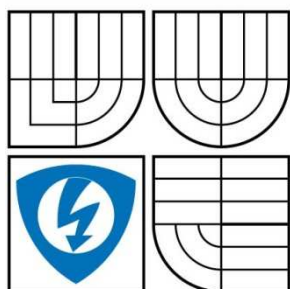


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRONIC TECHNOLOGY

NOVÉ ELEKTRODOVÉ STRUKTURY PRO ALKALICKÉ AKUMULÁTORY

NEW ELECTRODE STRUCTURES FOR ALKALINE ACCUMULATORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PETR FUSEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. JIŘÍ VRBICKÝ

BRNO 2011

Abstrakt:

Diplomová práce je zaměřena na problematiku vývoje elektrod pro alkalické akumulátory za použití nových materiálů a sloučenin. Základní kladnou elektrodou byla niklová elektroda, na kterou jsme pomocí elektodepozice nanášeli nové vrstvy Ni(OH)_2 . Jednalo o elektodepozici dusičnanu nikelnatého při různých koncentracích. Později jsme zkusili tento materiál obohatit o příměsi hliníku pro zvýšení stability alfa modifikace hydroxidu nikelnatého. Tyto koncentrace jsme proměřili a vyhodnotili v grafech naměřených na přístroji Biologic. Ke grafům jsme vytvořili příslušné komentáře, ze kterých vyplývá, které koncentrace by byly eventuelně použitelné v průmyslových akumulátorech.

Abstract:

Master's thesis is focused on development of electrodes used in alkaline accumulators, by using new kinds of materials and compounds. Basic positive electrode was made of nickel, on this electrode were applied new layers of Ni(OH)_2 by using the method called electrodeposition. For electrodeposition was used solution with $\text{Ni(NO}_3)_2$ in diverse concentrations. Later on, this material was enriched with aluminium admixtures to increase stability of alfa modification in Ni(OH)_2 . These concentrations were measured and analysed in diagrams. For measurement was used device Biologic. The diagrams were commented with recommendations for production use in accumulators.

Klíčová slova:

Aditiva, elektroda, leptání, elektrodepozice, měření, koncentrace, hydroxid nikelnatý, kapacita, modifikace.

Key words:

Additives, electrode, etching, electrodeposition, measurements, concentration, nickel hydroxide, capacity, modification.

Bibliografická citace

Fusek, P. *Nové elektrodové struktury pro alkalické akumulátory: Diplomová práce*, Brno, 2011. 77, Vedoucí Bakalářské práce Ing. Jiří Vrbický, FEKT VUT v Brně.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Nové elektrodové struktury pro alkalické akumulátory* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího Ing. Jiří Vrbickým 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 26.5.2011

.....

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Diplomové práce panu Ing. Jiřímu Vrbickému za účinnou, metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé Diplomové práce.

Obsah diplomové práce

Obsah diplomové práce	7
1. Úvod	9
1.1. Galvanický článek	9
1.1.1. Elektrolyt	12
1.1.2. Palivové články	13
2. Akumulátory	13
2.1. Olověné akumulátory	14
2.1.1. Průběhy chemických reakcí v olověném akumulátoru [11]	15
2.1.2. Výpočet kapacity akumulátoru	15
2.1.3. Ukazatele stavu nabití	16
2.2. Nikl-metal hydridové akumulátory	16
2.2.1. Průběhy chemických reakcí v NiMH akumulátoru [1]	16
2.2.2. Charakteristika a vlastnosti NiMH akumulátoru	17
2.2.3. Výhody a nevýhody NiMH akumulátorů	18
2.2.4. Příklady použití NiMH akumulátorů	18
2.3. Nikl-kadmiové akumulátory	19
2.3.1. Chemické reakce probíhající na Ni-Cd akumulátoru [2]	20
2.3.2. Hydroxid Nikelnatý	21
2.3.3. Měřicí metody	23
3. Technologie tenkých vrstev	25
3.1. Využití tenkých vrstev v elektrotechnice	25
3.2. Způsoby nanášení tenkých vrstev	27
3.2.1. Fyzikální vakuové nanášení	27
3.2.2. Vakuové napařování	27
3.2.3. Katodové napařování	29
4. Praktická část	30
4.1. Elektrodepozice	30
4.1.1. Odleptávání plechu pomocí HNO_3 a elektrodepozice	30
4.1.2. Průběh elektrodepozice	30
4.2. Impedanční spektroskopie	32
4.3. Cyklická Voltametrie	32
4.4. Cyklování	35
4.5. Tenzidy	35
4.5.1. Struktura tenzidů	36
4.6. Niklová elektroda – nanášení Ni(OH)_2	37
4.6.1. Souhrn výsledků z elektrodepozice čistého Ni(OH)_2 :	48
4.7. Tenké vrstvy	49
4.7.1. Vrstva nanesená na sklo	49
4.7.2. Vrstva nanesená na netkanou textilii	50
4.8. Kompozitní elektroda z uhlíkových vláken	51
4.9. Niklová elektroda-nanášení Ni(OH)_2 společně s aditivem hliníku	55
4.10. Gelový akumulátor	63
4.11. Akumulátor z Ni(OH)_2 vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al 9:1	67
5. Závěr	75
Seznam obrázků a grafů	77

Seznam použité literatury 78

1. Úvod

První historické zmínky týkající se vzniku Galvanického článku se datují už ke konci 18. století, kdy italský lékař a přírodovědec Luigi Galvani došel k náhodnému objevu při pitvání žab (resp. si toho prvně všimla jeho žena). Všimli si toho, že u žabích stehýnek položených na plechu došlo při přiložení skalpelu k jejich škubání. Galvani proto provedl s těmito stehýnkami řadu pokusů, ale jeho mylnou domněnkou bylo, že cukání tkáně je způsobeno elektřinou obsaženou v tělech mrtvých živočichů. Až Alessandro Volta, který na Galvaniho pokusy volně navázal a zjistil, že důvodem těchto pohybů je dotyk dvou různých kovů, které jsou od sebe odděleny vlhkou látkou. Tento významný objev Volta zveřejnil v Londýně roku 1800 a poté sestrojil historicky první elektrický článek a na počest svého předchůdce nazval proud produkovaný tímto článkem proudem Galvanickým. Odtud byl posléze odvozen dnešní název „Galvanický článek“.

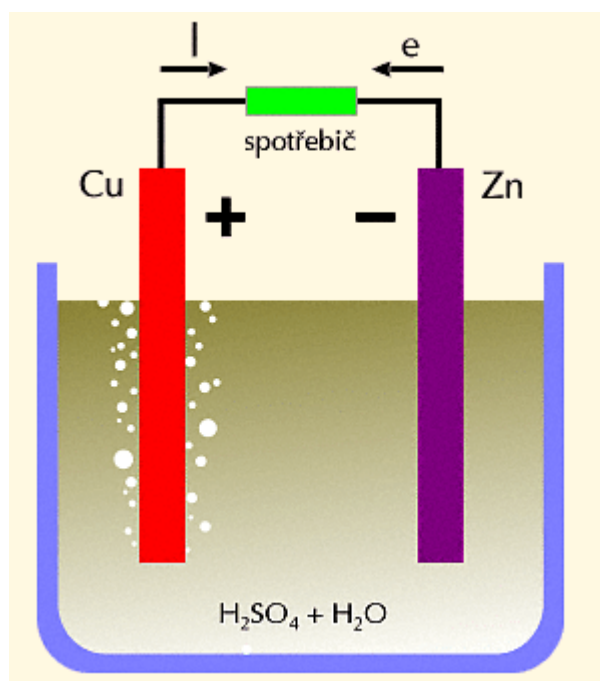
Ovšem vůbec první elektrický článek mohl fungovat již o více než jeden a půl tisíciletí dříve. V prostorách jistého muzea v Bagdádu jsou uchovány pozůstatky elektrického článku z 3. století př.n.l. Jde o nádobu vypálenou z hlíny a vysokou asi 18cm, ve které je umístěn 10cm dlouhý válec vyrobený z měděného plechu. Železná tyčinka, jež je provlečena víčkem toho válce, je od samotného víčka i ode dna izolována asfaltem. Podle některých vědců, mohla být elektrolytem v tomto článku vymačkaná šťáva z hroznů. Užití tohoto zdroje stejnosměrného proudu mohlo být pro galvanické pozlacení stříbrných a měděných nádob, šperků či jiných ozdobných předmětů.

1.1. Galvanický článek

Nyní bych rád popsal samotnou strukturu Galvanického článku. Skládá se ze dvou elektrod (kladné a záporné) a elektrolytu, ve kterém jsou tyto elektrody ponořeny. Katoda je elektroda se záporným potenciálem, na níž dochází k redukci. Anoda je naopak elektrodou s potenciálem kladným a dochází na ní k oxidaci.

Tento typ článků využívá chemické reakce, jejímž důsledkem dochází k uvolnění energie v podobě elektrického pole. Po proběhnutí chemické reakce má molekula nově vzniklé sloučeniny menší energii, než jakou bychom dosáhli součtem energií všech částic, které posloužily k jejímu vzniku. Známe značné množství druhů Galvanických článků. Určité typy těchto článků můžeme znovu dobíjet, protože elektrochemické děje v nich probíhající jsou vratné. Původní typy článků byly tzv. „mokrý články“, které obsahovaly tekutý elektrolyt. Dnes dochází k většímu použití tzv. „článků suchých“, obsahujících mezi elektrodami pórovitou hmotu, jež je nasycena elektrolytem. Ve skutečnosti by se měly tyto suché články nazývat články mokřými, protože bez přítomnosti vody by nebyla funkčnost elektrolytu vůbec možná. Výroba suchých článků není zdaleka složitá. Elektrolytem je v nejjednodušším článku kyselina sírová (H_2SO_4), kladná elektroda je vyrobena z mědi (Cu)

a záporná ze zinku (Zn). Zředění kyseliny sírové vodou zapříčiní rozštěpení molekul kyseliny na kladné a záporné ionty. Avšak mezi náboji je zachována rovnováha a elektrolyt je tak stále elektricky neutrální. Ponořením elektrody do elektrolytu dojde k rozpouštění zinku a jeho kationty zapříčiní kladné nabití elektrolytu. Volné elektrony, jež zůstaly na elektrodě způsobí záporné nabití této elektrody. K rozpouštění mědi dochází v elektrolytu méně, než je tomu v případě zinku. Napětí objevivší se mezi elektrodami bude mít hodnotu 1,05V. Připojením svorek Galvanického článku na spotřebič porušíme rovnovážný stav, elektrony se začnou přes spotřebič odvádět ze zinkové elektrody na elektrodu měděnou a vodík se bude buďto vylučovat na elektrodě kladné, anebo bude z elektrolytu unikat. Porušením rovnováhy mezi ionty tak dojde k následnému vzniku síranu zinečnatého a jeho usazování v nádobě samotného článku. Tímto dochází k ubývání iontů v roztoku zinku a zároveň k rozpouštění zinkové elektrody. Protože vodík vyloučený na kladné elektrodě by se opět slučoval a vytvářel by tak nežádoucí úbytek napětí v článku, používá se k odstranění tohoto jevu tzv. depolarizátor, jehož pomocí se elektroda obalí. Depolarizátor je látkou obsahující značné množství kyslíku, který váže vodík při vzniku vody. Při průchodu el. proudem článkem, dojde k ovlivnění napětí článku jeho vnitřním odporem R_i a napětí tak poklesne na napětí svorkové označované U . Tento jev můžeme vyjádřit rovnicí $U = U_e - R_i \cdot I$. Kde U_e je elektromotorické napětí článku a I je el. proud článkem protékající. Z toho vyplývá, že čím více článek zatížíme, tím bude proud protékající článkem větší a napětí článku menší.



Obr. 1 Princip Galvanického článku [10]

Cu-měděná elektroda, Zn-zinková elektroda,
I-proud, e-směr elektronů

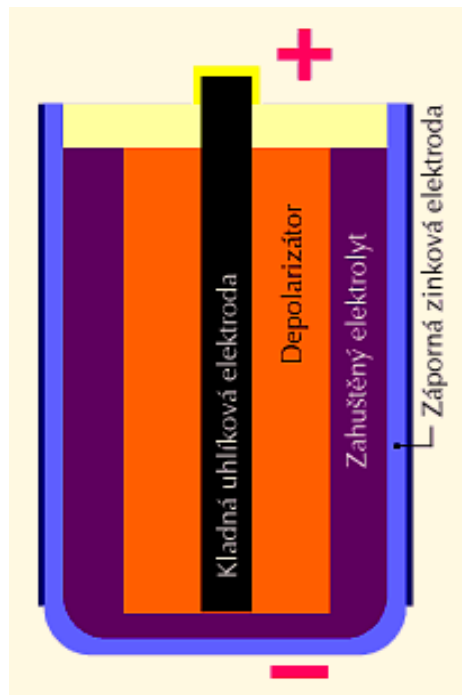
Nejpoužívanějším suchým článkem je článek Laclancheův. Jeho kladná elektroda je tvořena uhlíkovou tyčinkovou tyčinkou umístěnou v sáčku společně s depolarizátorem. Depolarizátor se skládá z oxidu manganického a grafitu a slouží, jak už bylo zmíněno výše, k odstranění negativních projevů vodíku, vylučujícím se zde na uhlíkové elektrodě. Negativním účinkem vodíku jsou jeho izolační vlastnosti, které by při jeho pokrytí elektrody znehodnotily funkčnost článku samotného. Elektrodou zápornou je u tohoto článku zinková nádoba. Jako elektrolyt je použit chlorid amonný, který je zahuštěn pastou, aby nedocházelo k jeho následnému roztékání. Reakce probíhající v Laclancheově článku je nevratného charakteru a z toho důvodu nemůžeme článek znovu dobít, tak jak je tomu možné v případě jiných článků tohoto typu. Ve prospěch Laclancheova článku mluví naopak jeho nízké výrobní náklady a jednoduchá konstrukce. Hodnota svorkové napětí Laclancheova článku dosahuje hodnoty 1,5V. Galvanické články řadíme mezi články primární, což znamená, že z nich můžeme odebírat el. proud, aniž bychom jim předtím el. proud dodali. I když je Laclancheův článek nejpoužívanějším, jsou k němu vyvinuty alternativy výkonnější (alkalické a rtuťové články) které jsou však znatelně dražší. Je tedy na uživateli mezi jakým řešením se v jeho případě rozhodne.

Použití Galvanických článků:

Galvanické články jsou dnes vyráběny v různých tvarových modifikacích (kulaté-baterie do hodinek a kalkulaček, válcové-klasické tužkové baterie, hranaté- např. 9V verze baterií...). Uplatnění najdou galvanické články především tam, kde nelze využít připojení k elektrické síti nebo mechanického zdroje (generátoru). Obecně tedy můžeme říci, že galvanické články se využívají převážně v přenosných el. zařízeních (baterky, hodinky, fotoaparáty, přenosné počítače, mobilní telefony, kamery, přehrávače hudby a videa apod.).

Výhody a nevýhody Galvanických článků:

Mezi jasné výhody galvanických článků řadíme jejich kompaktnost, přesněji tedy snadnou přenosnost, s níž souvisí malé rozměry článku a jeho nízká hmotnost. Naopak nevýhodami je malé elektromotorické napětí, nízký výkon a krátká životnost článku.



Obr. 2 Suchý Laclancheův článek [10]

1 - záporná (-) **Zn** elektroda, 2 - kladná (+) **C** elektroda,
3 - zahuštěný elektrolyt, 4 - depolarizátor

1.1.1. Elektrolyt

Tato látka se nachází uvnitř každého článku či akumulátoru a dochází v ní ke štěpení molekul na kladné ionty (nazývané kationty) a záporné ionty (nazývané anionty). K rozkladu elektrolytu dochází působením stejnosměrného elektrického proudu. Elektrické pole, jež se vytvoří mezi elektrodami připojenými ke zdroji napětí, zapříčiní pohyb aniontů k anodě (kladné elektrodě) a pohyb kationtů ke katodě (záporné elektrodě). Díky uspořádanému pohybu iontů se stane elektrolyt elektricky vodivým. V elektrolytu dochází k rovnovážnému stavu aniontů i kationtů a elektrolyt tak působí jako elektricky neutrální. Při dopadu kationtů na katodu si tyto ionty převezmou z této elektrody chybějící elektrony a dojde ke vzniku neutrálního atomu. Anionty naopak při dopadu na anodu své ionty této elektrodě odevzdávají. Uvolněné neutrální částice elektrod reagují opakovaně mezi sebou, elektrolytem či elektrodami samotnými. Důležitou vlastností elektrolytu je jeho iontová vodivost, jež má za příčinu, že v elektrickém poli elektrolytu (mezi elektrodami) prochází elektrický proud.

