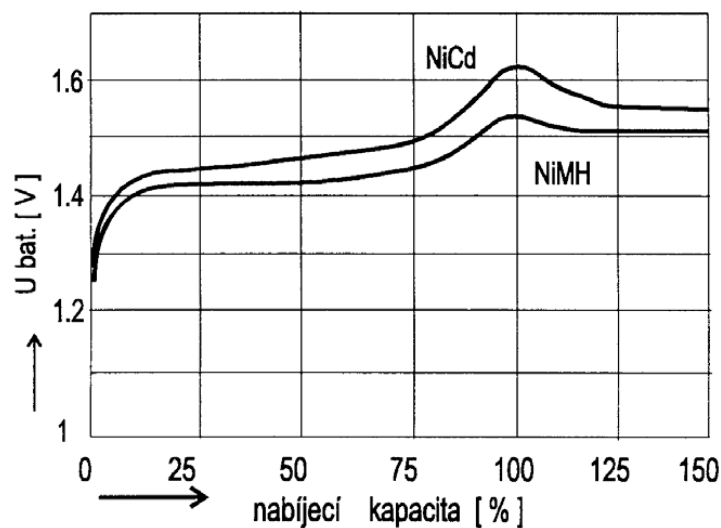
Kyslík pak rychle difunduje separátorem na zápornou elektrodu. Tlak kyslíku se na počátku přebíjení zvyšuje, ale pak dojde k ustálení na nízkém rovnovážném tlaku, který je dán typem článku, teplotou okolí a velikostí proudu. V tomto rovnovážném stavu vznikající kyslík rekombinuje na záporné elektrodě a záporná elektroda nedosáhne plného stavu nabití a proto nedojde k vývinu vodíku. [1], [2]



Obr. 8: Situace na elektrodách při různých stavech nabití, převzato z [2]

3.2 Nabíjení Ni-Cd

Nabíjení sekundárních článků Ni-Cd není proces, který by měl stoprocentní účinnost. Větší částí energie se vytváří aktivní materiál, který se později využije při vybíjení. Menší část energie se spotřebuje na parazitní procesy, vytváření plynů kyslíku, vodíku a samozřejmě jako při každých přeměnách energie i na teplo. V závěrečné fázi nabíjení se značně zvětšuje množství vyvíjených plynů, při správném nabíjení plyn v člancích rekombinuje. Účinnost nabíjení s blížícím se koncem nabíjení klesá. Stále více energie vytváří plyny a teplo a stále méně energie vytváří aktivní materiál, schopný při vybíjení energii vracet. Napětí nabíjených článků nejprve stoupá až do okamžiku, kdy jsou plně nabity a potom mírně klesá. [2]



Obr. 9: Typická nabíjecí napěťová charakteristika Ni-Cd a Ni-MH článku, převzato z [2]

Napětí Ni-Cd a Ni-MH akumulátory při nabíjení závisí na mnoha podmínkách včetně nabíjecího proudu a teploty. Napětí akumulátorů roste se zvyšujícím se nabíjecím proudem vlivem nárůstu úbytku. Napětí akumulátorů klesá se zvyšující se teplotou, protože se snižuje vnitřní odpor.

Teplota také ovlivňuje účinnost nabíjení. Účinnost nabíjení klesá při vyšších teplotách vlivem zvýšené produkce kyslíku na kladné elektrodě. Správné nabíjení je rozhodující nejen pro získání maximální kapacity, ale také k zamezení vysokých vnitřních teplot, tlaků a dalších stavů, které nepříznivě ovlivňují životnost akumulátorů. [2]

4. Popis kladné elektrody Ni-Cd baterie

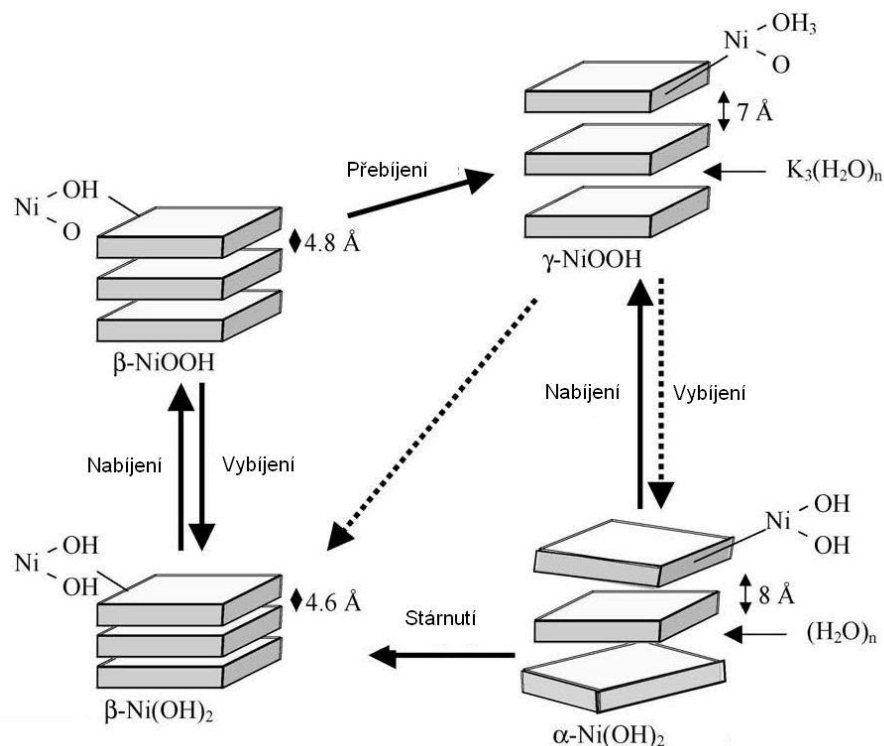
4.1 Hydroxid Nikelnatý Ni(OH)₂

Hydroxid nikelnatý je zelené barvy, ve vodě nerozpustná tuhá látka se vzorcem Ni(OH)₂. Krystalizuje v klencové soustavě. Zahříváním se rozkládá, nad teplotou 400 °C existuje už jen NiO. Na rozdíl od hydroxidu kobaltnatého a železnatého je stabilní vůči oxidaci vzdušným kyslíkem. Není amfotérnný, rozpouští se v roztocích kyselin. Je rozpustný i v NH₃, přičemž vzniká hexaamminnikelnatý komplex. Přípravuje se srážením roztoků nikelnaté soli roztokem alkalického hydroxidu. Nikl hydroxidu se běžně používá jako aktivní materiál v kladné elektrodě. Nejnovější aplikace niklových elektrod je v nikl-metal hybridových (Ni-MH) akumulátorech. V současné technologii nabíjecích baterií, které obsahují niklové elektrody, je kapacita baterie obecně omezena niklem v elektrodě z důvodů bezpečnosti akumulátorů. Z toho vyplývá, že zvyšování hustoty energie elektrody hydroxidu niklu je nutné zvýšit hustotu energie těchto akumulátorů. [5], [12]



Obr. 10: Hydroxid Nikelnatý Ni(OH)₂

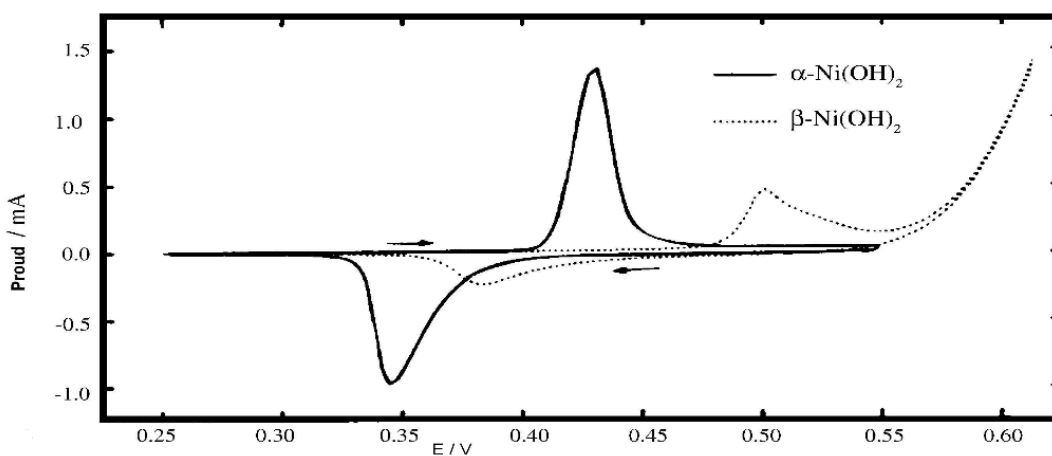
Hydroxid nikelnatý tvoří vrstevnatá struktura. Ni(OH)₂ a oxidová příměs NiOOH mohou existovat ve dvou strukturách s lišícím se uspořádáním a tzv. meziovinými vzdálenostmi. Rozložená struktura vrstev α -Ni(OH)₂ má tyto vzdálenosti asi dvojnásobně větší než blíže uspořádané struktury β -Ni(OH)₂ a téměř totožné s γ -NiOOH. Struktury a jejich přechody jsou popsány Bodeho diagramem. [10]