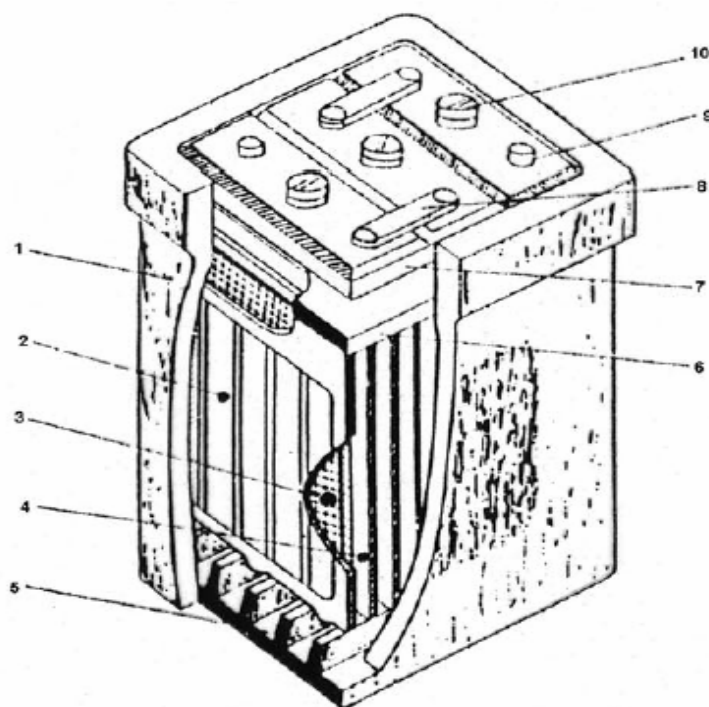
1.1.2. Palivové články

Další alternativou primárních článků jsou články palivové, které v sobě z hlediska použití ukrývají obrovský potenciál. Při oxidaci neboli tzv. „spalování“ chemických látek u nich dochází k přeměně této chemické energie v energii elektrickou. Rozdíl v chemických reakcích článků galvanických a článků palivových je tedy patrný. V druhém případě je k jedné elektrodě přiváděno palivo (např. vodík) a ke druhé okysličovadlo (např. kyslík). Obrovskou výhodou palivových článků je znovu-doplnitelnost paliva a to i za chodu, což znamená, že tyto články mohou pracovat nepřetržitě. Typický kyslíkovo-vodíkový článek obsahuje dvě pórovité, platinové elektrody, mezi nimiž se nachází elektrolyt. Napětí článku dosahuje hodnot 1,1 - 1,23V. Typické použití palivových článků jsou elektromobily.

2. Akumulátory

Pokud je energie molekuly vzniklé sloučeniny větší než energie jejích složek, je nutné pro korektní průběh chemické reakce systému energii nejprve dodat. Dojde ke vzniku chemicky nestabilní sloučeniny, která se při jistých specifických podmínkách rozpadne a uvolní tak svou energii. Za pomoci této metody jsme schopni energii určitou dobu skladovat (akumulovat). Odtud pochází název samotných akumulátorů. Akumulátorové články nazýváme oproti Galvanickým článkům články primárními. U akumulátorů vzniká napětí rozpadem účinné chemické látky. Tuto chemickou látku vytvoříme na elektrodách akumulátoru jeho nabitím. Nejpoužívanějšími typy jsou olovené, nikl-kadmiové a oceloniklové akumulátory. Dalšími rozšířenými typy akumulátorů dneška jsou akumulátory nikl-metal hydridové, ram akumulátory a další.

2.1. Olověné akumulátory



Obr. 3 Konstrukce klasického olověného akumulátoru [9]

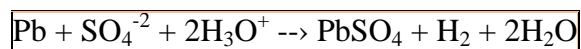
- 1 - nádoba, 2 - záporná elektroda, 3 - separátor
- 4 - elektroda, 5 - opěrné hranoly, 6 - můstek
- 7 - víko, 8 - mezičlánkový spoj, 9 - proudový vývod,
- 10 - ventilační zátka

Jak kladná, tak záporná elektroda jsou olověné. Nabitý akumulátor má při nabití pokrytou kladnou elektrodu vrstvou kysličníku olovičitého. Nádoba akumulátoru bývá vyrobena z plastu, skla či tvrzené pryže. Jako elektrolyt slouží kyselina sírová ředěná destilovanou vodou. Kladná elektroda ve tvaru kříže je buďto vyplněna pastou anebo je žebrovaná. U nejmodernějších typů olověných akumulátorů se jako kladná elektrody využívají trubkové desky, jejichž životnost může dosahovat až pětinasobku oproti výše zmíněné variantě. Elektrody záporné jsou umístěny okolo elektrod kladných a je jich tak o jednu více. Vzájemné oddělení kladných a záporných elektrod je realizována za použití izolačních vložek. Jeden olověný akumuláční článek dosahuje hodnoty napětí v rozsahu od 1,85 až do 2,1V. Pokud dojde k poklesu napětí článku pod hodnotu 1,85V, začne se v článku nevratně vytvářet nerozpustný síran olovnatý, který akumulátor znehodnotí. Jako prevence proti tomuto jevu, je nutno akumulátor vždy po dosažení hodnoty 1,85V nabít. Životnost

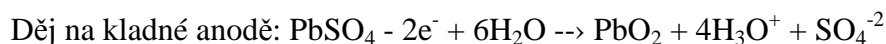
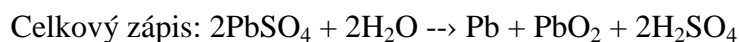
olověného akumulátoru je přibližně 300 nabíjecích cyklů. Jejich typické využití se nachází v automobilovém průmyslu, konkrétně v autobateriích.

2.1.1. Průběhy chemických reakcí v olověném akumulátoru [11]

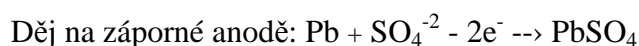
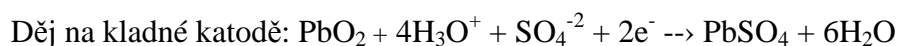
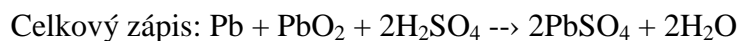
Pokrytí olovnatých plíšků síranem olovnatým, děj na obou olovnatých plíščích:



Nabíjení akumulátoru ($^+\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbSO}_4^-$):



Vybíjení akumulátoru ($^+\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb}^-$):



2.1.2. Výpočet kapacity akumulátoru

Pro výpočet kapacity tohoto akumulátoru používáme následující vztah:

$$C = I * t$$

C – označení kapacity akumulátoru udávaná v Ah (ampér hodinách)

I – proud protékající akumulátorem, jednotkami jsou A (ampéry)

t – doba použití akumulátoru, jednotkou jsou h (hodiny)

2.1.3. Ukazatele stavu nabití

První kritérium, podle kterého můžeme posuzovat nakolik je akumulátor vybit je hustota elektrolytu. Tu měříme hustoměrem.

Dalším způsobem je ověření napětí akumulátoru. Napětí měříme klasicky voltmetrem. Hodnota tohoto napětí nesmí klesnout pod předepsanou hodnotu, při zatížením určitým proudem.

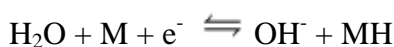
Co se týče samotného nabíjení, tak akumulátor je nezbytné udržovat neustále v nabitém stavu. Ve vozidle zajišťuje neustálé dobíjení alternátor, který dobíjí akumulátor za jízdy. Pokud jsme nuceni dobít akumulátor mimo vozidlo, nabíjíme akumulátor proudem, jehož velikost vypočteme vztahem $I = 0,1 * C$. Akumulátor je potřeba dobíjet s otevřenými zátkami, dokud nedojde k jeho úplnému nabití. Tento stav si ověříme tak, že hustota elektrolytu či hodnota napětí článku se nemění po dobu 2 hodin. Zároveň musíme kontrolovat výšku hladiny elektrolytu. Pokud tato hladina klesne pod danou míru, je třeba elektrolytu do akumulátoru dolít. Pro dolít elektrolytu se používají různé druhy látek, nejčastěji však destilovaná voda. Tohle pravidlo se nedodrhuje v případě bezúdržbových akumulátorů (i u těchto typů akumulátorů je potřeba dodržovat určitá pravidla, aby nedošlo ke zvýšenému opotřebením anebo fatálnímu znehodnocení akumulátoru. Např. v zimě kdy jsou akumulátory ve vozidlech extrémně namáhány je třeba dbát zvýšené pozornosti při péči o akumulátor. Pokud je například olověný akumulátor úplně vybit, může dojít k jeho úplnému zamrznutí i při teplotách lehce pod bodem mrazu. Naopak plně nabitý akumulátor je schopen bez větších problémů přečkat extrémní podmínky o teplotách -50°C . Proto se doporučuje akumulátory v zimě častěji dobíjet).

2.2. Nikl-metal hydridové akumulátory

NiMH akumulátor je podobný akumulátoru typu NiCd, ale naruší od NiCd akumulátoru je jeho záporná elektroda vyrobená ze slitiny absorbující hliník. Kladná elektroda je vyrobená ze sloučenin niklu.

2.2.1. Průběhy chemických reakcí v NiMH akumulátoru [1]

Chemické reakce probíhající na záporné elektrodě:



Chemické reakce probíhající na kladné elektrodě:



K nabíjení elektrody dochází v rovnici směrem zleva doprava a k vybití směrem zprava doleva.

2.2.2. Charakteristika a vlastnosti NiMH akumulátoru

V nedávné době začly NiMH akumulátory na trhu postupně vytlačovat NiCd akumulátory. Nestalo se tak však úplně, protože stále existují aplikace, v nichž najdou lepší využití NiCd akumulátory. Je to způsobeno zejména kratší životností NiMH akumulátorů. Naopak obrovskou výhodou NiMH akumulátorů oproti NiCd akumulátorům je jejich kapacita, která je oproti NiCd o 30 – 50% vyšší. Další výhodou NiMH oproti NiCd je jejich menší hmotnost a rozměry. Dalším rozdílem je vybití, kdy NiMH akumulátorům nesvědčí „hluboké“ vybití. Úplné vybití může akumulátor poškodit a způsobit permanentní změny. Při svém nabíjení uvolňují NiMH akumulátory mnohem více ztrátového tepla než NiCd akumulátory a proto je pro jejich dobíjení použit komplexnější algoritmus se kontrolou nabíjení týče. Zároveň se nedoporučuje používání těchto akumulátorů v horkém prostředí, protože provoz akumulátoru při vysokých teplotách bude mít za důsledek značné snížení jeho životnosti. Co se délky nabíjení týče, doporučuje se nabíjecí proud o velikosti jedné pětiny oproti polovině dosahované kapacity. Pro rychlé dobíjení je třeba použít speciální nabíječku, která má příslušné ochrany pro přebíjení a přehřátí akumulátoru. Přebíjení NiMH akumulátoru totiž opět způsobuje poškození akumulátoru. Velkou výhodou dnešních NiMH akumulátorů je že prakticky nemají „paměťový efekt“. Naopak záporem je velké samovybití akumulátoru, které může v rozsahu několika měsíců dosáhnout až několika desítek procent z původní kapacity (to už je ovšem u některých modelů odstraněno). Z tohoto důvodu nejsou NiMH akumulátory vhodné pro použití v zařízeních jako jsou hodiny, dálkové ovladače, nebo bezpečnostní zařízení. Dalším obrovským plusem NiMH akumulátorů je jejich značně vyšší šetrnost vůči životnímu prostředí v porovnání s NiCd akumulátory, které obsahují kadmium.

2.2.3. Výhody a nevýhody NiMH akumulátorů

Výhody

- vysoká kapacita
- malé rozměry a nízká hmotnost
- není třeba žádné údržby během celé doby životnosti akumulátoru

Nevýhody

- vysoká cena
- nutnost udržovat akumulátor neustále částečně nabitý
- akumulátor stárne i v době kdy není aktivně používán, odhadovaná životnost pro běžné použití jsou dva roky

2.2.4. Příklady použití NiMH akumulátorů

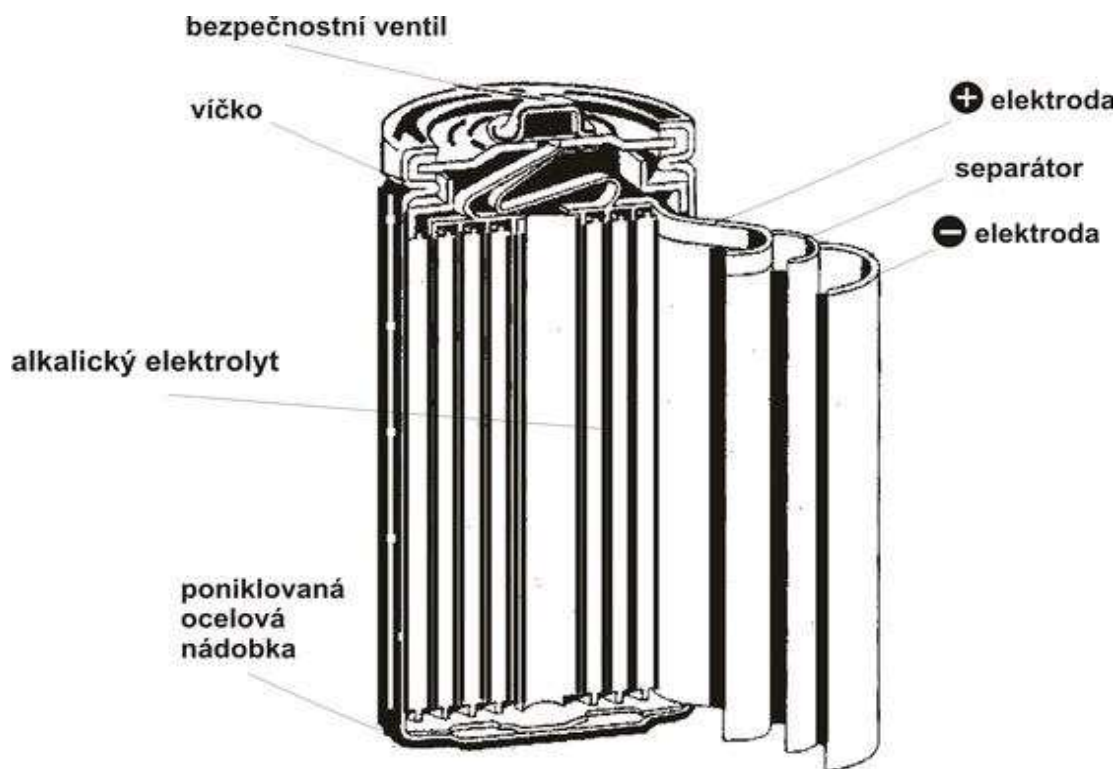
- digitální fotoaparáty a kamery
- autobaterie
- mobilní telefony a GPS navigace



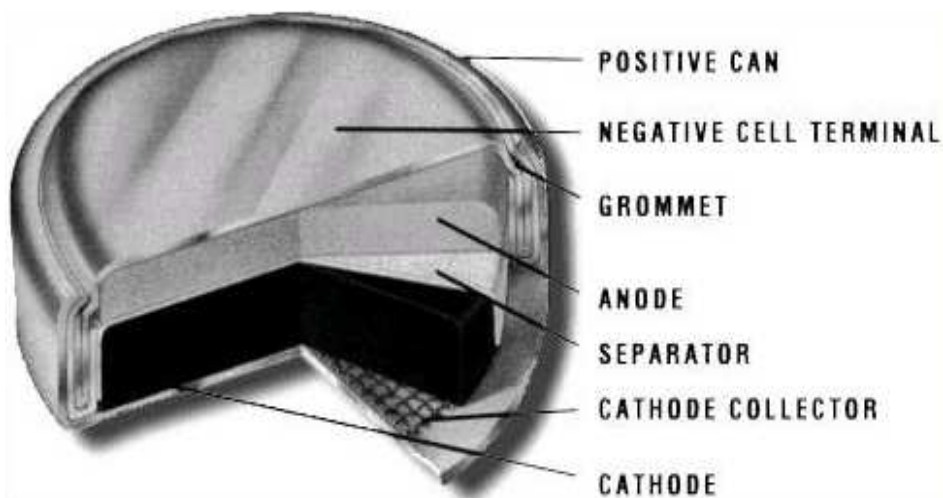
Obr. 4 Ukázka NiMH akumulátorů
(nalevo klasický tužkový akumulátor, napravo akumulátor do mobilního telefonu)

2.3. Nikl-kadmiové akumulátory

Nominální hodnota napětí je u tohoto typu článku 1,2V. Při vybíjení nedochází u tohoto akumulátoru k velkému poklesu nominální hodnoty napětí. Tato hodnota bývá v rozmezí od 0,9V až 1V. Při nabíjení je použit vysoký nabíjecí proud a charakteristický je pro tento akumulátor zároveň vysoký vybíjecí proud. Při skladování jsou z hlediska zpomalení procesu stárnutí doporučeny spíše nižší teploty. Co se týče užití tohoto akumulátoru, začal být v nedávné době vytlačován Ni-MH a Li-ion akumulátory, které jsou levnější a dosahují vyšších hodnot kapacit. Ovšem Ni-Cd akumulátory si stále drží prvenství, co se týče možnosti vybíjení (ani jeden z předešle zmiňovaných typů akumulátorů nedovoluje dosahovat tak „hlubokého“ vybíjení bez nutnosti poškození článku samotného) a celkově snesou tyto typy akumulátorů velmi „drsné zacházení“ v podmínkách nejextrémnějších. Díky schopnosti jejich dlouhodobé funkce v prostředích dosahujících i -50°C jsou hojně používány v oblastech za polárním kruhem a jiných podobně mrazivých lokalitách na zemi a zároveň umožňuje jejich houževnatost použití i ve vesmíru při teplotách, se kterými by se ostatní zařízení tohoto typu nemohly rovnat. Zároveň je využíváno tohoto typu akumulátoru v zařízeních, u nichž dochází k velkému proudovému zatížení. Další výhodou Ni-Cd akumulátorů je počet nabíjecích cyklů, které jsou schopné absolvovat během doby života. Zároveň procentuální hodnota samovybití hovoří ve prospěch Ni-Cd akumulátorů, která nějakých 20% samovybití vlastní kapacity za dobu jednoho měsíce v porovnání s přímým konkurentem Ni-MH akumulátory, kde tato hodnota překračuje 30%. Co se nevýhod týče, kromě vyšší ceny hovoří v neprospěch Ni-Cd akumulátorů i jejich značná neekologičnost a toxicita. Dalšími negativními prvky je poměrně prudký pokles napětí v konečné fázi vybíjení a zároveň výroba akumulátoru samotného, která je poměrně nákladnou záležitostí v porovnání s konkurenčními typy.



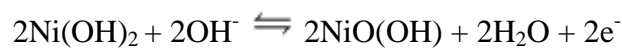
Obr. 5 Konstrukce Ni-Cd akumulátoru válcového typu [1]



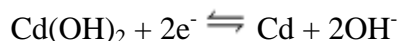
Obr. 6 Konstrukce Ni-Cd akumulátoru knoflíkového typu [1]

2.3.1. Chemické reakce probíhající na Ni-Cd akumulátoru [2]

Chemické reakce probíhající na kladné Ni elektrodě:



Chemické reakce probíhající na záporné Cd elektrodě:



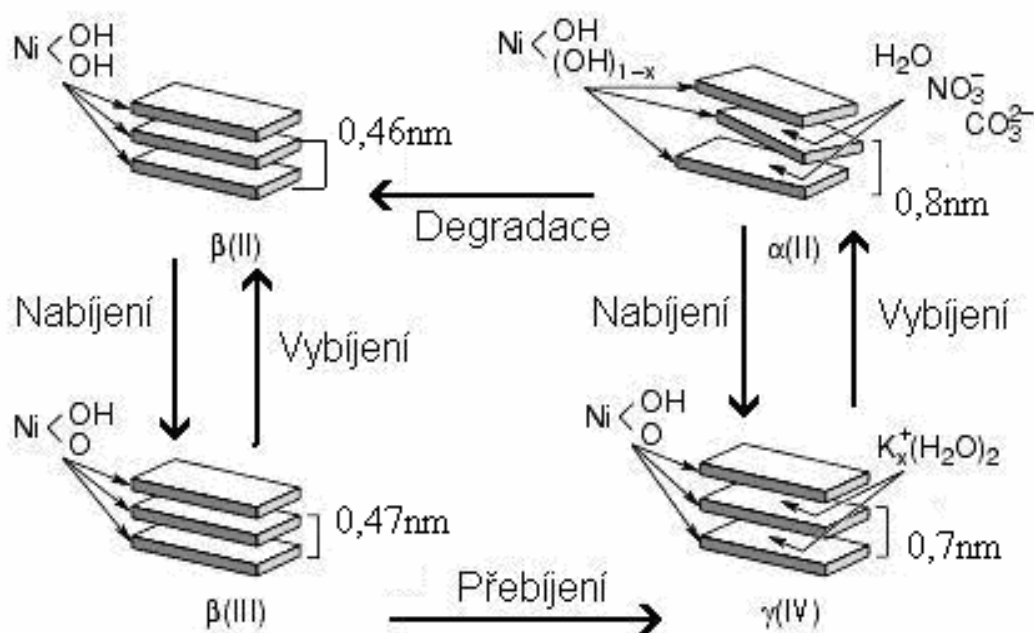
2.3.2. Hydroxid Nikelnatý

Při používání hydroxidu nikelnatého se nejvíce užívá tzv. β modifikace. Ta se vyskytuje buďto v čisté podobě, anebo s aditivy, které zlepšují její vodivost. Ve většině případů se Hydroxid niklu vyrábí sloučením hydroxidu draselného či sodného společně se solí niklu. Příklad takové reakce můžeme vidět v následující rovnici:



Problémem Hydroxidu nikelnatého je jeho nepříliš dobrá vodivost, a proto je obtížné využít hmotu v celém objemu. Jeho povrchová vodivost může být zlepšena nanesením uhlíku na povrch této látky anebo tím, že se na jeho povrchu vytvoří další vodivé vrstvy. Co se jeví jako problém, je snaha o prostoupení chemické reakce celým zrnem Hydroxidu nikelnatého, až do středu jeho struktury. Během výzkumů probíhajících několik posledních desítek let byla snaha dojít k vývoji co nejméně pravidelné struktury s minimem vzniklých krystalů. Tento upravený hydroxid je znám pod označením „špatně krystalovaná β “. Tato velmi nepravidelná krystalická struktura má velikost částic 1 μm . Tyto velmi malé částice jsou vyrobeny podle výše uvedené chemické reakce, při teplotě elektrolytu 60 – 100°C.

Při nabíjení dochází k přeměně β -Ni(OH)₂ na β -NiOOH, neboli Ni^{II+} se přeměňuje na Ni^{III+}. To značí výměnu jednoho elektronu pro jeden atom niklu. Pokud hydroxid nadále přebíjíme, přemění se na γ -NiOOH modifikaci, jež má výrazně větší mezi-rovinnou vzdálenost. To zapříčiní nárůst objemu elektrodové hmoty a porušení struktury akumulátoru.



Obr. 7 Bodeho diagram nabíjení a vybíjení hydroxidu niklu [2]

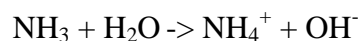
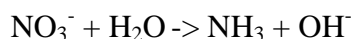
V oblasti Ni-Cd akumulátorů se současný vývoj zaměřuje na stabilizaci α modifikace hydroxidu nikelnatého. Důvodem je skutečnost, že hydroxid nikelnatý nacházející se v α modifikaci, má v porovnání s β modifikací větší kapacitu při identické hmotnosti. Což by znamenalo, že pro stejnou kapacitu akumulátoru, by bylo potřeba jen poloviční velikosti akumulátoru. Tato α modifikace ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) je složena ze stejných vrstev jako β ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Rozdíl však spočívá v tom, že v α modifikaci jsou ve vrstvách zabudovány uhličitanové, dusičnanové a jiné typy záporných iontů. Většinou se při pokusu o stabilizaci používá příměsí hliníku či dalších kovů.

2.3.3. Měřicí metody

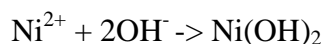
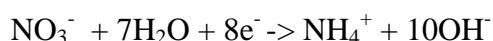
Elektrodepozice:

V leteckém průmyslu se už během druhé světové války začíná používat alkalických akumulátorů. Děje se tak kvůli poptávce po špičkových výkonech, společně se 100% spolehlivostí a životností akumulátoru. Výsledkem byly akumulátory se sintrovanou elektrodou, které měly ve své sintrované niklové matrici za pomoci elektrodepozice zabudován hydroxid niklu. Elektrodepozice je jevem, při němž je z nikelnaté soli vylučuje hydroxid niklu, použitím záporného potenciálu v alkalickém prostředí. Vrstvy vytvořené tímto postupem jsou nejen kompaktnější, ale vyznačují se navíc lepší elektrochemickou účinností. K vylučování Hydroxidu niklu na elektrodě dochází z roztoku soli. To se děje jen při záporném napětí a pH hodnotě vyšší než 8.

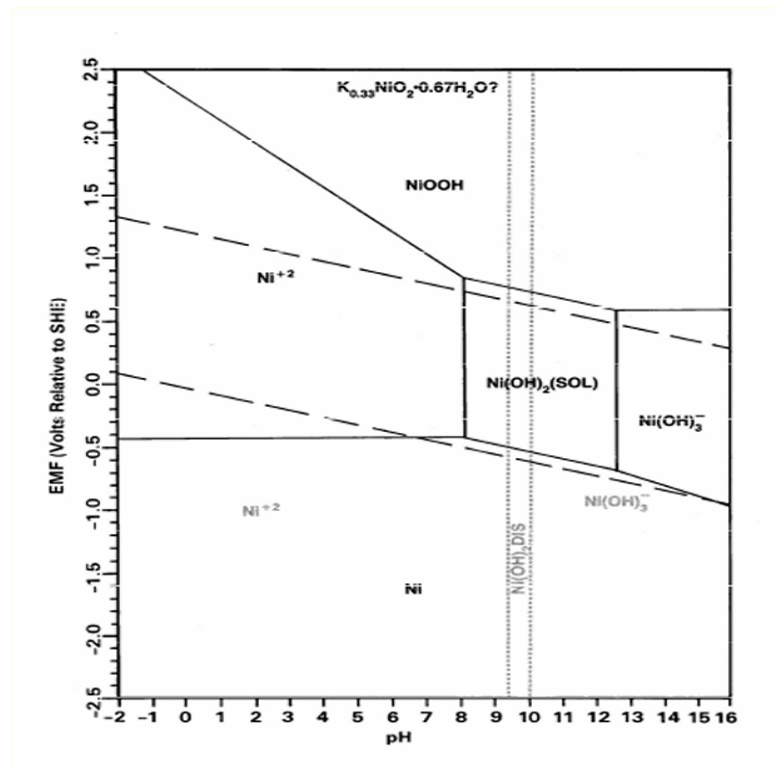
Rovnice reakce v roztoku dusičnanu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [2] :



K reakcím popsaným v rovnicích jedna a dva, dochází za nepřítomnosti elektrického proudu. Pokud však dojde v roztoku k průtoku elektrického proudu, přidají se do reakce elektrony (třetí rovnice) a dochází k vyloučení hydroxidu nikelnatého na elektrodě (čtvrtá rovnice):



Protože je výroba sintrovaných elektrod technicky náročná a finančně velmi nákladná, používají se výhradně v náročnějších odvětvích jako je kosmonautika, letectví a pro armádní aplikace.



Obr. 8 Pourbaixův diagram pro nikl [2]

Nanášení tenkých vrstev hydroxidu niklu se často využívá v oblasti výzkumu vlastností hydroxidu niklu a reakcí probíhajících na něm. Průběh reakce na tenké elektrodě je časově velmi krátký a díky tomu jsme schopni rychle pozorovat a zkoumat vlivy různých druhů příměsí a postupnou degradaci materiálu, i pokud zachováme velké množství probíhajících cyklů.

Cyklická Voltametrie:

Cyklická voltametrie je jednou z metod řadících se mezi metody experimentálně potenciodynamické. Ty se v poslední době velice rozšířily mezi ostatní laboratorní metody. Díky této pokrokové metodě můžeme získat charakteristické rysy zkoumaného materiálu, jak z pohledu mechanismu elektronového děje, tak z kinetického hlediska. Charakteristickým prvkem cyklické voltametrie je plynulý nárůst potenciálu pracovní elektrody od jedné mezní hodnoty ke druhé mezní hodnotě a zpět do počátečního bodu. Jedním z aspektů, které můžeme ovlivňovat, jsou vlastnosti elektrolytu (konkrétně pomocí teploty či koncentrací aktivní látky). Ze závislosti proudu, který protéká měřicí elektrodou, a potenciálu elektrody samotné zjistíme polarizační křivku. Může být také nazývána elektrochemickým spektrem systému. U studovaného vzorku může docházet k elektrodovým dějům vratným či nevratným. U vratných dějů odpovídá každé reakci jeden proudový pík zobrazující se na potenciodynamické polarizační křivce. Pokud dojde k situaci, kdy jsou si rovnovážné potenciály těchto reakcí blízké, může dojít k jejich vzájemnému překrytí. Každý takový pík má charakteristický potenciál označovaný E_p a proud I_p . Počet těchto „píků“ je počtem kroků v reakčním mechanismu. Provázanost mezi těmito píky umožňuje určit, které dané reakce si

vzájemně odpovídají. Díky počítači jsme poté schopni poměrně jednoduše vyhodnotit naměřené výsledky a získat tak přehled základních informací týkajících se měřeného vzorku.

Impedanční spektroskopie:

Impedanční spektroskopie je měřicí metoda, při které se do vzorku pouští signál, který má různé kmitočty a amplitudy. Signál je střídavý, sínusového průběhu. Ze změny poměru reálné a imaginární složky impedance jsme potom schopni určit vnitřní odpor materiálu, odpor roztoku a někdy i kapacitu (v tomto případě tomu tak ovšem nebylo). Bohužel v případě materiálů vytvořených elektrodepozicí, není určení odporu vrstvy pomocí Impedanční spektroskopie zcela přesné.