Obr. 11: Bodeho diagram α , β a γ -Ni(OH)₂ během cyklování, převzato z [5]

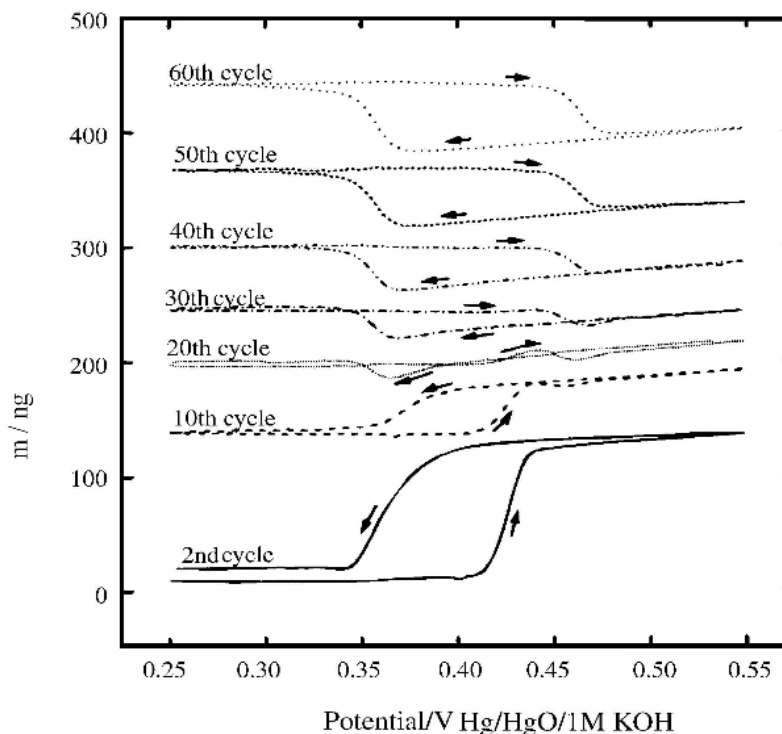
4.2 Alfa a Beta faze

Z kombinace metod CV (cyklická voltametrie) a QCM mohou být zjištěny důležité rozdíly mezi α a β strukturou Ni(OH)₂. Porovnáním závislosti CV α a β -Ni(OH)₂ je zjištěno že celkové množství proudu při β -Ni(OH)₂ je mnohem menší. První pík – výběžek na kladné ose proudu se nazývá oxidační (při nabíjení dochází k oxidaci), druhý pík se nazývá redukční (při vybíjení dochází k redukci). [10]



Obr. 12: Porovnání CV charakteristiky α a β -Ni(OH)₂ v 1M KOH, převzato z [6]

Typická transformace α na β strukturu během elektrochemického cyklování je znázorněna na Obr.12. Druhý cyklus je typický pro α -fázi $\text{Ni}(\text{OH})_2$, hmotnost se během oxidace zvyšuje, během redukce je tomu naopak. Šedesátý cyklus je již typickým příkladem β -fáze.



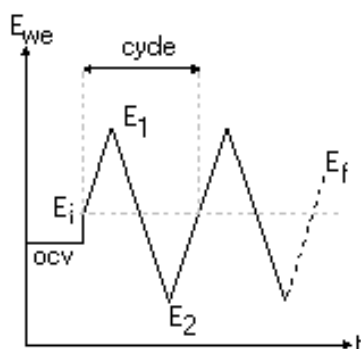
Obr. 13: Hmotnostní změny během cyklování α -fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$, převzato z [6]

Protože musí být zachována elektrická neutralita, proces je doprovázen začleněním nebo uvolněním pozitivních či negativních iontů z roztoku. Přidáváním různých příměsí kovů do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ má za následek ovlivnění charakteristik měřících elektrod. Vliv příměsí je na oxidační a redukční potenciály, stabilizaci struktury a potlačení vývinu kyslíku.

Struktura α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ přechází v β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ během dlouhodobého nabíjení / vybíjení či stárnutí článku. Přeměna je způsobena například i zvýšením teploty elektrolytu (KOH) na teplotu 70°C a více.

5. Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie od slova (cyclic voltammetry, CV) je jednou z mnoha metod odvozených od polarografie, při které prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Při CV je zkoumaný roztok podroben potenciálu vloženému na elektrody následujícím způsobem: potenciál je lineárně zvyšován od počátečního (initial) k „zlomovému“ (vertex) potenciálu, což je tzv. dopřední (forward) scan a poté je snižován ke konečnému (final) potenciálu (zpětný – reverse scan); počáteční potenciál je zpravidla shodný s konečným potenciálem, dopřední a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Podle potřeby se provádí jeden nebo více cyklů, pokud je technika omezena jen na polovinu cyklu, hovoříme o LSV technice (linear sweep voltammetry). Rychlost, s jakou je potenciál měněn (scan rate), určuje časové okno experimentu. [7]



Obr. 14: CV grafické znázornění, převzato z [9]

Výsledkem CV experimentu je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tj. voltamogram. Moderní přístroje pro měření voltamogramů (potenciostaty) používají tříelektrodové zapojení. [9]

Pracovní (working – např. skelný uhlík, uhlíková pasta, Pt, Au, Hg, (Hg film) apod.)

Referenční (reference – kalomelová nebo argentochloridová elektroda)

Pomocné (auxiliary – zpravidla Pt drátek či plíšek)

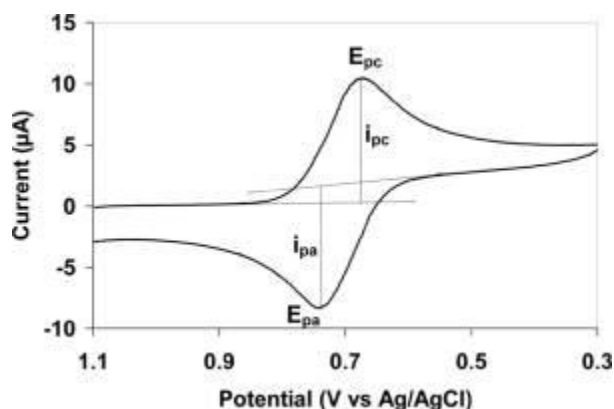
Potenciostat nutí procházet mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl dodržen požadovaný potenciálový program. Roztok vhodný pro voltametrické studium musí obsahovat kromě zkoumané látky ještě nadbytek pomocného (indiferentního) elektrolytu, při měření ve vodném prostředí se zpravidla přidává vhodná sůl (KCl, KNO₃, pufr). Koncentrace pomocného elektrolytu by měla být taková, aby iontová síla zkoumané látky tvořila maximálně 3 % z celkové iontové síly roztoku. Při práci s pevnými elektrodami je zapotřebí materiál elektrody před každým scanem vyleštit pomocí aluminy (skelný uhlík), nebo diamantovou pastou (kovové elektrody). V určitých případech postačuje na elektrodu vložit dostatečně vysoký potenciál, který způsobí desorpci nečistot z

povrchu elektrody a oxidaci / redukci povrchové vrstvy (tzv. elektrochemické čištění elektrody). Elektrolýza probíhá pouze v malé vrstvě v okolí elektrody, proto je možné získat z jednoho roztoku prakticky neomezený počet voltamogramů. Potenciál vložený na elektrodu může způsobit oxidaci nebo redukci látek přítomných v měřeném vzorku. Průběh redox procesu je na voltamogramu indikován proudovým píkem typického tvaru. Pozice píku charakterizuje látku kvalitativně a je více či méně komplexní funkcí jejího formálního redox potenciálu. Výška (proud) píku je přímo úměrná koncentraci látky v roztoku a lze ji využít ke kvantitativnímu stanovení.

Klíčovým rysem cyklické voltametrie je možnost při zpětném scanu reoxidovat či znovu zredukovat produkt vzniklý během dopředního scanu.

Ze separace píku ve voltamogramu, z jejich tvarů, poměrů jejich výšek a ze změn těchto parametrů s rychlostí scanu lze získat rozmanité informace o kinetice přenosu náboje, usoudit na existenci reakcí, které přenosu náboje předcházejí nebo jej následují apod. CV voltamogram může být komplikovaný, pokud se některá látka zapojená do sekvence elektrodoových reakcí adsorbuje na povrch elektrody. [7]

Redoxní přeměny adsorbovaných látek totiž obecně probíhají při potenciálech odlišných od potenciálů, při kterých se přeměňují látky volně přítomné v roztoku. Potenciál píku odpovídající oxidaci adsorbované látky je stejný jako potenciál píku odpovídající její redukci. Z tohoto důvodu je voltamogram adsorbované látky symetrický podle proudové osy a lze jej snadno rozeznat. [7]



Obr. 15: Typický CV voltamogram, převzato z [7]

5.1 Vratné elektrodové reakce

Každé elektrodové reakci odpovídá na potenciodynamické polarizační křivce jeden proudový pík. V případě, že jsou si rovnovážné potenciály těchto reakcí blízké, může dojít k jejich překryvu.