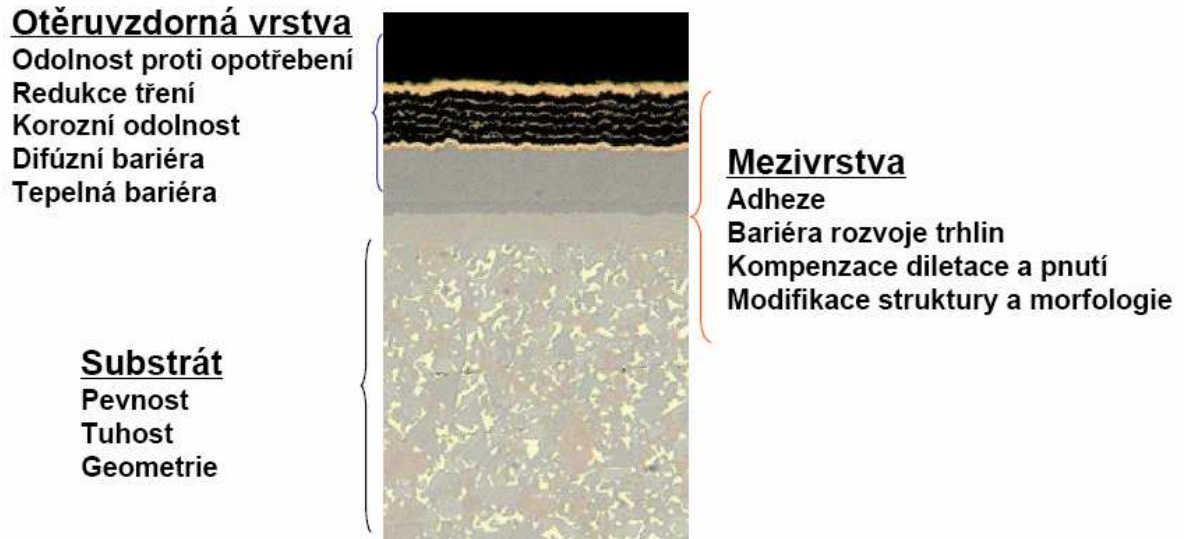
3. Technologie tenkých vrstev

Tenké vrstvy jsou velice jemné struktury o tloušťce pouze několika desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů (pro porovnání průměr lidského vlasu je přibližně $50\mu\text{m}$). Využívají se k úpravě povrchů rozličných substrátů. Tyto vrstvy jsou amorfnní, jejich struktura je monokrystalického nebo polykrystalického původu k jejichž nanášení dochází ve vakuovém prostředí za pomoci metod napařování a naprašování. V dnešní době si tato technologie našla uplatnění v široké škále technologických oblastí jako je strojírenství, energetického a elektrotechnického průmyslu či v dekorační technice. Příkladem použití tenkých vrstev ve strojírenství můžou být diamantové vrstvy použité na nástroje, jako jsou vrtáky, frézy, pilky apod. čímž se mnohonásobně zvýší životnost těchto nástrojů. V případě optické technologie se tato technologie využívá k nanášení reflexních vrstev na zrcadla a na vytvoření interferenčních filtrů. Pro tuto práci je nejdůležitější využití v oblasti elektrotechniky, které si popíšeme níže.

3.1. Využití tenkých vrstev v elektrotechnice

V elektrotechnice se využívají tenké vrstvy při výrobě elektrotechnických obvodových prvků a obvodů samotných. Zde se využívá změn jejich elektrotechnických vlastností kdy např. vrstvy kovové se v tenkých vrstvách chovají jako rezistory. Jedním z využití je použití tenkých vrstev (průhledných ve viditelném spektru slunečního záření-např. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO) k povrchovým úpravám skel či průhledných fólií kde vrstvy vytvářejí odporové vrstvy jichž se využívá k vyhřívání Jouelovým teplem, ke svodu parazitních elektrostatických nábojů z nevodivých povrchů anebo k výrobě transparentní elektrody v solárních článcích či plochých zobrazovacích prvcích. Dále se jako transparentní elektrody

využívají v plochých LCD panelech na bázi tekutých krystalů anebo v displejích kalkulátorů, digitálních hodinkách apod.



Obr. 9 Ukázka nanesení tenké vrstvy na substrát [13]

Srovnání parametrů tenkých a tlustých vrstev		
Parametr	Tenké vrstvy	Tlusté vrstvy
Rozlišení čára/mezera [μm]	10 (5)	100 (50)
Vrstvový odpor vodičů [$\text{m}\Omega$]	< 1	< 30, (5)
Předhodnota pro rezistory [Ω]	100 – 500	10, 100, 1000, 10^4 , 10^5 , 10^6
TCR [$\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$]	< 100 (30)	100 – 400
Stabilita, 70°C, 1000 h [%]	0,1	0,5
$P_{\text{ztrátový}}$ [$\text{W}\cdot\text{cm}^2$]	0,2	1,5
Proudový šum [$\mu\text{V/V}$]	0,05	0,3 (100 Ω) – 3 (100 k Ω)

Obr. 10 Porovnání parametrů tlustých a tenkých vrstev [13]

3.2. Způsoby nanášení tenkých vrstev

3.2.1. Fyzikální vakuové nanášení

Oficiálním názvem Physical vapor deposition (PVD) v sobě zahrnuje různé způsoby nanášení tenkých vrstev. Principiálně jde o kondenzaci materiálu na substrát. Ve vakuovém prostředí se odpaří materiál za pomoci laseru, vysoké teploty, bombardování iontů anebo rozprašováním ve výboji při nízkém tlaku.

PVD techniky:

- Technologické odpařování
- Odpařování elektronovým paprskem
- Katodové napařování
- Laserová (pulzní) depozice

CVD techniky:

- Plazmové odpařování
- Smíšené fyzikálně- chemické nanášení

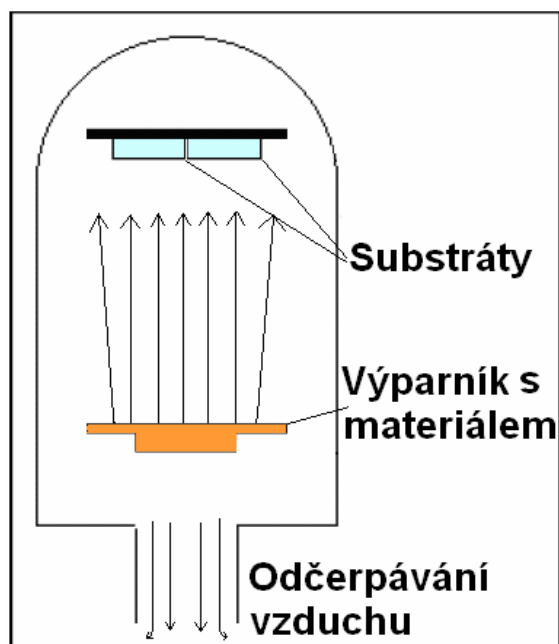
Chemical vapor deposition (CVD) je metoda využívající odpařování materiálu během chemických reakcí.

3.2.2. Vakuové napařování

Vakuové napařování je nejnadhějším způsobem nanesení tenké vrstvy. Částice nanášeného materiálu jsou z tohoto materiálu uvolněny pomocí zahřívání v uzavřeném systému. Tento systém má rovnovážný tlak (tzv. tenzi nasycených par). Dojde-li v systému k narušení rovnováhy a zároveň dojde v určité oblasti systému k poklesu teploty, začnou se v tomto místě kondenzovat páry. Díky tomuto principu je zajištěna podmínka pro přenos materiálu z místa, kde je vyšší teplota (z výparníku) na místo, kde je teplota nižší (na podložku). Na této podložce dochází k růstu tenké vrstvy.

Ohřev materiálu pro proces vypařování materiálu je možno zajistit buďto odporovým ohřevem, vysokofrekvenčním ohřevem anebo např. iontovým svazkem. Proces vypařování probíhá ve vakuu o velikosti 10^{-4} až 10^{-6} Pa. Vakuum má tuto hodnotu kvůli zvětšení střední volné dráhy molekul nanášeného materiálu. Vakuové napařování bylo dříve velmi často využíváno k nanášení vrstev NiCr a SiO, díky čemuž se vžil název chromniklová technologie, při níž je na podložce vytvořena vrstva NiCr. Na tuto vrstvu je poté nanesena vrstva Ni, která slouží jako difuzní bariéra a adhezní podklad pro vodivou vrstvu AU.

Takto nanesená vrstva obsahuje velké množství strukturních nehomogenit a defektů. Ve vrstvě tak mohou probíhat děje, které mění elektrické parametry, snažící se o nastolení termodynamické rovnováhy v systému. Tyto děje lze urychlit pomocí umělého „vystárnutí“ vrstvy aplikováním zvýšené teploty. Např. při teplotě 300°C se vrstva NiCr stabilizuje za 60 minut. Při teplotě 200°C se už tato doba zvýší na 24 hodin. Pro porovnání vrstva TaN se při teplotě 300°C stabilizuje za 16 hodin. Takto stabilizované vrstvy mají velmi dobré elektrické vlastnosti.



Obr. 11 Princip vakuového napařování [13]

Počet částic N_v odpařený za jednotku času z jednotkové plochy je:

$$N_v = 3,5 \times 10^{22} \times \frac{P}{(M \times T)^{-0,5}}$$

V této rovnici je: p – rovnovážný tlak nasycených par
 M – molekulární hmotnost
 T – teplota

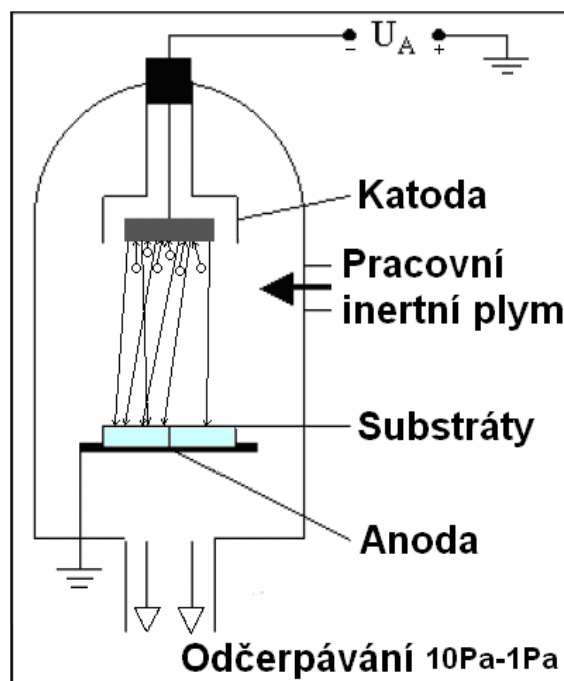


Obr. 12 Zařízení pro vakuové napařování [13]

3.2.3. Katodové naprašování

Katodové naprašování probíhá v pracovní komoře, kde tlak dosahuje hodnoty 10^{-1} Pa. Uvnitř komory je vytvořena pracovní atmosféra např. plynem dusíku. Materiál, který chceme nanášet, tvoří katodu elektrodového systému. Naopak substrát na kterém má být vrstva vytvořena je umístěn na anodě.

V pracovním prostoru je vytvořen doutnavý výboj, díky čemuž vznikne v prostoru nerovnoměrné rozložení potenciálu a tzv. katodový spád v oblasti katody. Kladné ionty, jež vzniknou ve výboji, jsou unášeny ve směru katody a v oblasti katodové spádu urychleny, takže při dopadu na katodu způsobí vyražení katodové částice, která představuje naprašovaný materiál. Částice se šíří prostorem a usazuje se na okolních objektech, tedy i na substrátu umístěném na anodě, na němž postupně vznikne tenká vrstva.



Obr. 13 Princip katodové naprašování [13]

4. Praktická část

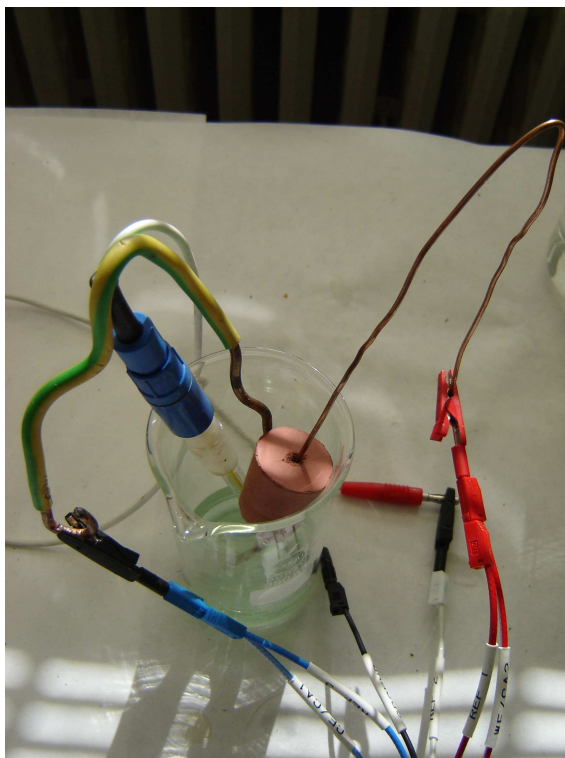
4.1. Elektrodepozice

4.1.1. Odleptávání plechu pomocí HNO_3 a elektrodepozice

Abychom se vůbec dostali k čistému niklovému plechu, bylo potřeba odleptat mastnotu a další příměsi, která v něm byla obsažena z výrobního procesu. Pro odleptání niklového plechu byla nejdříve použita kyselina chlorovodíková (HCl). Tím však docházelo ke kontaminaci elektrody ionty chlóru. Protože elektrodepozice je vytvářena za použití $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan nikelnatý), ukázalo se jako výborné řešení využití směsi HNO_3 a H_2O_2 (kyseliny dusičné a peroxidu vodíku) namísto původní HCl. Nesporným kladem tohoto řešení je fakt, že pokud zůstanou po leptání na povrchu zbylé ionty NO_3 , nedojde k degradaci elektrodepozičního procesu takovou měrou, jako tomu bylo v případě kontaminace ionty chloru.

4.1.2. Průběh elektrodepozice

Elektrodepozice probíhala na již odleptaném a chemicky čistém niklovém plechu. V leptacím roztoku bylo použity různé molarity $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan nikelnatý) a později také $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (dusičnan hlinitý) v příslušném poměru. Roztokem bylo 100ml destilované vody, pouze v případě měření prvního vzorku jsme použili 50ml destilované vody.. Po namíchání roztoku byl plech vystaven jeho účinkům a „nadeponování“ Ni elektrody probíhalo po dobu 300s pod proudem 1mA. Výsledkem chemické reakce bylo uvolnění slabě viditelné vrstvy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (hydroxid nikelnatý).



Obr. 14 Ukázka zapojení při elektrodepozici

Příklad výpočtu hmotnosti poměru Ni:Al 9:1 v koncentraci 0,5 mol na 100ml roztoku:

Molární hmotnost Ni = 290,81g/mol a Al = 375,13g/mol.

$$Ni(9) = 290,81 \times 0,5 \times 0,1 \times 0,9 = \underline{\underline{13,0865g}}$$

$$Al(1) = 375,13 \times 0,5 \times 0,1 \times 0,1 = \underline{\underline{1,87565g}}$$



Obr. 15 Ukázka váhy na vážení přesných vzorků

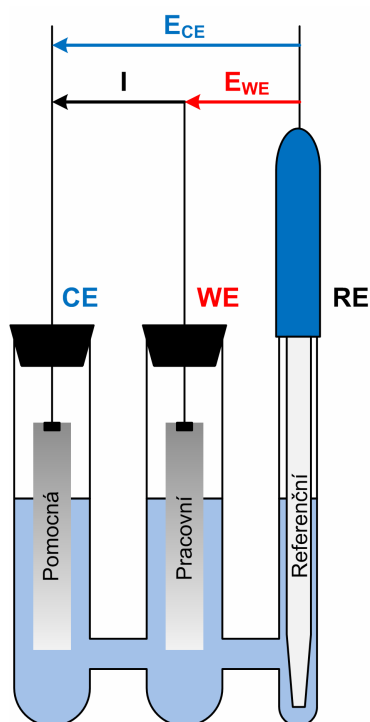
4.2. Impedanční spektroskopie

Při Impedanční spektroskopii jsme použili signálu, který se pohyboval v rozsahu 100kHz až 100mHz. Elektrické zapojení i elektrodové složení bylo shodné se zapojením použitým při Cyklické Voltametrii. Při měření impedančních spektroskopiích jsme používali třech měření (při 0,1V, 0,3V a 0,42V), kdy při 0,1V je vrstva téměř vybitá a proto vykazuje vysoký odpor, při 0,3V je vrstva z části nabitá a její odpor výrazně klesne a při 0,42V je vrstva v plně nabitém stavu a její odpor je nejmenší v celém rozsahu nabíjení.

4.3. Cyklická Voltametrie

V našem případě probíhala voltametrie v rozsahu 0 – 0,6 V. Elektrolytem byl 6M roztok KOH (hydroxid draselný). Scan rate byl 10mV/s. Jako referenční jsme používali Hg/Hg₀ elektrodu (napětí na referenční elektrodě bylo v nulové hodnotě grafu cyklické voltametrie 0,11V. Toto napětí se liší podle prostředí, ve kterém elektrodu používáme, ale nikdy není nulové napětí skutečně nulovým) a protielektrodu tvořila elektroda Platinová (Pt). Platinová protielektroda je přesnější než protielektroda Niklová, kterou jsme využívali při

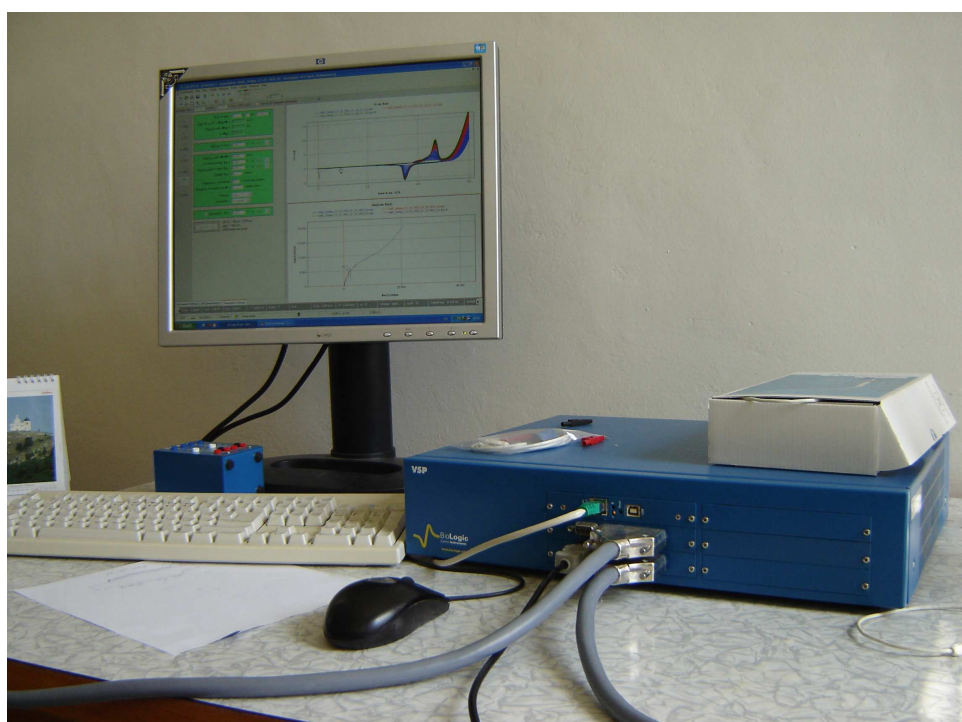
elektrodepozici. Při elektrodepozici jsme však Platinu jako protielektrodu použít nemohli, protože hrozilo nanesení příměsí a mohlo dojít k jejímu poškození. To jsme nechtěli kvůli ceně platiny riskovat, a proto při elektrodepozici použili již zmíněnou protielektrodu Niklovou, která byla pro výsledky elektrodepozice dostačující.



Obr. 16 Ukázka zapojení pro Cyklickou Voltametrii



Obr. 17 Zapojení pro cyklickou voltametrii



Obr. 18 Pracovní stanice BioLogic



Obr. 19 Pracovní elektroda čistého niklu po cyklické voltametii

Na elektrodě je vidět lehce načernalý odstín. To je způsobeno tím, že elektroda nebyla při voltametii úplně vybita. Tento odstín je však o poznání světlejší než v případě příměsí Co.

4.4. Cyklování

Metoda, při které dochází k nabíjení a vybíjení vzorku při konstantním proudu. V našem případě šlo o cyklování vytvořených akumulátorů. Konstantní proud měl velikost 10mA.

4.5. Tenzidy

„Anglicky se nazývají surfactant (surface – aktive agent).

Tenzidy jsou povrchově aktivní chemické látky, které mají schopnost snižovat povrchové napětí. Pomáhají čistit, odmašťovat, pronikat do porézních povrchů, pěnit, rozpouštět. Snižováním povrchového napětí může dojít ke smočení jemně dispergovaných částic (rozptylujících částic) nebo k emulgaci nemísitelných kapalin. Za tyto vlastnosti vděčí tenzidy své chemické struktuře. Podstatou této povrchové aktivity je asymetrická molekula tenzidů složená ze dvou částí. Jedna je hydrofilní (polární skupina), rozpustná ve vodě, druhá je hydrofobní (nepolární složka), ve vodě nerozpustná. Synteticky připravené tenzidy se v ČR také nazývají saponáty, nebo také povrchově aktivní látky. Z uvedených základních vlastností

tenzidů vyplývají další vlastnosti a účinky - emulgační, pěnicí, smáčecí, čistící nebo stabilizační.

smáčivost – vlastnost umožňující rychlý a dokonalý styk mezi pranou látkou a přípravkem

emulgační schopnost – schopnost rozpouštět vzájemně nemísitelné látky např. olej a vodu, důležitá při rozpouštění mastných nečistot v čistícím roztoku

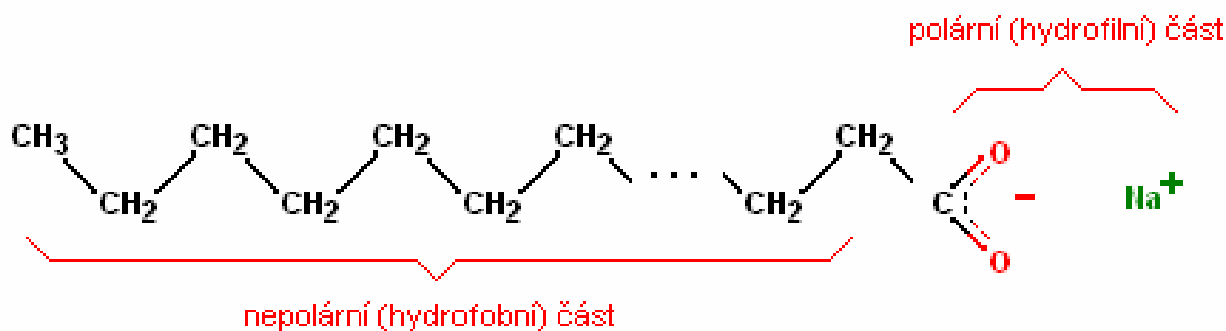
pěnivost – je důležitá např. při vynášení nečistot z lázně nebo z čistěného materiálu nebo při stabilizaci účinné látky na čistém povrchu

Detergenty jsou čistící a prací prostředky, které kromě tenzidů obsahují ještě další přísady, jako aktivní plnidla, barviva a parfémy.

Detergence je schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do objemové fáze roztoku.

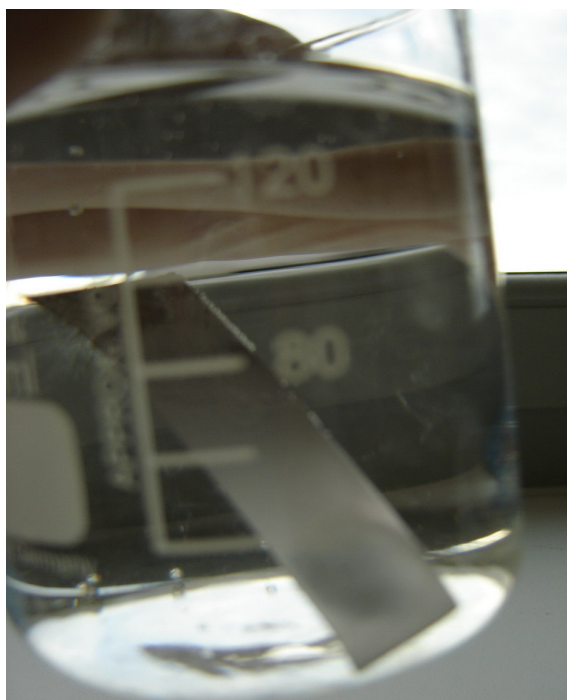
4.5.1. Struktura tenzidů

V molekule tenzidu je vždy lokalizována polární a nepolární část různého charakteru. Nepolární část molekuly tvoří obvykle dlouhý uhlovodíkový řetězec, zatímco polární část je tvořena výrazně polární skupinou, jako je např. karboxylová skupina $-\text{COOH}$, sulfonová skupina $-\text{SO}_3\text{H}$ atd. Pro lepší rozpustnost tenzidů ve vodě se častěji využívají sodné či draselné soli vzniklé substitucí atomu vodíku v polárních skupinách atomy sodíku či draslíku (tedy např. $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{K}$ atd.). Nejjednodušším tenzidem je tak např. sodné mýdlo.“ [14]

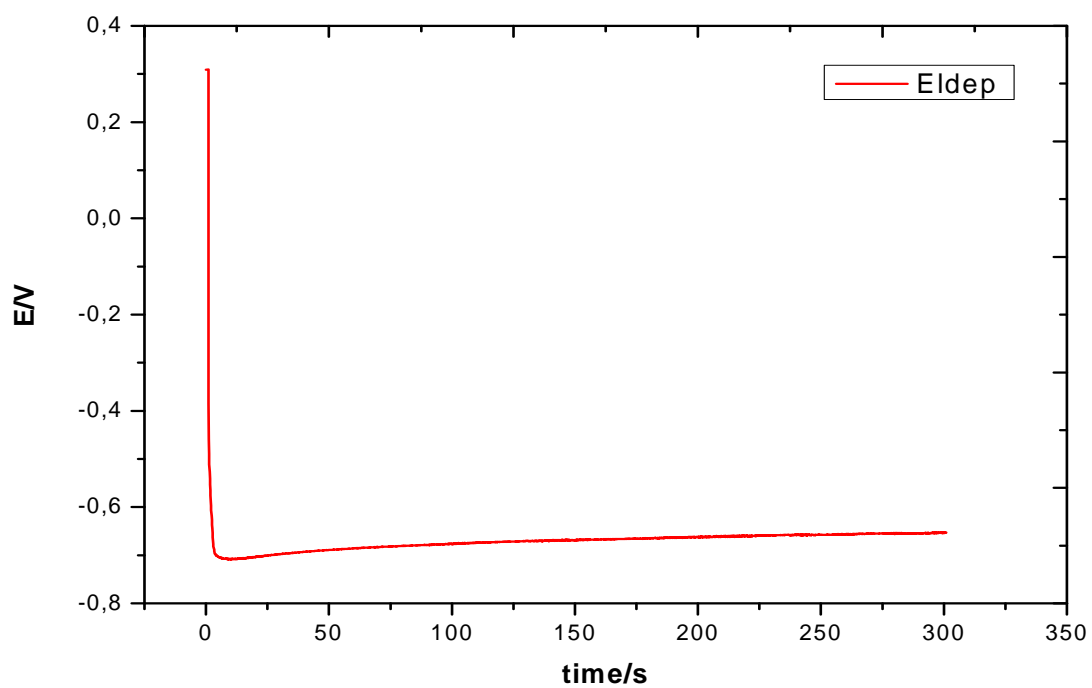


Obr. 20 Stearát sodný (hlavní složka mýdla) [14]

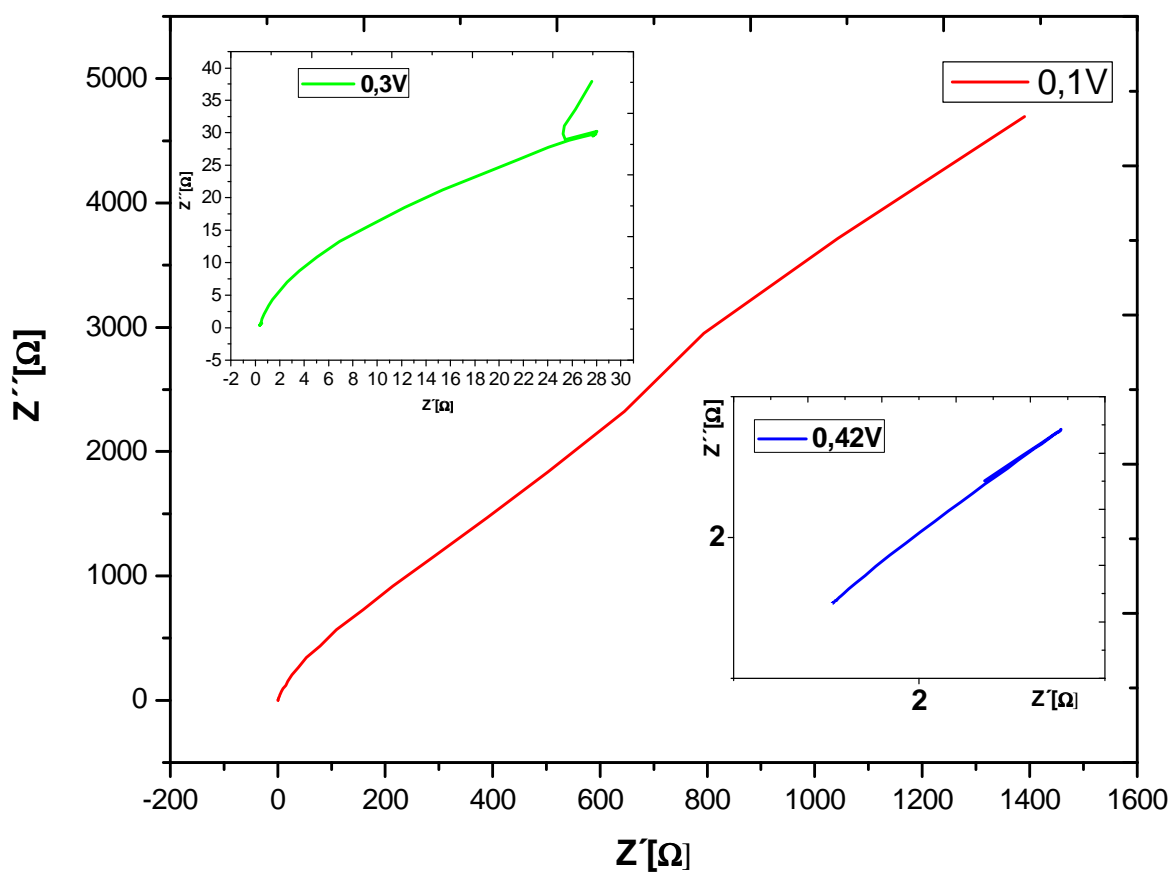
4.6. Niklová elektroda – nanášení Ni(OH)_2