Je-li vratnou elektrodovou reakci, musí povrchová koncentrace elektroaktivní látky v každém bodě polarizační křivky pak to musí odpovídat Nernstově rovnici (1). Závislost elektrodového potenciálu na čase v případě potenciodynamických metod se dá formulovat pomocí vztahu (2).

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{0,\tau}}{C_{r,\tau}} \quad (1)$$

$$E_\tau = E_1 - v\tau \quad (2)$$

5.2 Nevratné elektrodové reakce

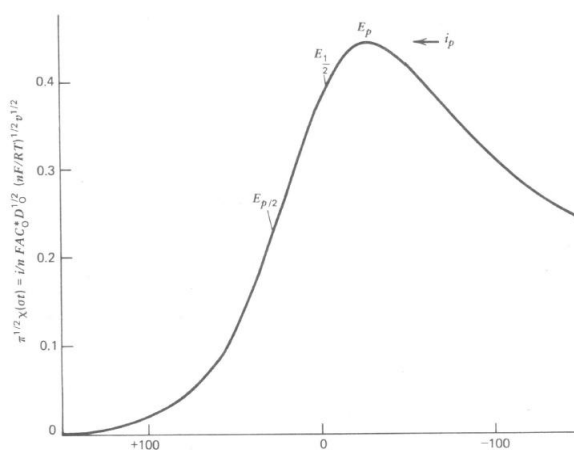
V případě, kdy dojde k plně nevrátne elektrodové reakci, je okrajová podmínka na povrchu elektrody dána kinetikou elektrodové reakce, rovnice (3). Hodnota její kinetické konstanty je dána rovnicí (4). Proudová hustota píku je i_p v případě nevrátne elektrodové reakce přímo úměrná druhé odmocnině z rychlosti posuvu potenciálu, znázorňující rovnice (5).

$$\frac{i}{nFA} = D_0 \left[\frac{dc_{0(x,\tau)}}{dx} \right]_{x=0} = k_{(\tau)} c_{0(0,\tau)} \quad (3)$$

$$k_{(\tau)} = k^0 \cdot \exp \left\{ -\alpha \frac{nF}{RT} [E_\tau - E^{0'}] \right\} \quad (4)$$

$$i_p = 0,4958 n F C_0 \left(\frac{\alpha \cdot nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

V praxi se samozřejmě poměrně často setkáváme rovněž se systémy, které se nacházejí uvnitř mezí daných těmito dvěma externími případy. Počet píku obecně charakterizuje počet kroků v reakčním mechanismu. Jejich vzájemná provázanost pak umožňuje pomocí variace mezí posuvu potenciálu určit, které reakce si vzájemně odpovídají. [7]

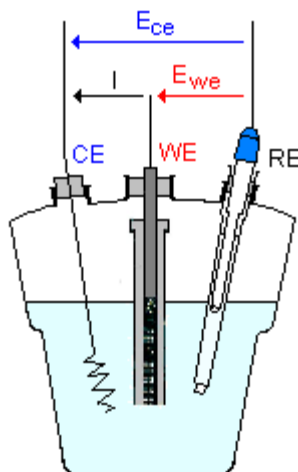


Obr. 16: Potenciodynamická polarizační křivka, převzato z [7]

6. Praktická část

6.1 Elektrodepozice

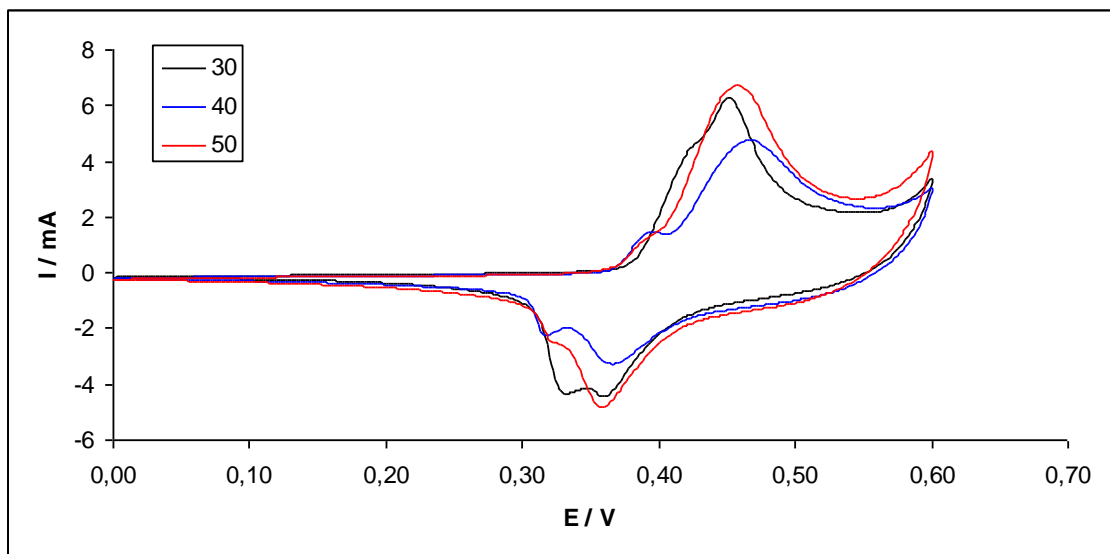
Na železný a niklový plech byly nanášeny tyto dusičnany: Dusičnan nikelnatý $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a dusičnan kobaltnatý $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ v poměre Ni/Co:9/1 v 100ml destilované vodě. Tento poměr je z hlediska stability, dobré elektrochemické vlastnosti a finanční efektivity nejvhodnější. Vyšší poměr by byl neekonomický. [8] Elektrodepozice byla nastavená na konstantní proud $-0,5 \text{ mA}$ v čase 100s v realizaci tříelektrodového zapojení, kde pracovní elektroda [WE] byla Fe/Ni plech, referenční [RE] byla Hg/HgO elektroda a pomocnou [CE] byla platinová elektroda.



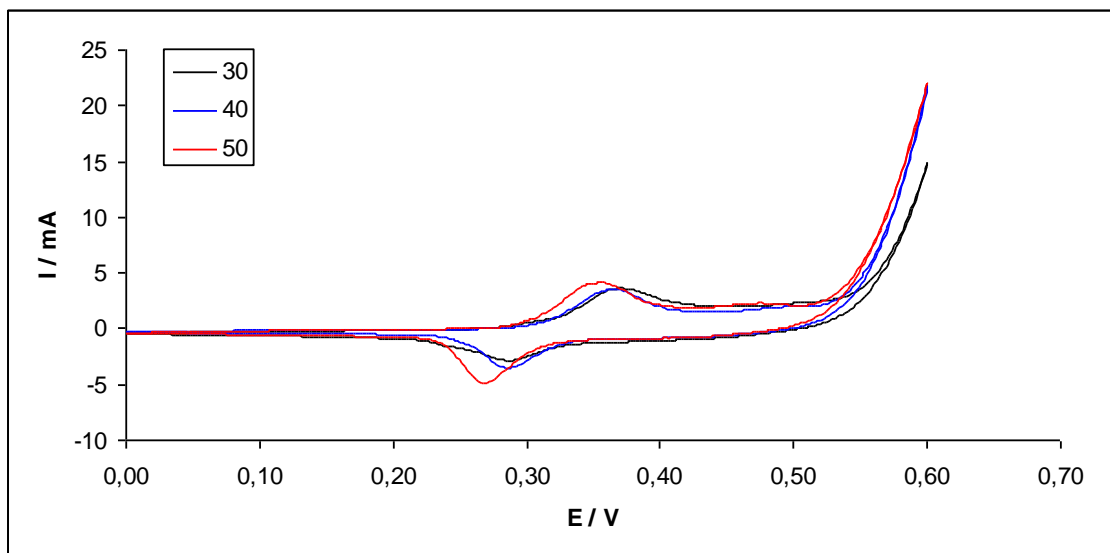
Obr. 17: Tříelektrodové zapojení v CV, převzato z [9]