Obr. 21 Niklová elektroda před elektrodepozicí

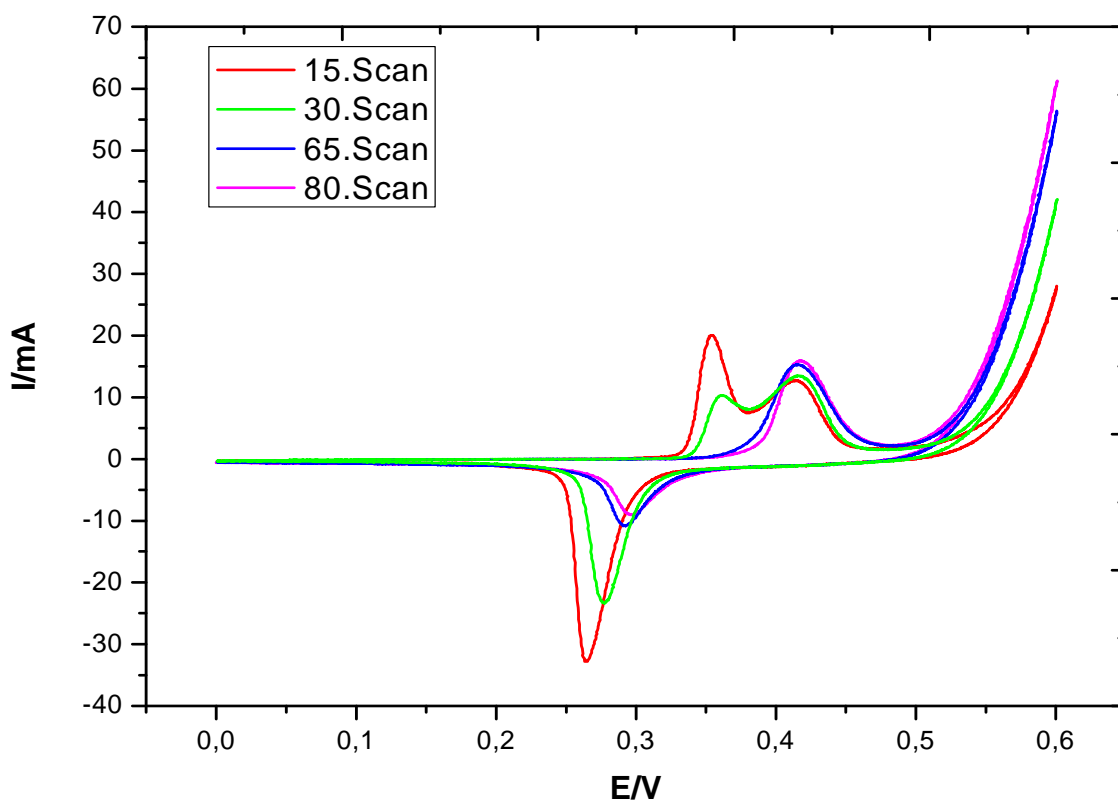


Obr. 22 Elektrodepozice - 0,1Mol $\text{Ni(NO}_3)_2$ 50ml roztok



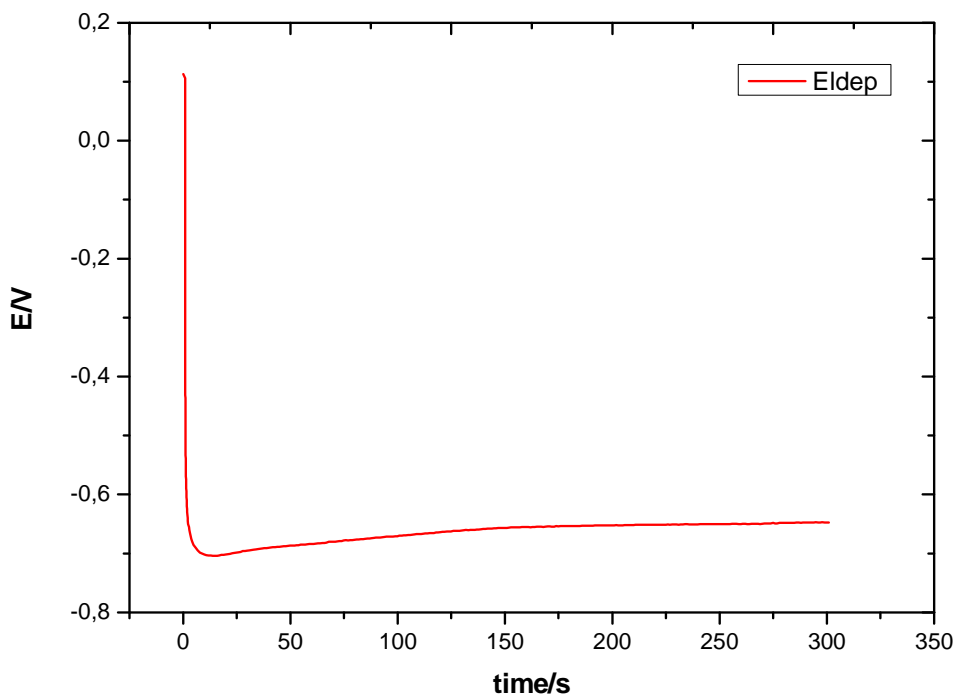
Obr. 23 Impedanční spektroskopie - 0,1Mol Ni(NO₃)₂ 50ml roztok

Na grafu je vidět, že počáteční odpor vrstvy Ni(OH)₂ byl 1,4kΩ. Při postupném nabíjení klesl odpor nanesené vrstvy na 28Ω a v plně nabitém stavu byl 3,5Ω.

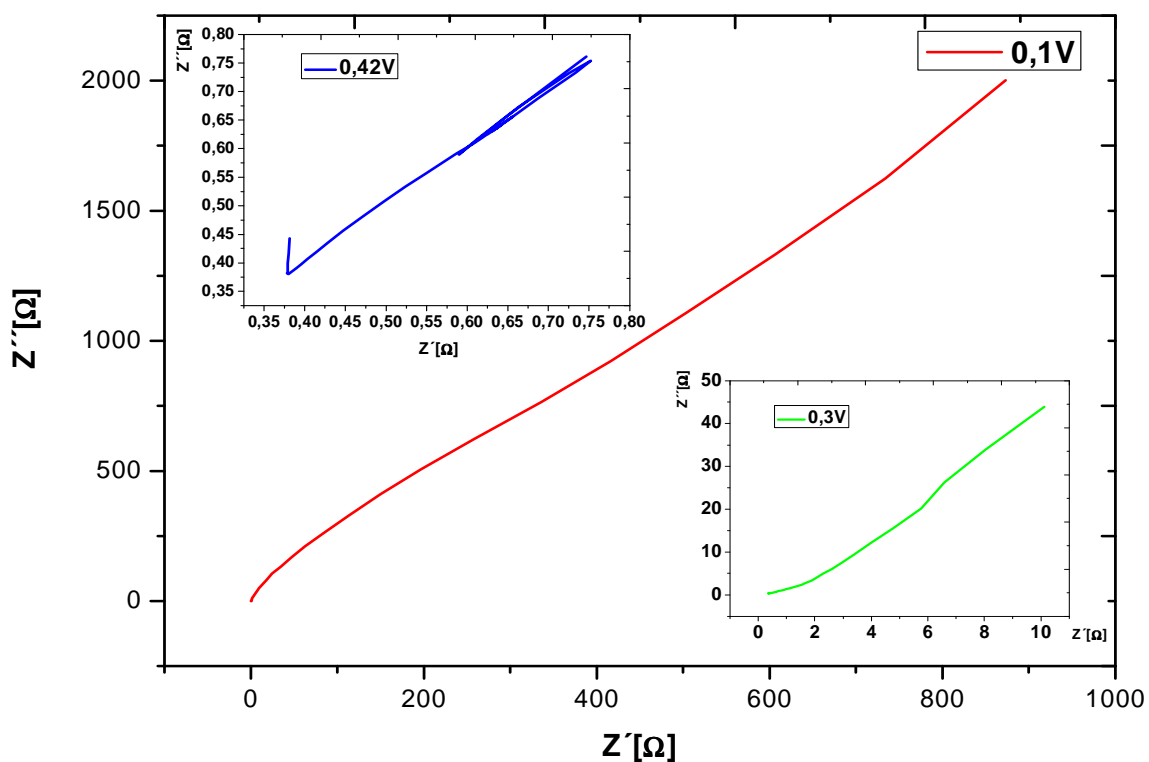


Obr. 24 Cyklická voltametrie - 0,1Mol Ni(NO₃)₂ 50ml roztok

Při elektrodepozici z 0,1 Mol Ni(NO₃)₂ byla nanesena vrstva převažující alfa formou hydroxidu nikelnatého. Během cyklování degradovala na beta modifikaci hydroxidu nikelnatého. Během 20 cyklů je degradovaná polovina alfa modifikace a po 60 cyklu je degradovaná celá alfa modifikace na beta modifikaci, která je dále stabilní. Experiment byl opakován dvakrát (podruhé pro 100ml roztoku) a výsledek byl shodný, viz vzorek na obr.

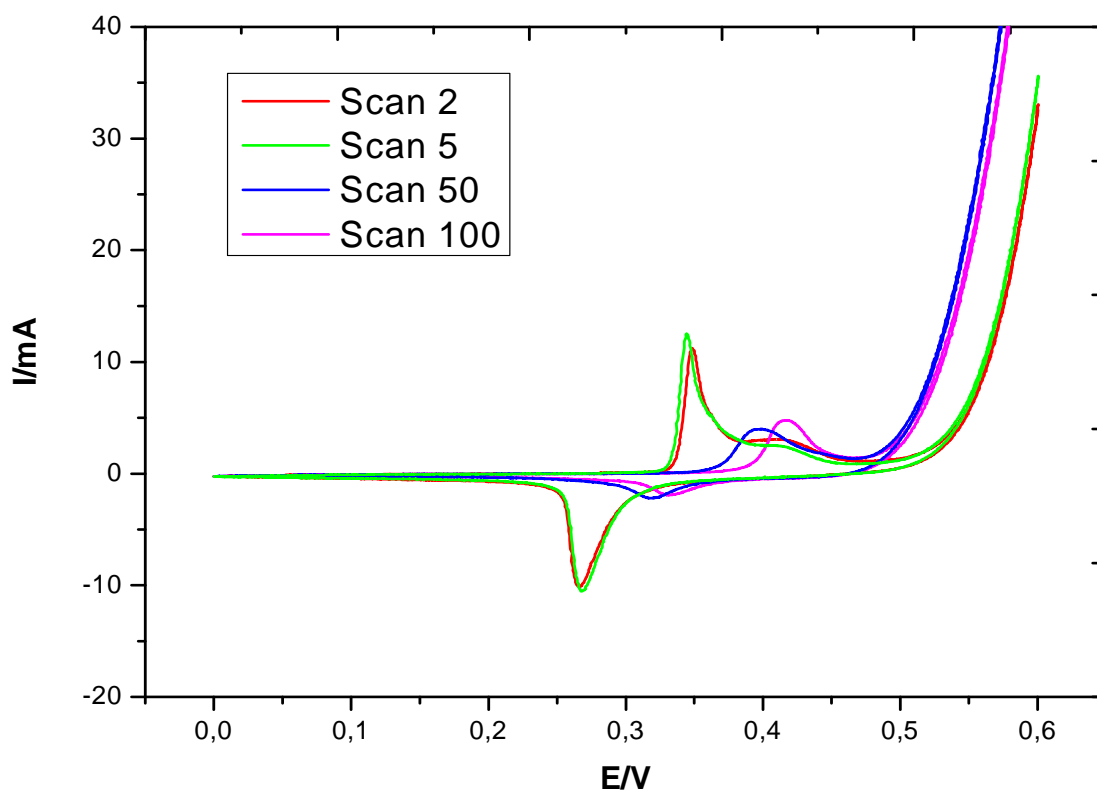


Obr. 25 Elektrodepozice - 0,1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

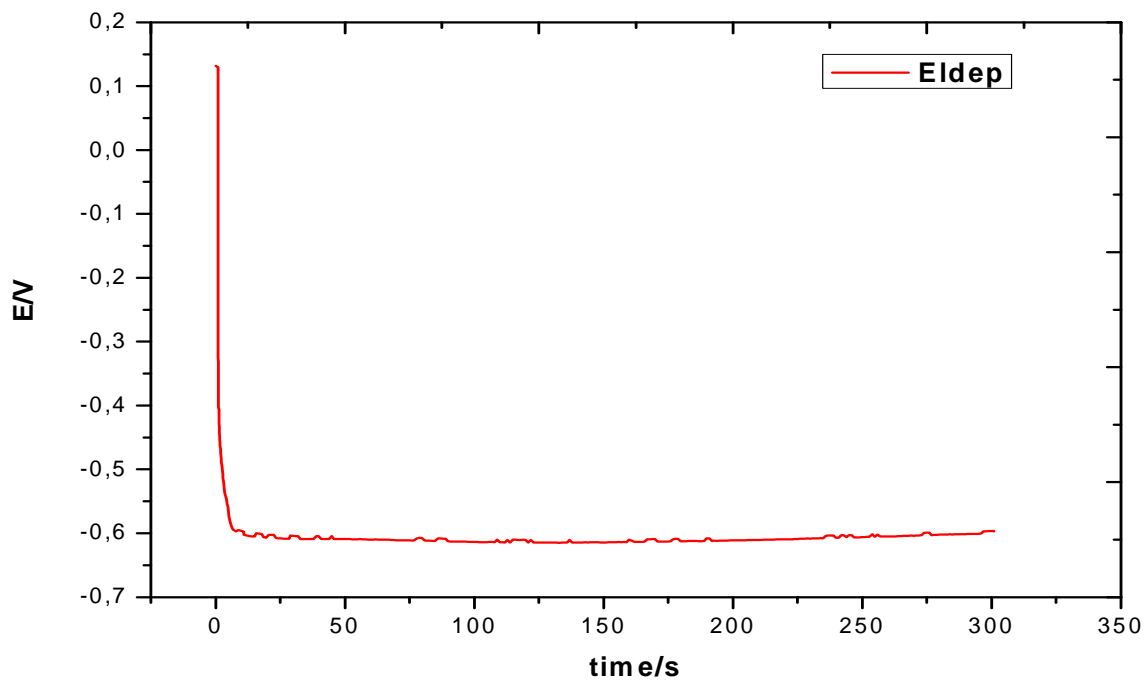


Obr. 26 Impedanční spektroskopie - 0,1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

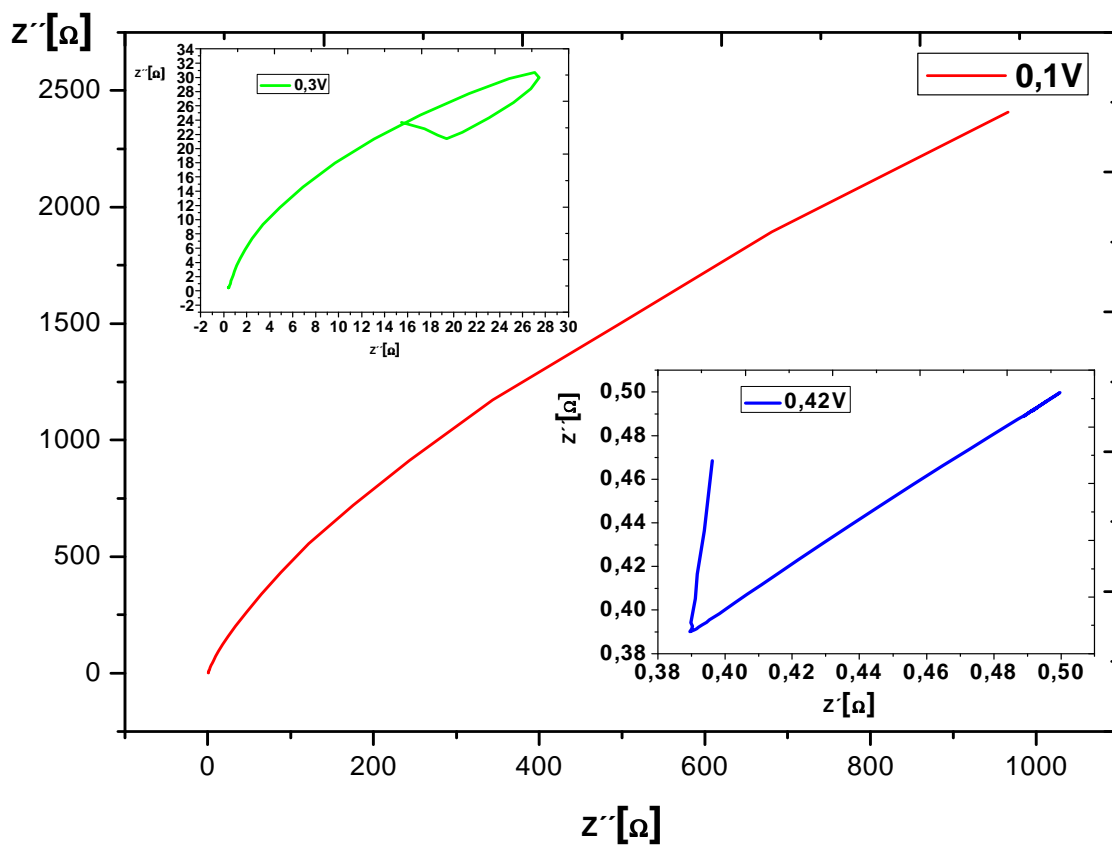
Odpor vrstvy se oproti vzorku 0,1Mol, 50ml roztoku liší. Při vybitém stavu je $0,9\text{k}\Omega$, ve stavu nabíjení dosahuje hodnoty 10Ω a při plně nabitým stavu je pouhých $0,75\Omega$. Vzorek 0,1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml vykazuje lepší vodivost oproti stejnému vzorku v 50ml. Z tohoto důvodu jsme nadále vytvářeli vzorky 100ml a upustili jsme od dalších vzorků v 50ml roztoku.