6.2 Cyklická voltametrie

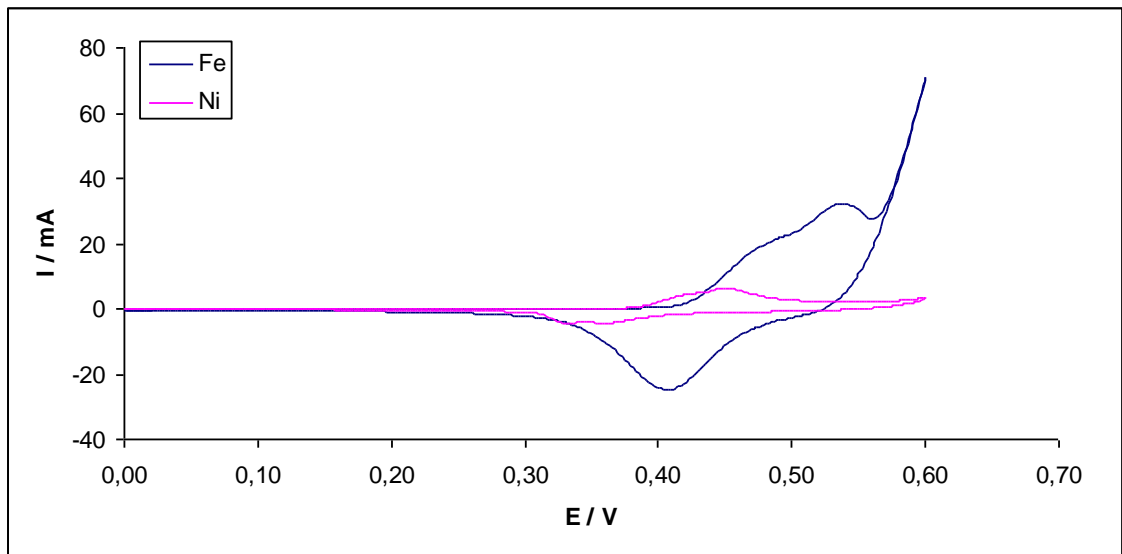
Cyklická voltametrie (CV) byla dělána pro 10 cyklů (scanů) při okolní teplotě 24 °C. Elektrolyt byl tvořen z 1M KOH a 6M KOH rozpuštěný v destilované vodě. Doba depozice byla v čase 100s a proud pro depozici -0,5mA. Po nadeponování roztoku 0,09M Ni(NO₃)₂ + 0,01M Co(NO₃)₂ byly všechny elektrody opláchnuté v destilované vodě. Následně byla spuštěná cyklická voltametrie v rozsahu potenciálu E od 0 do 0,6V při scan rate 10mV/s.



Obr. 18: Porovnání CV charakteristik při změně teploty pro 5. cyklus, 30, 40 a 50 °C 1M KOH, pomocná elektroda Pt, referentní elektroda Hg/HgO



Obr. 19: Porovnání CV charakteristik při změně teploty pro 5. cyklus, 30, 40 a 50 °C, 6M KOH, pomocná elektroda Pt, referentní elektroda Hg/HgO



Obr. 20: Porovnání Fe plátu s Niklovým, 1M KOH, 5. cyklus

U železného plátu dochází k většímu plynování než u niklového. Také je tam patrně vyšší náboj, ale dochází k velké reverzibilitě.

Tab. 2 Přehled polohy píku pro hmoty $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}_3\text{O}_4$, 5 cyklus

		U_{red}	U_{ox}	I_{red}	I_{ox}	Rev	
		[V]	[V]	[mA]	[mA]	[V]	
	Fe plat	1M KOH	0,405	0,537	-24,74	32,26	0,132
		6M KOH	0,282	0,398	-30,71	32,82	0,116
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$	Ni plat	1M KOH	0,360	0,450	-4,442	6,304	0,090
		6M KOH	0,287	0,371	-2,843	3,627	0,084
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$		1M KOH	0,392	0,448	-1,91	2,838	0,056
		6M KOH	0,348	0,446	-1,919	3,156	0,062
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}_3\text{O}_4$		1M KOH	0,297	0,369	-3,225	3,97	0,072
		6M KOH	0,298	0,368	-2,458	2,563	0,070

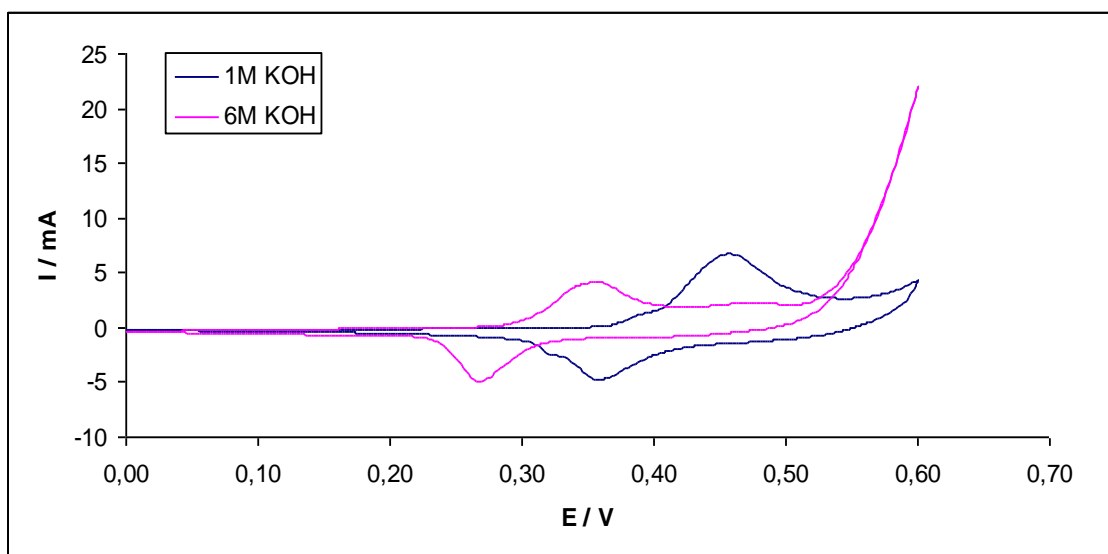
Z **tab.2** je vidět, že nejlepší reverzibilitu vykazuje při elektrodepozici $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ v roztoku 1M KOH, kde je její hodnota nejnižší 0,056 V. Nejvyšší I_{ox} dosahovalo 32,82 mA u železného plátu při elektrodepozici $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$ v roztoku 6M KOH a nejnižší I_{red} při niklovém plátu v $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$ elektrodepozici v roztoku 1M KOH.

Tab. 3 Přehled píku pro hmotu $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$ při teplotách 30,40 a 50 °C, 5 cyklus

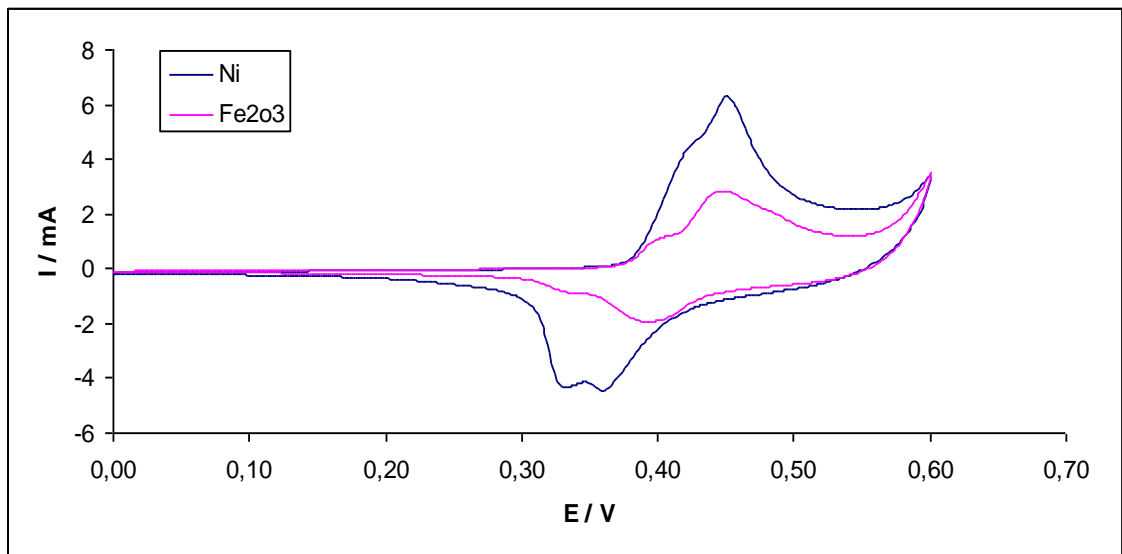
	Roztok	Teplota	U_{red}	U_{ox}	I_{red}	I_{ox}	Rev
		[°C]	[V]	[V]	[mA]	[mA]	[V]
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$	1M KOH	30	0,360	0,450	-4,442	6,304	0,090
		40	0,365	0,466	-3,269	4,754	0,101
		50	0,358	0,470	-3,556	4,922	0,098
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{NO}_3)_2$	6M KOH	30	0,287	0,371	-2,843	3,627	0,084
		40	0,285	0,365	-3,517	3,518	0,080
		50	0,267	0,356	-4,903	4,412	0,089

Při přebíjení u Ni-Cd článku dochází k uvolňování kyslíku tzv. vývin kyslíku. Z obr.21 jde vidět , že při teplotě 50 °C u 6M KOH je ten vývin kyslíku značný a to od hodnoty potenciálů 0,5 V, kde dosahuje maximální proud 32 mA při 10 cyklů, jak je vidět v přiložené příloze.