Obr. 27 Cyklická voltametri - 0,1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

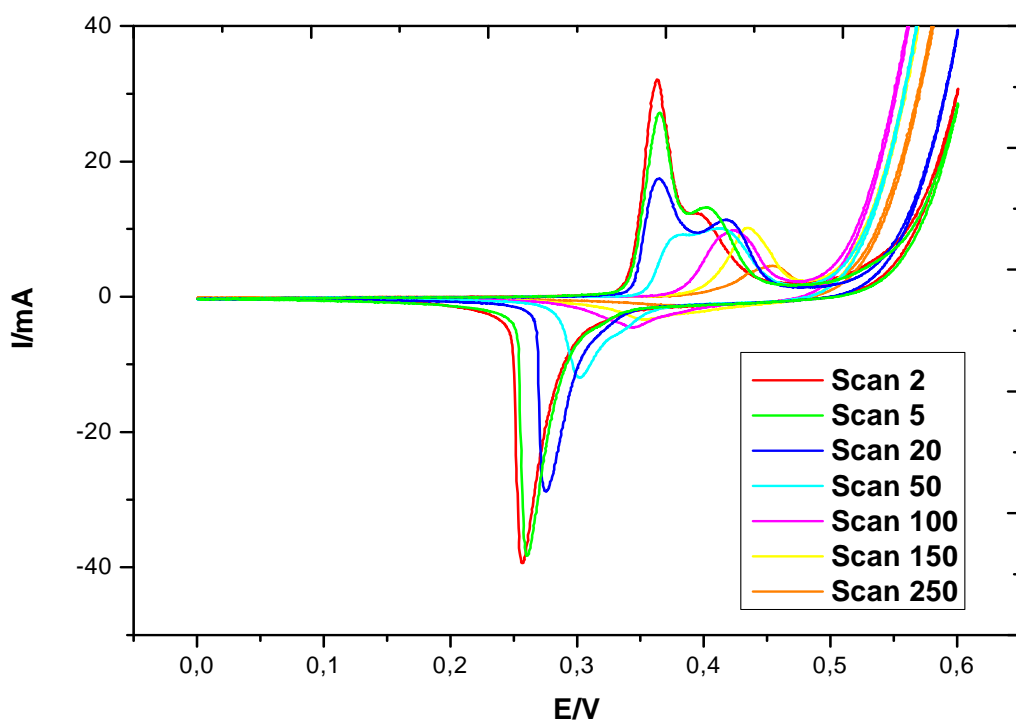


Obr. 28 Elektrodepozice - 0,2Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok



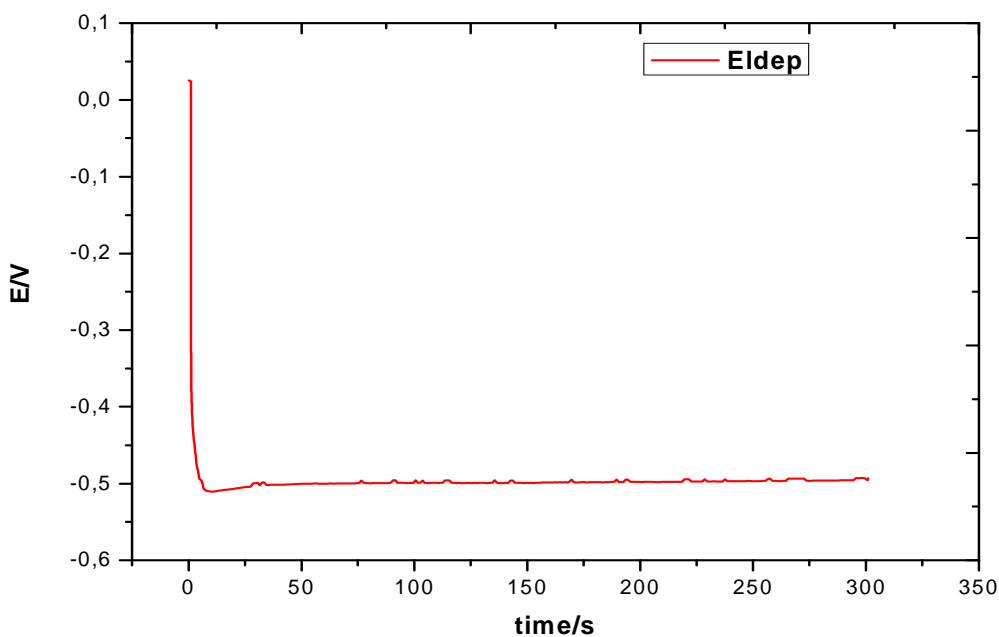
Obr. 29 Impedanční spektroskopie - 0,2Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

Výsledky měření jsou velice podobné vzorku 0,1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok, kdy ve vybitém a plně nabitým stavu dosahují vrstvy téměř identických hodnot.

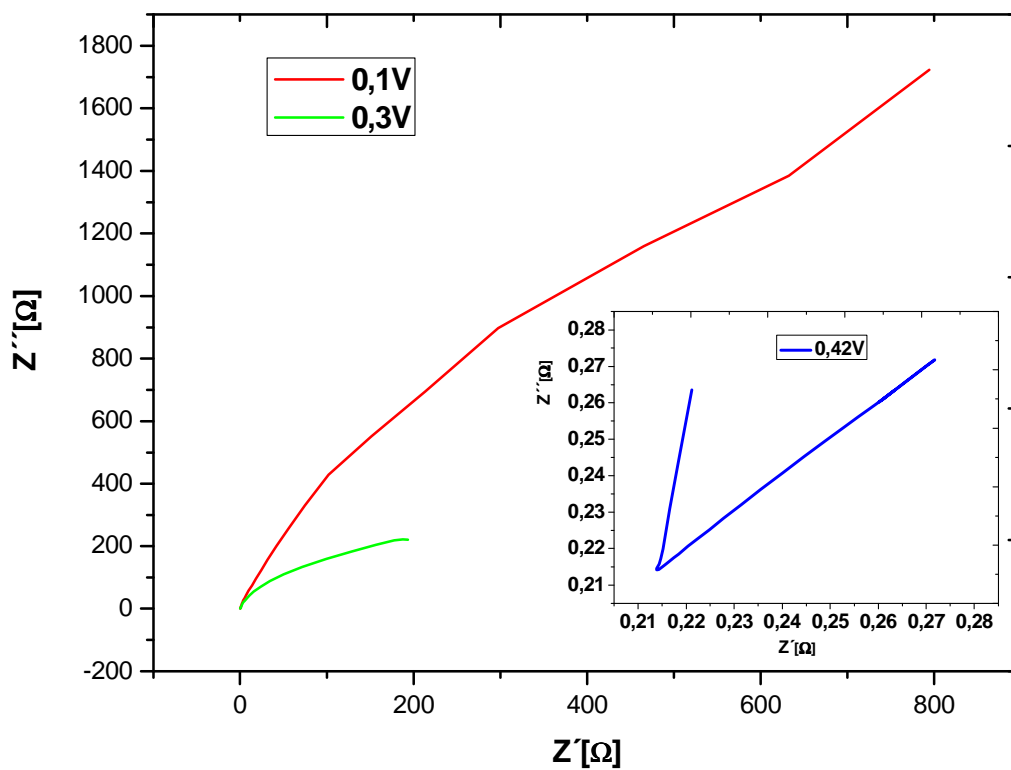


Obr. 30 Cyklická voltametrie - 0,2Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

Opět byla nanášena vrstva alfa modifikace, ale v nanášené vrstvě už je znatelný podíl beta modifikace. Během 30 cyklů je degradovaná polovina alfa modifikace a po 60 cyklu je degradována celá alfa modifikace na beta modifikaci. Během 250 cyklů degraduje tato vrstva na nepoužitelnou velikost kapacity (250 peak není při vybíjení téměř vidět).

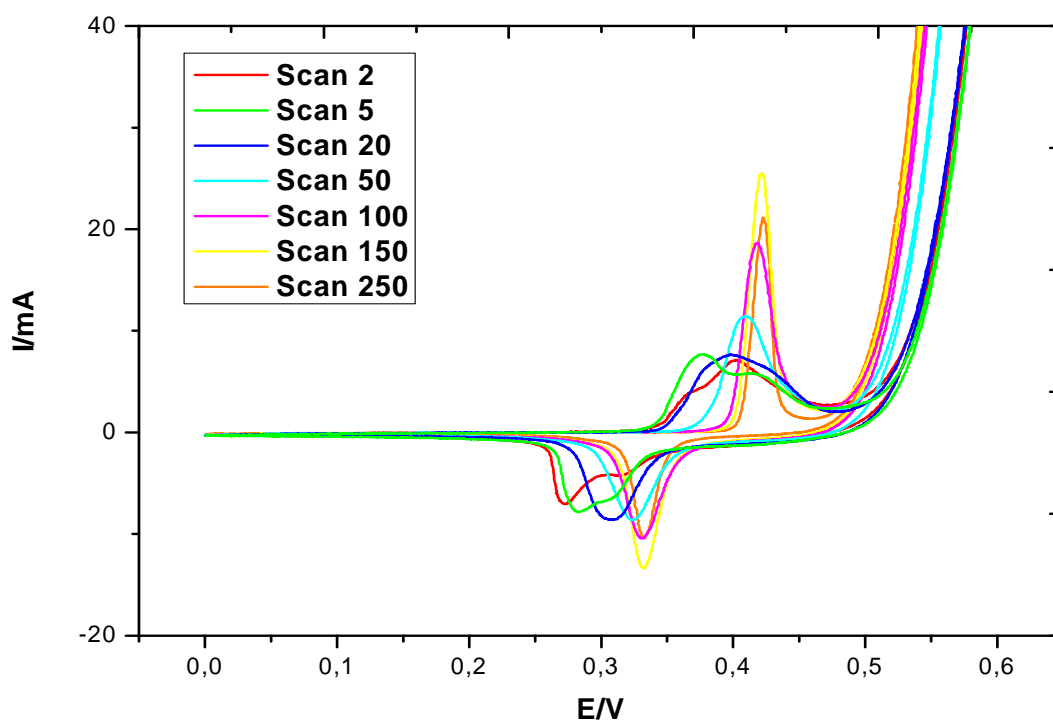


Obr. 31 Elektrodepozice - 0,5Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok



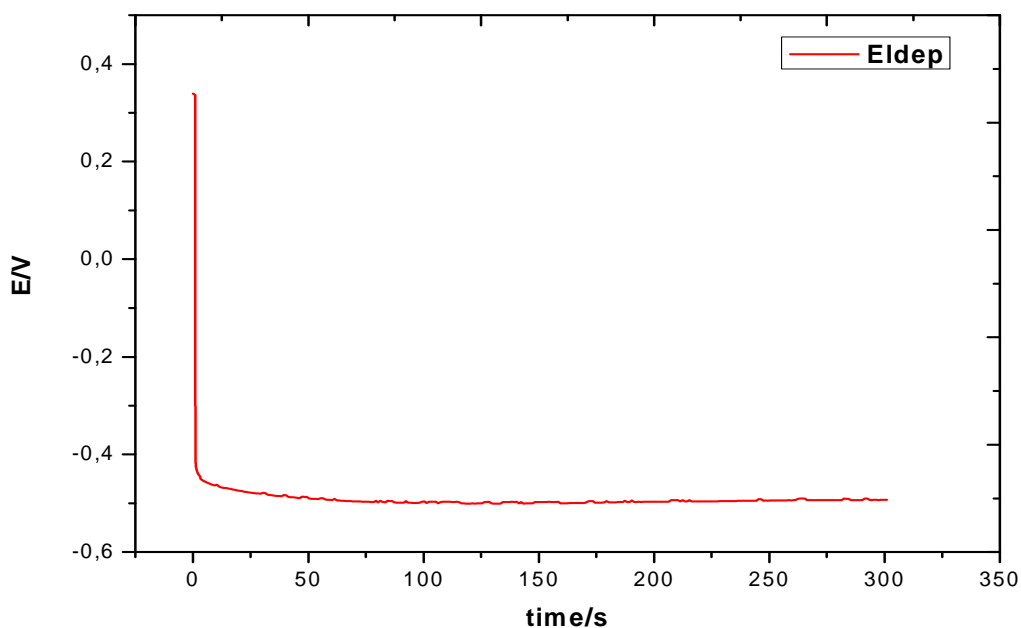
Obr. 32 Impedanční spektroskopie - 0,5Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

Odpor vybité vrstvy byl 0,8k Ω . Při nabíjení klesl odpor vrstvy na 200 Ω a při plném nabití byl odpor vrstvy pouze 0,27 Ω . Oproti vrstvě 0,2 Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ tak vykazuje vrstva lepší vodivost.

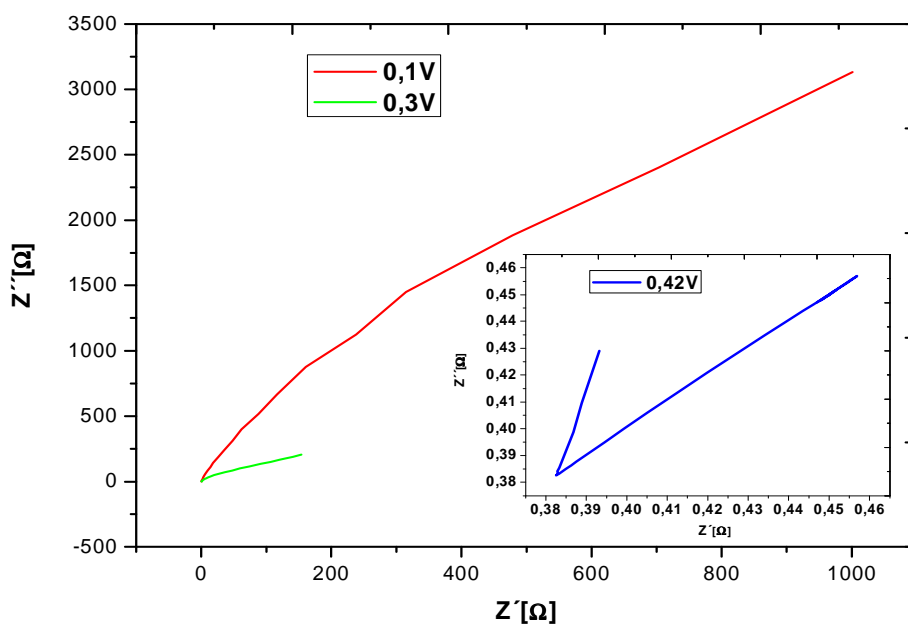


Obr. 33 Cyklická voltametrie - 0,5Mol Ni(NO₃)₂ 100ml roztok

Byla nanášena vrstva, která má po dobu prvních 20 scanů smíšené vlastnosti (obsahuje alfa i beta modifikaci). V oblasti 50.scanu přechází na beta modifikaci a v průběhu dalšího cyklování už v této modifikaci nadále setrvává. Po degradaci dává hmota stabilně dobrý výkon, který je však méně než poloviční oproti alfa modifikaci z méně koncentrovaných roztoků (viz. 0,1Mol Ni(NO₃)₂ 50ml roztok, kde kapacita při vybíjení dosahuje až 35mAh).