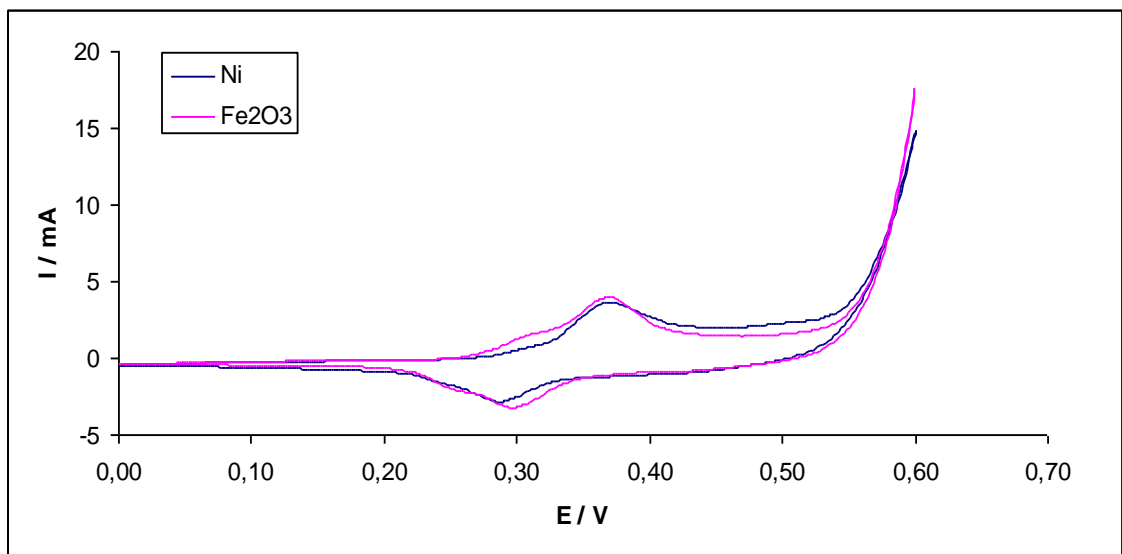
Při použití kobaltu do elektrolytu nedochází k takovému vývinu kyslíku jako u ostatních vzorků a tento vývin není závislý na koncentraci elektrolytu. [10]



Obr. 21: Porovnání CV charakteristik při teplotě 50 °C, 1M KOH a 6M KOH, 5 cyklus

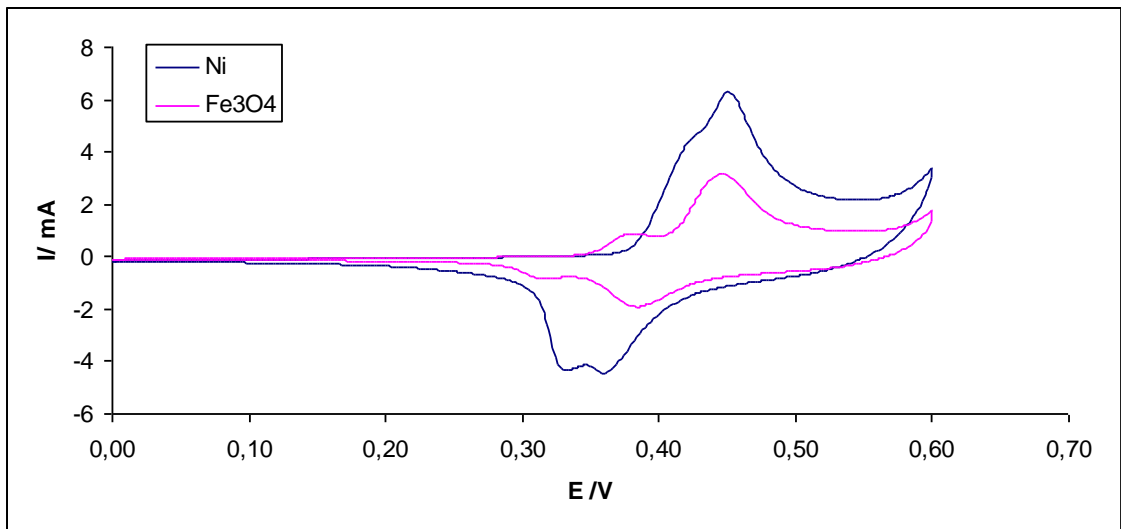


Obr. 22: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe_2O_3 v 1M KOH, 5 cyklus



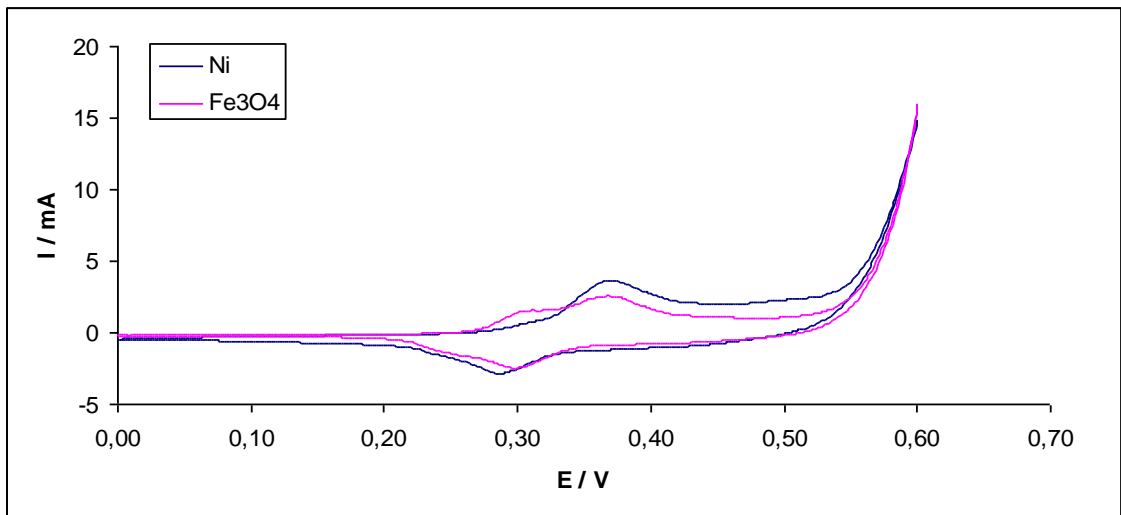
Obr. 23: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe_2O_3 v 6M KOH, 5 cyklus

Se zvyšováním koncentraci roztoku KOH a teploty dochází k větší rozpustnosti železa. Z **obr.23** je vidět, že přidáním příměsí železa Fe_2O_3 je patrný nárůst vývinu kyslíku a to od potenciálů 0,55 V v 6M KOH a také dochází ke snížení (potlačení) maximálních píků a to u 1M KOH.



Obr. 24: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe_3O_4 v 1M KOH, 5 cyklus

Z **Obr.24** vyplývá, že přidáním železa Fe_3O_4 dochází také k potlačení oxidačních a redukčních píků. Při porovnání **Obr.24** a **Obr.25** můžeme vidět, že oxidační a redukční píky se vyskytují v kladnějších hodnotách u 1M KOH důsledkem nižší vodivosti KOH (elektrolytu).



Obr. 25: Porovnání CV charakteristik klasické depozice a depozice s příměsí Fe_3O_4 v 6M KOH, 5 cyklus

Závěr

Významem této bakalářské práce je vysvětlit porovnání jednotlivých akumulátorů na našem trhu, jaké mechanismy probíhají během nabíjení a vybíjení v daných akumulátorech, popsat kladnou elektrodu a které jevy zmenšují životnost této elektrody. Seznámit se s metodou měření (CV metoda), kterou budu zjišťovat vliv železa.

Aktivním materiálem kladné elektrody je oxihydroxid niklu NiOOH, který se během vybíjení mění na hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂. Hydroxid nikelnatý se může vyskytovat ve dvou rozdílných modifikacích tzv. fázích α , β . Výchozí fáze α -Ni(OH)₂ přechází postupně během cyklování na β -Ni(OH)₂. Následně dochází k cyklování a při přebíjení hmoty, co způsobí mechanické deformace materiálu kladné elektrody.

V praktické části byl za pomoci metody cyklické voltametrie zkoumán vliv železa u 1M KOH a 6M KOH a to přidáním příměsí železa Fe₂O₃ a Fe₃O₄ o hmotnosti 0,1g do elektrodepozičního roztoku tvořeného z 0,09M Ni(NO₃)₂ a 0,01M Co(NO₃)₂ v 100 ml destilované vody. Vždy bylo děláno 11 cyklů, kde první cyklus sem nebral do úvahy. Vždy byl použit scan rate 10mV/s.

Z přiložených grafů vyplývá, že přidáním železa narůstá vývin kyslíku a dochází ke snížení maximálních píků. Změny způsobené přidáním příměsí železa jsou hlavně vidět u 1M KOH. Při 6M KOH ty změny nejsou až tak patrné. Z porovnání teplot vyplývá, že se zvyšující teplotou narůstá vývin kyslíku a to už od nižších hodnot potenciálu při 6M KOH. To bude nejspíš způsobené agresivitou roztoku KOH ve vyšších teplotách.

Seznam použité literatury

- [1] Vaněk, J., Křivák, P., Novák, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 158 s.
- [2] Hammerbauer, J. *Akumulátory NiFe a NiCd*. 2005 [cit. 2009-12-9]. Dostupné z WWW: <http://stag.zcu.cz/fel/kae/NSA/Texty/Akum_NiFe_NiCd.pdf>
- [3] www.elektrochemie.zcu.cz [online]. 2008 [cit. 2009-11-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.elektrochemie.zcu.cz/download.php?id=17>>.
- [4] cs.wikipedia.org [online]. 1995 [cit. 2009-12-11]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxid_lithný>.
- [5] Bode, H., Dehmelt, K., White, J. *Electrochim. Acta* 11, 1966
- [6] Kim, M.S., Kim, K.B. *J. Electrochem. Soc.* 145, 1998, str. 507.
- [7] Tuček, M.; *Cyklická voltametrie, Laboratorní práce*. Praha, 2006, 8 s., Vysoká škola chemicko technická v Prahe
- [8] Špičák, P. *Studium hydroxidu a oxidů kovů ve vodných roztocích*. Brno, 2010. 104 s. Disertační práce. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [9] EC-Lab Software User's Manual Version 9.9x – July 2009
- [10] Svoboda, M. *Vliv příměsi kobaltu na parametry kladné elektrody Ni-Cd akumulátorů*. Brno, 2009. 72 s. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [11] cs.wikipedia.org [online]. 1999 [cit. 2009-12-11]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxid_draselný>.
- [12] sk.wikipedia.org [online]. [cit. 2009-12-11]. Dostupný z WWW: <http://sk.wikipedia.org/wiki/Hydroxid_nikelnatý>.

Seznam použitých zkratek a symbolů

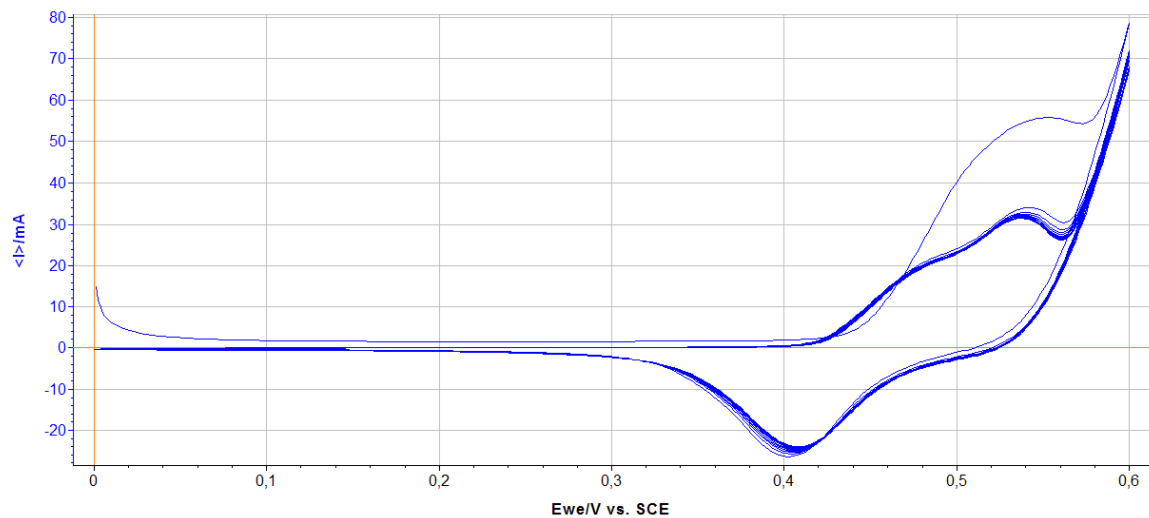
CV		Cyklická voltametrie
WE		Pracovní elektroda
RE		Referenční elektroda
CE		Pomocná elektroda
D	(m ² /s)	Difúzní koeficient
d	(m)	Vzdálenost dvou sousedních rovin atomů
α	(-)	Koeficient přenosu náboje
E	(V)	Potenciál elektrody
F	(C/mol)	Faradayova konstanta
C _O	(mol/l)	Koncentrace částic oxidované formy
C _R	(mol/l)	Koncentrace částic redukované formy
n	(-)	Počet elektronů přenesených při elektrochemické reakci
T	(K)	Teplota
R	(J/K·mol)	Univerzální plynová konstanta

Seznam příloh

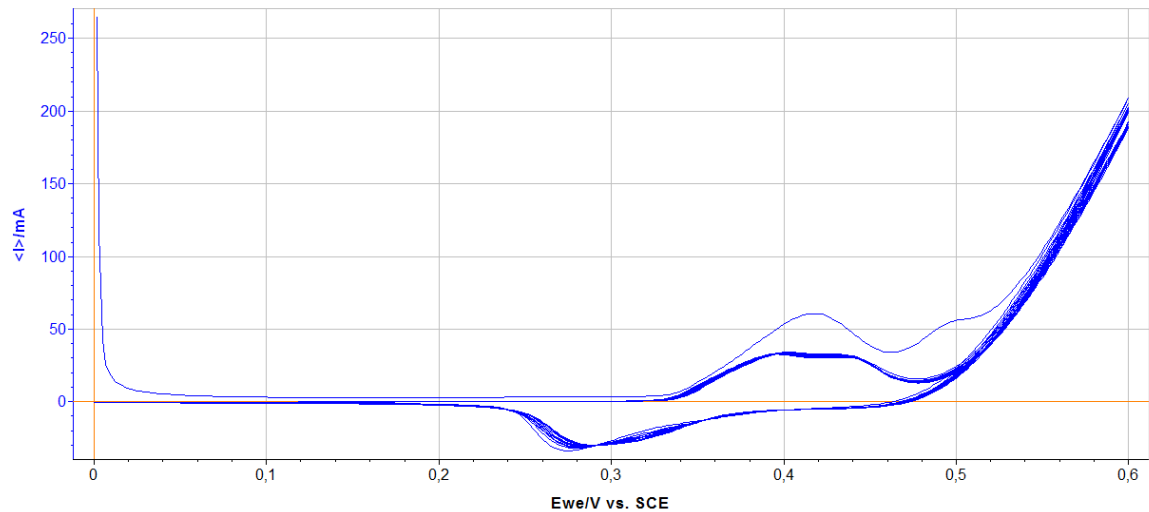
A. VÝSTUPNÍ GRAFY Z PROGRAMU EC-LAB.....	41
A.1 Cyklická voltametrie.....	41
B. DVD	
B.1 Elektronická verze práce	

A. Výstupní grafy z programu EC-lab

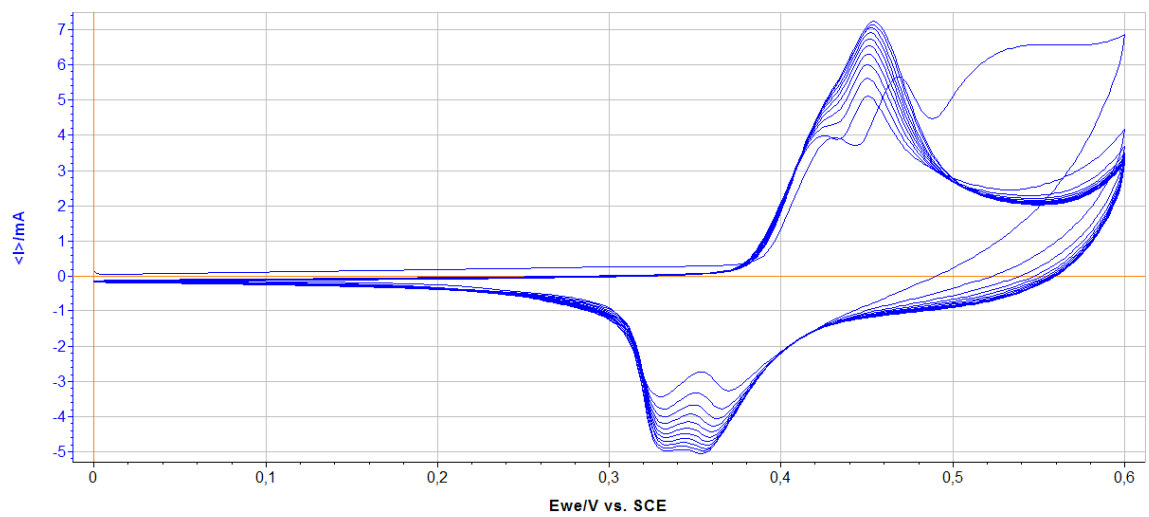
A.1 Cyklická voltametrie



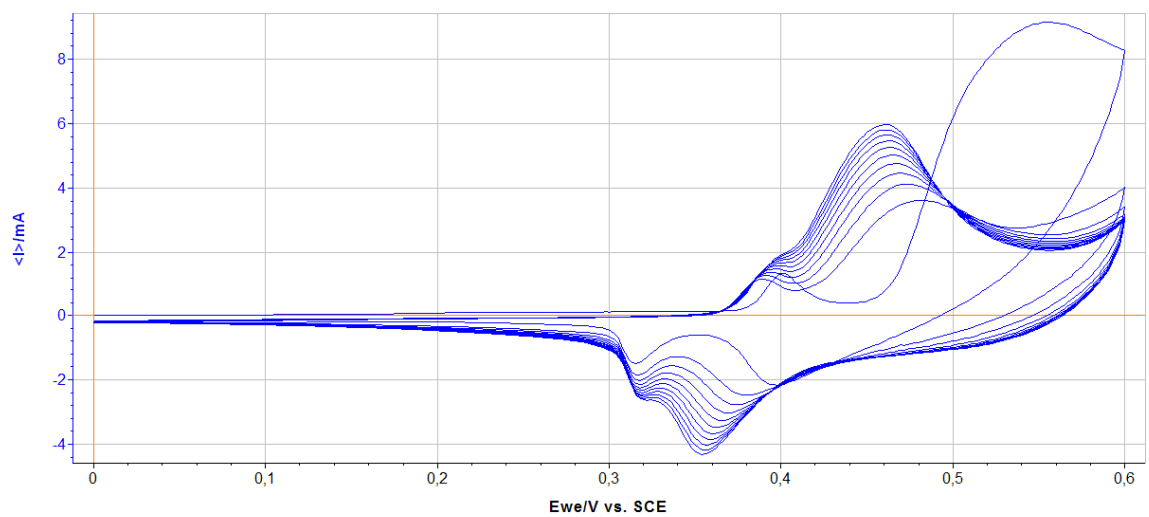
Cyklická voltametrie, Fe praporec, scan rate 10mV/s, roztok 1M KOH, 11 cyklů



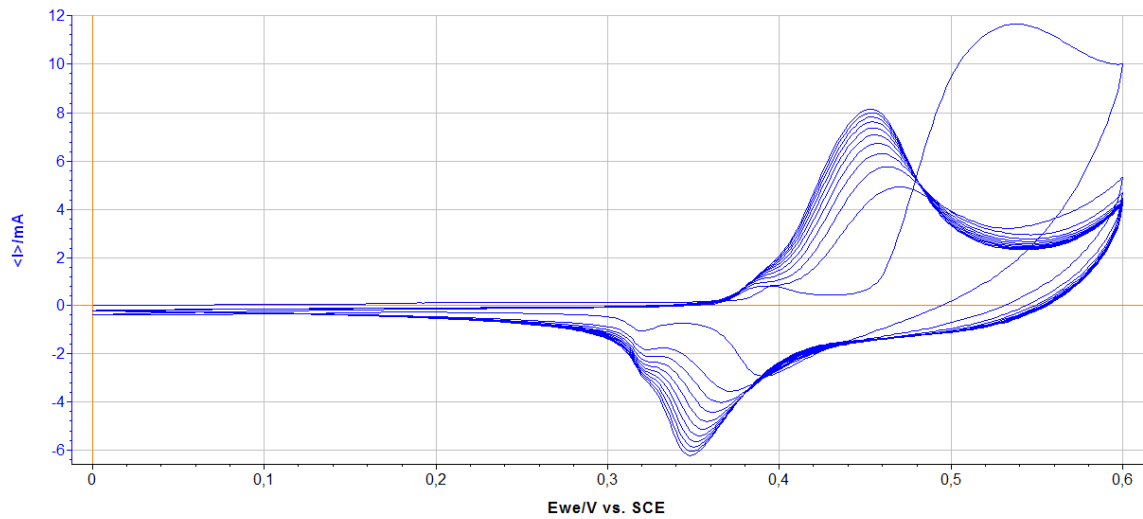
Cyklická voltametrie, Fe praporec, scan rate 10mV/s, roztok 6M KOH, 11 cyklů



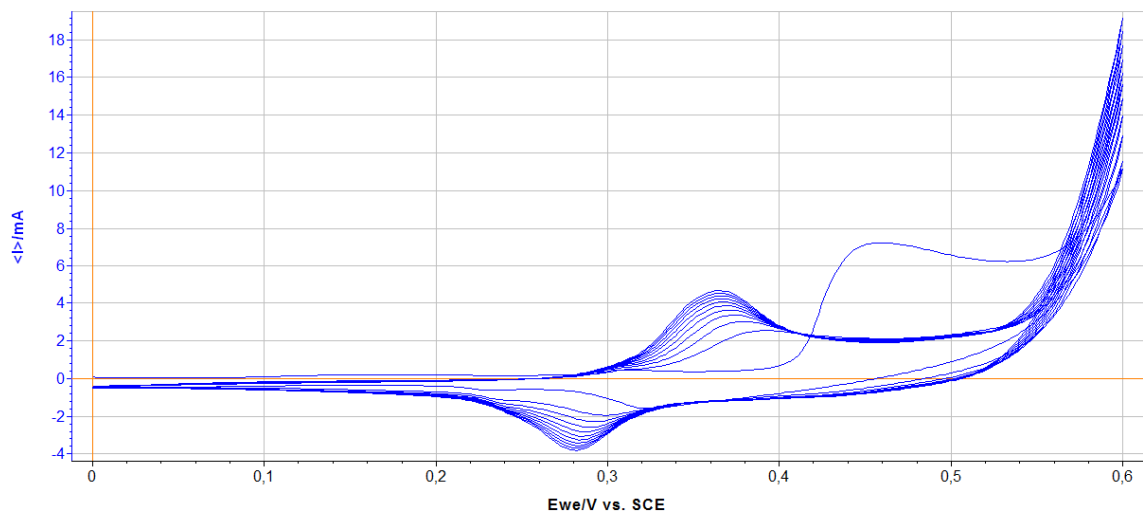
Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 1M KOH, teplota 30°C, 11 cyklů



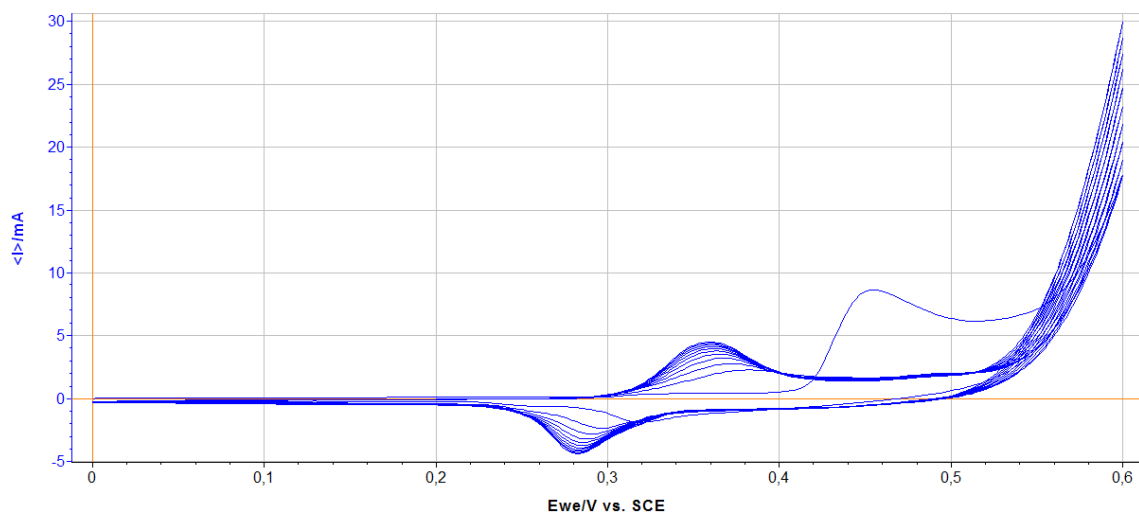
Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 1M KOH, teplota 40°C, 11 cyklů



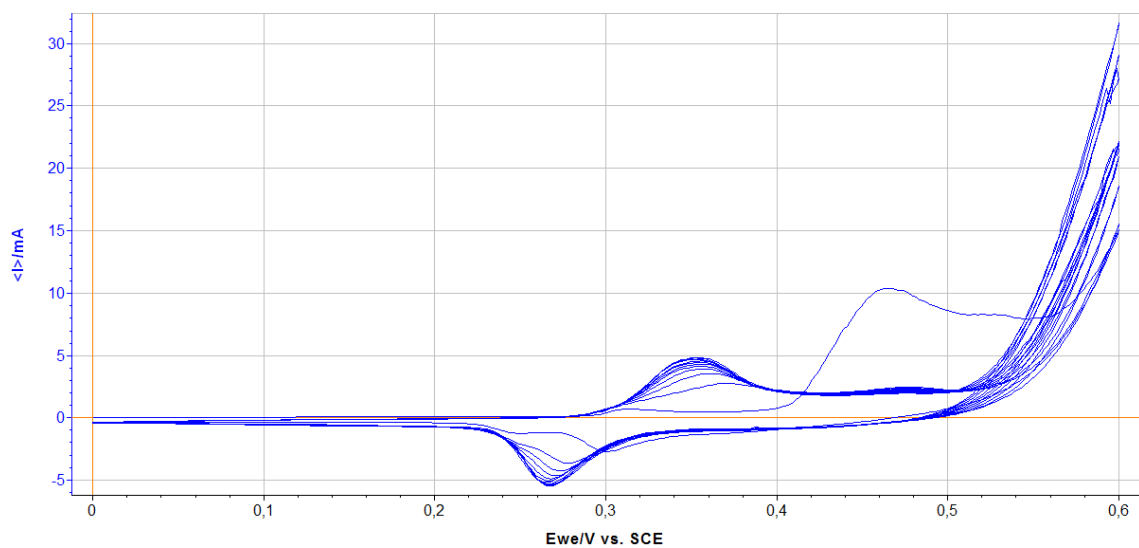
Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 1M KOH, teplota 50°C, 11 cyklů



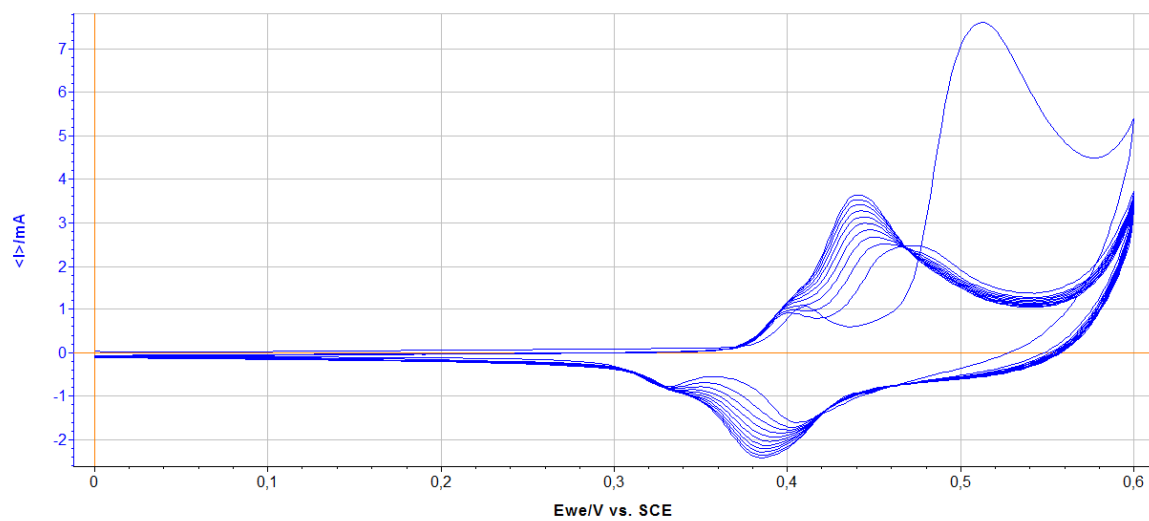
Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 6M KOH, teplota 30°C, 11 cyklů



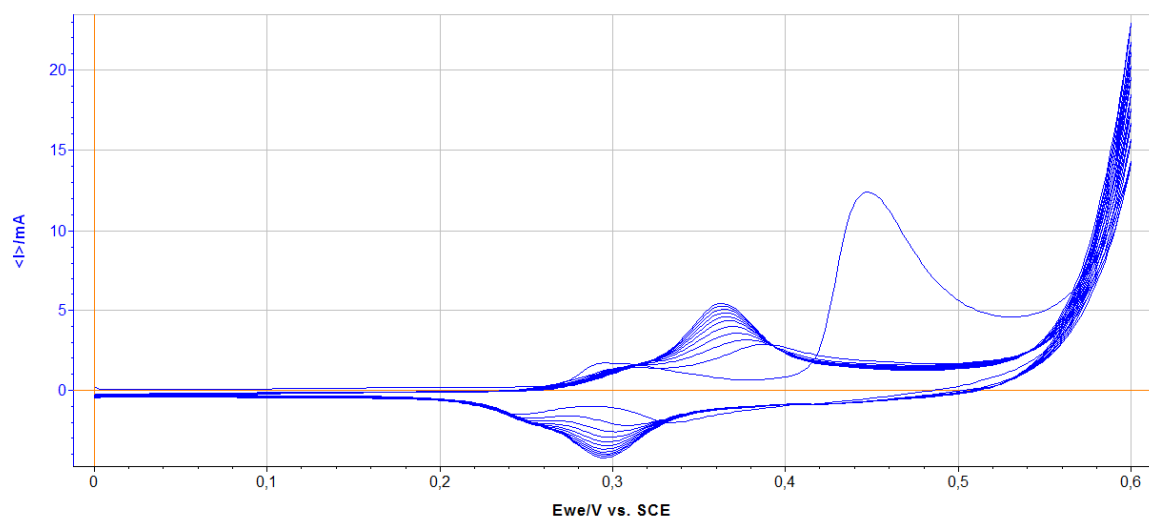
Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 6M KOH, teplota 40°C, 11 cyklů



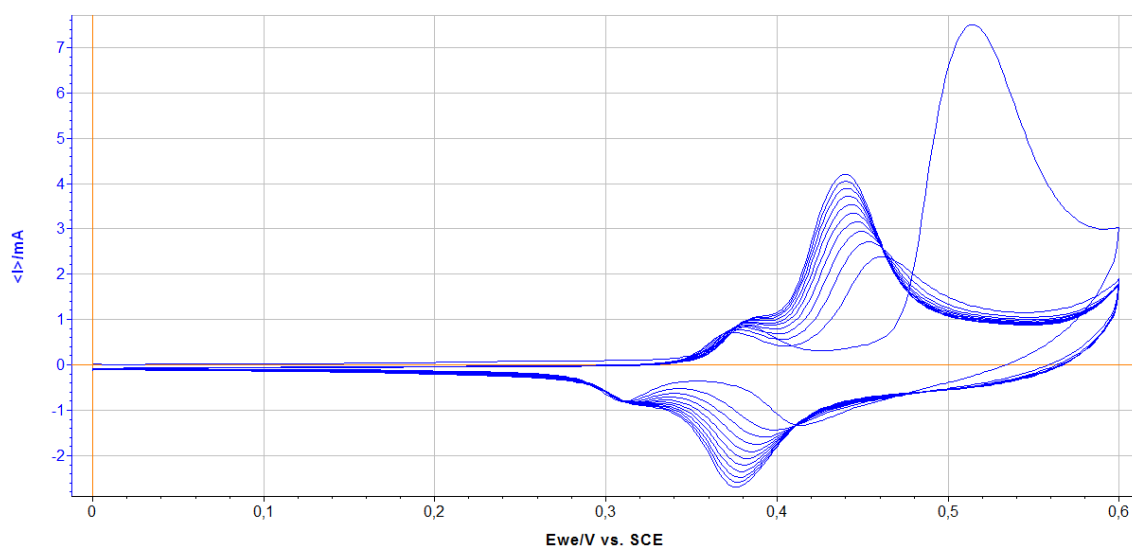
Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 6M KOH, teplota 50°C, 11 cyklů



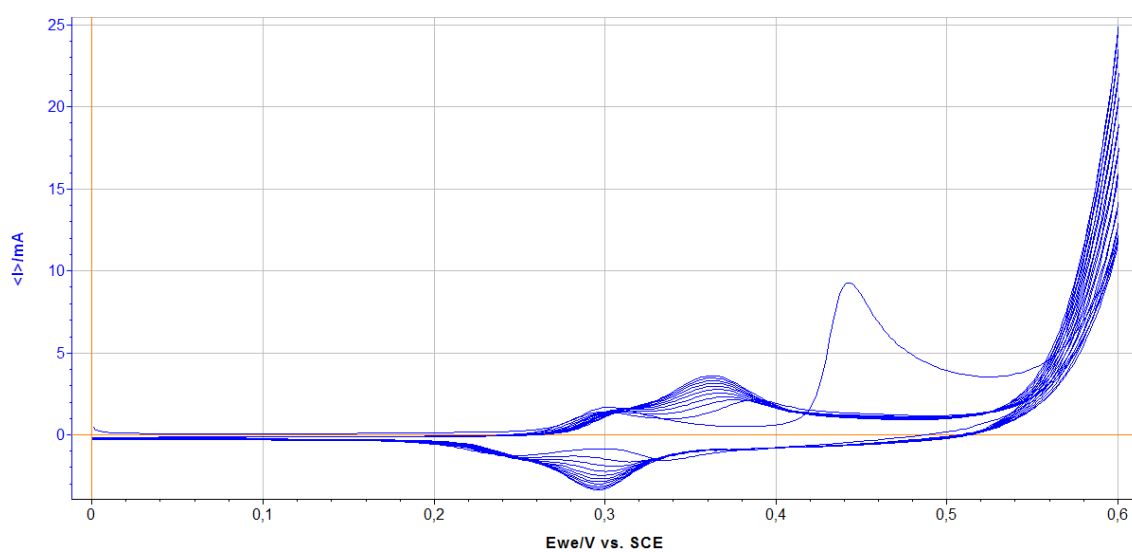
Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 1M KOH s přísadou v elektrodepozici 0,1g Fe_2O_3 , 11 cyklů



Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 6M KOH s přísadou v elektrodepozici 0,1g Fe_2O_3 , 11 cyklů



Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 1M KOH s přísadou v elektrodepozici 0,1g Fe_3O_4 , 11 cyklů



Cyklická voltametrie, Niklový plat, scan rate 10mV/s, roztok 6M KOH s přísadou v elektrodepozici 0,1g Fe_3O_4 , 11 cyklů