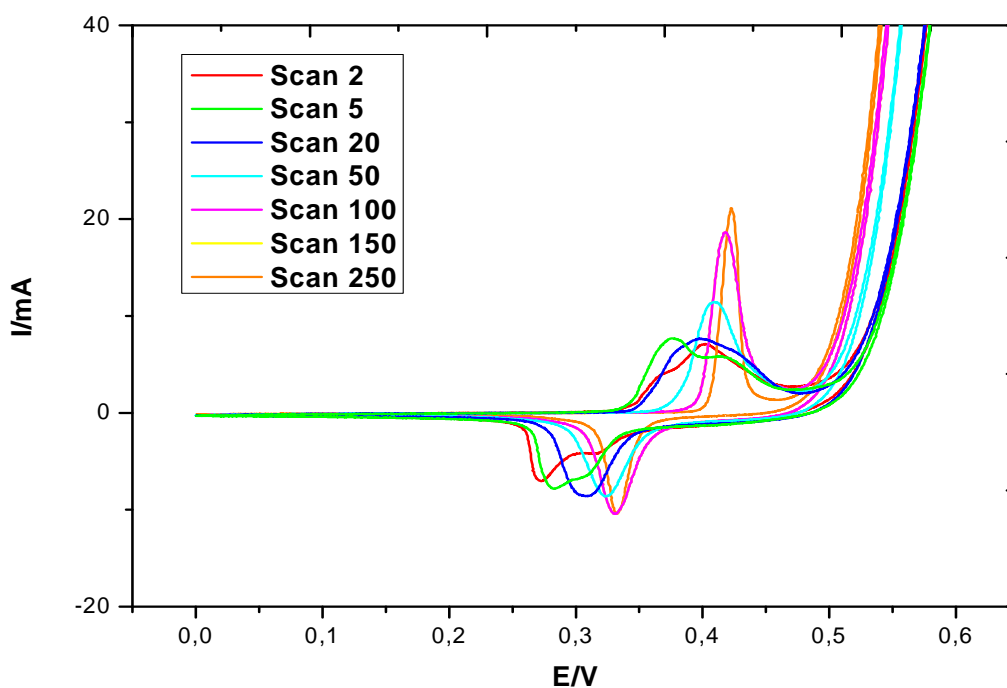


Obr. 34 Elektrodepozice - 1Mol Ni(NO₃)₂ 100ml roztok



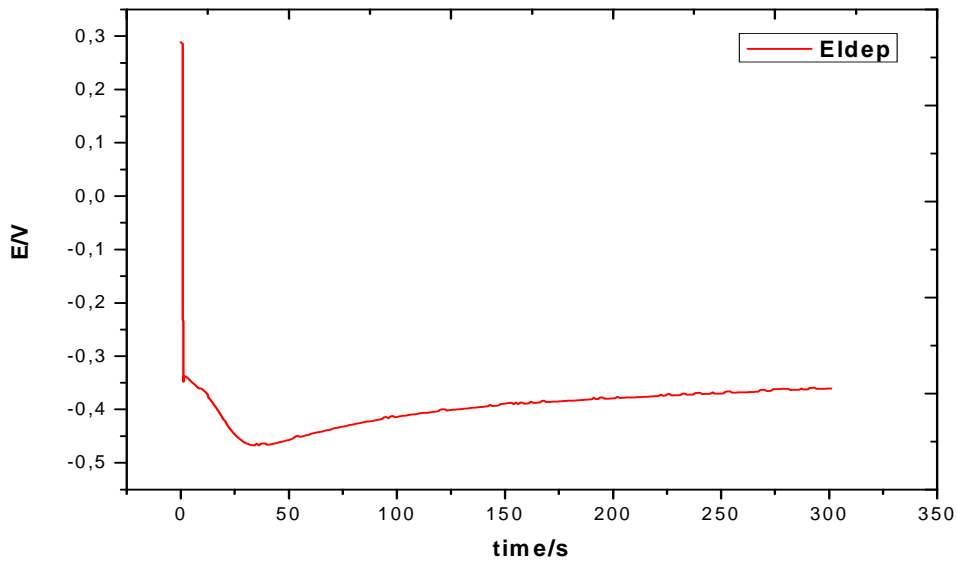
Obr. 35 Impedanční spektroskopie 1Mol Ni(NO₃)₂ 100ml roztok

Hodnoty odporu vrstvy byly prakticky identické s 0,5Mol koncentrací Ni(NO₃)₂.

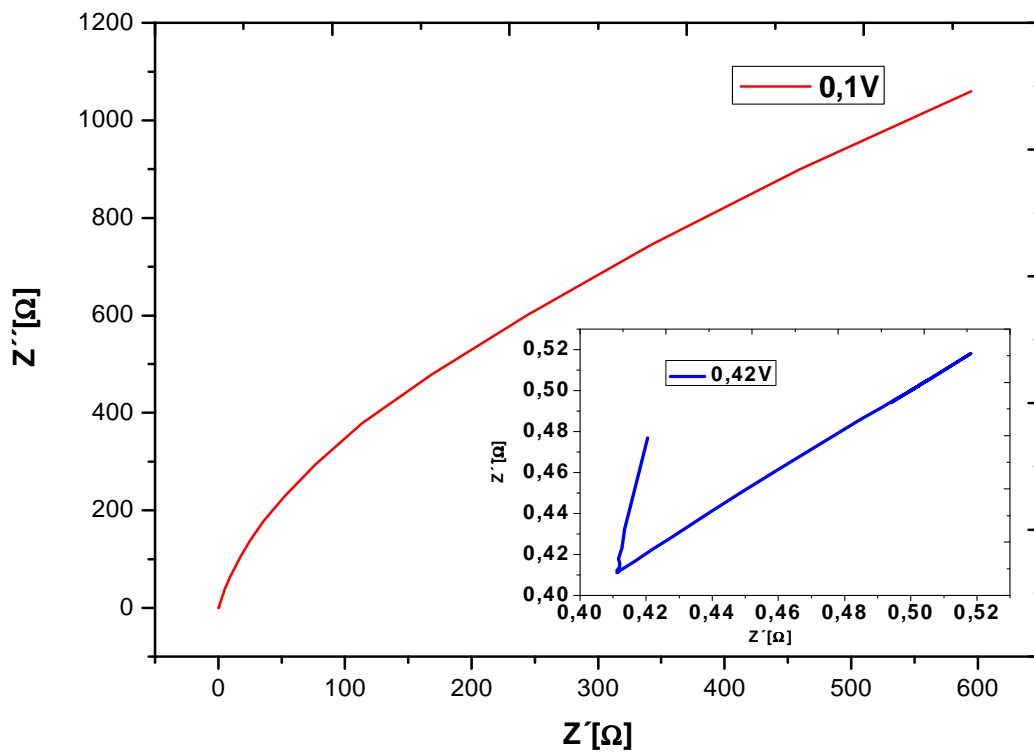


Obr. 36 Cyklická voltametrie - 1Mol Ni(NO₃)₂ 100ml roztok

Při 1Mol Ni(NO₃)₂ koncentrace jsou vlastnosti stejné jako v předešlé 0,5Mol Ni(NO₃)₂ koncentraci. Beta modifikace nanesená z 1Mol Ni(NO₃)₂ má vyšší stabilitu než beta modifikace nanesená z 0,5Mol Ni(NO₃)₂ (250scan je na úrovni 150.scanu a jsou výše než scan 100). Po 250 cyklech vykazuje vzorek stále plnou kapacitu v beta modifikaci.

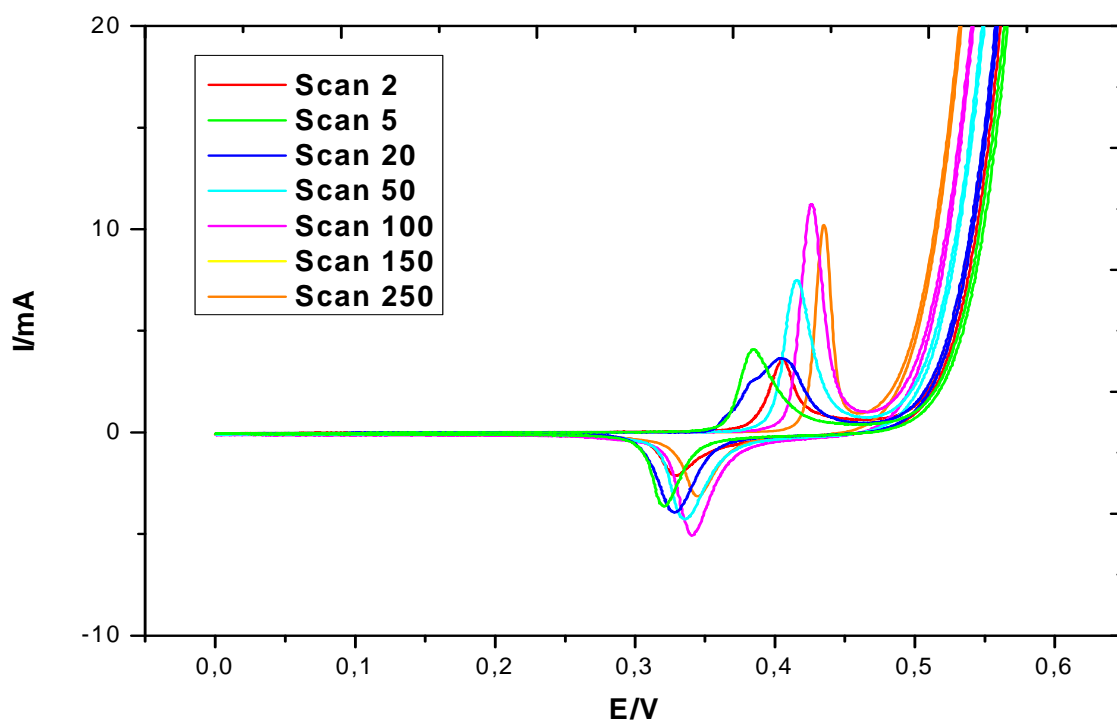


Obr. 37 Elektrodepozice - 2 Mol $Ni(NO_3)_2$ 100ml roztok



Obr. 38 Impedanční spektroskopie - 2 Mol $Ni(NO_3)_2$ 100ml roztok

Při vybití dosahovala vrstva hodnoty odporu $0,6k\Omega$. Došlo k chybě ukládání dat a nebyla naměřena hodnota odporu vzorku při $0,3V$. Při plném nabití dosahovala vrstva podobného odporu jako vzorek $0,1Mol Ni(NO_3)_2$.



Obr. 39 Cyklická voltametrie 2 Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

U toho vzorku nelze z cyklické voltametrie přesně určit modifikaci v jaké se vzorek během měření nacházel, zřejmě se však jedná o beta modifikaci. Během cyklování se mění její vlastnosti formováním a kapacita 2Mol roztoku $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ už vykazuje oproti 0,5Mol a 1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pouze poloviční kapacitu při vybíjení. Z toho vyplývá, že 2Mol koncentrace $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ je pro elektrodepozici nevhodná.

4.6.1. Souhrn výsledků z elektrodepozice čistého $\text{Ni}(\text{OH})_2$:

Se zvyšující se koncentrací roztoku $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ se snižuje podíl nanesené alfa modifikace v tenké vrstvě $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Nejvhodnější koncentrace pro elektrodepozici je 0,5 až 1Mol roztok $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Vyšší molarita už způsobuje snižování výkonu. 0,2Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ poskytuje ještě převládající podíl alfa modifikace ve struktuře, která je však nestabilní.

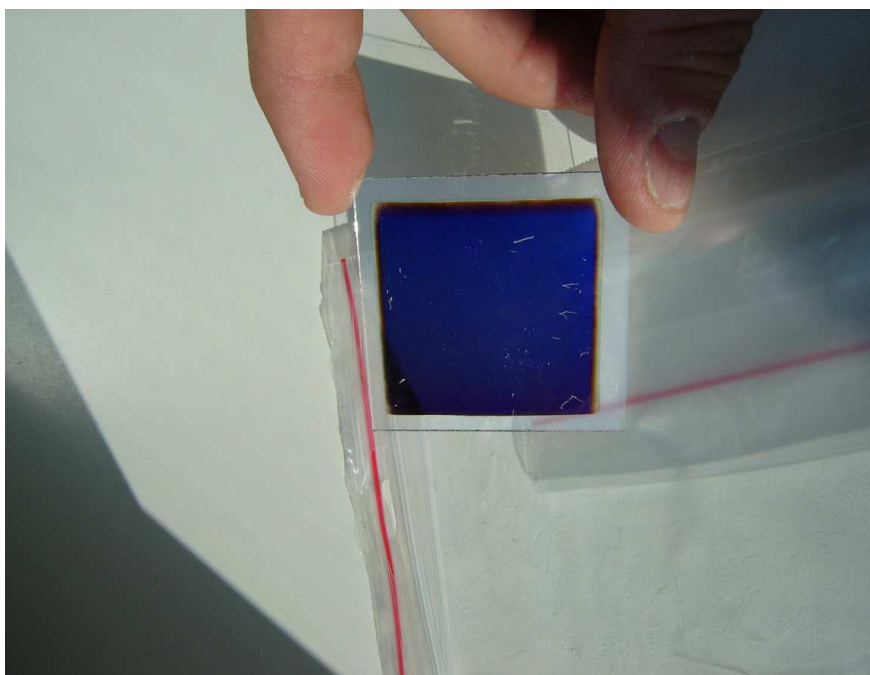
4.7. Tenké vrstvy

Jako jedna z možností vylepšení konstrukce elektrod se jevílo použití tenkých vrstev niklu coby substrátu nanesených na mechanicky odolný nosič. Tenké vrstvy nanesené vakuovými metodami by bylo možno chemicky či galvanicky zesílit pro zlepšení vodivosti a tím dosáhnout jemné struktury niklového nosiče. Takto vylepšená struktura by dosahovala lepších parametrů než dnes používaná kapsová konstrukce elektrody, ze které se postupně uvolňuje elektrodová hmota, čímž klesá kapacita, je nutná údržba akumulátoru a při delší době provozu hrozí riziko vnitřního zkratu.

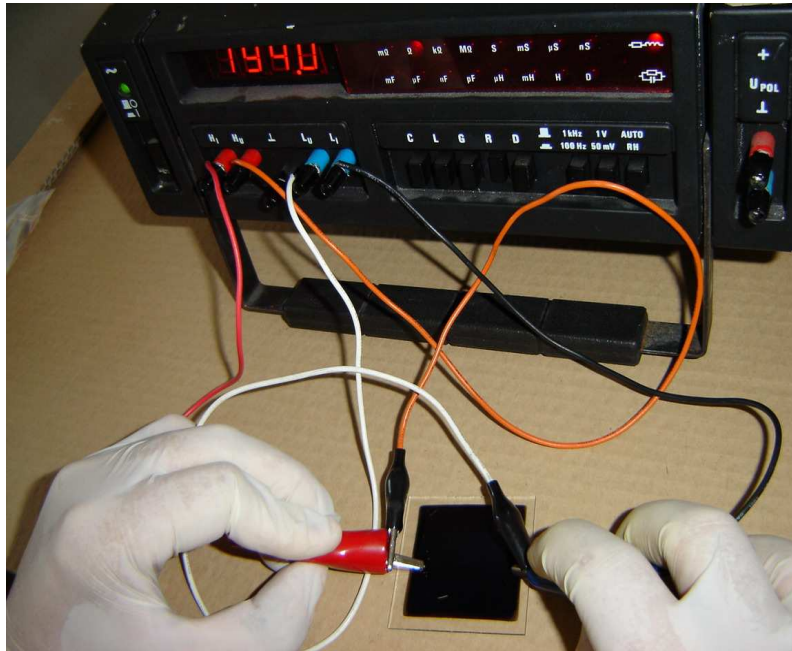
Byly nanesený dvě vrstvy niklu pomocí vakuového napařování.

4.7.1. Vrstva nanesená na sklo

Vrstva nanesená na sklo byla kompaktní, ale měla nevyhovující mechanické vlastnosti a při pokusu o nakontaktování se snadno stírala ze substrátu. Proto nebylo možné ji spolehlivě nakontaktovat pro další použití.



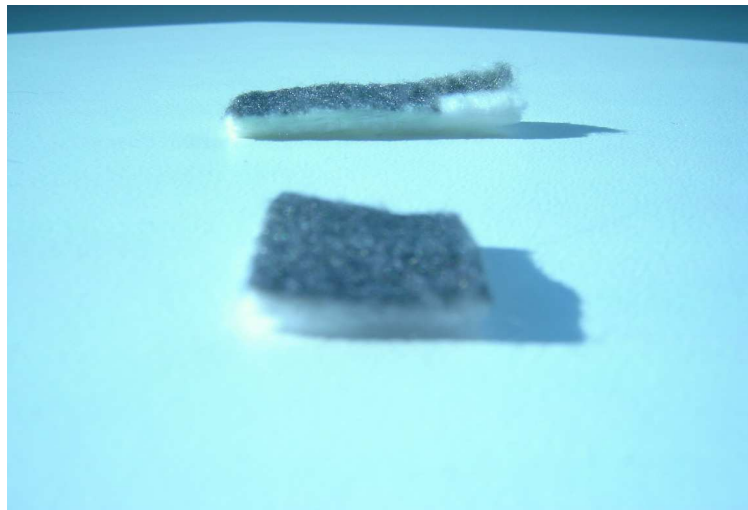
Obr. 40 Nanesená vrstva niklu na sklo



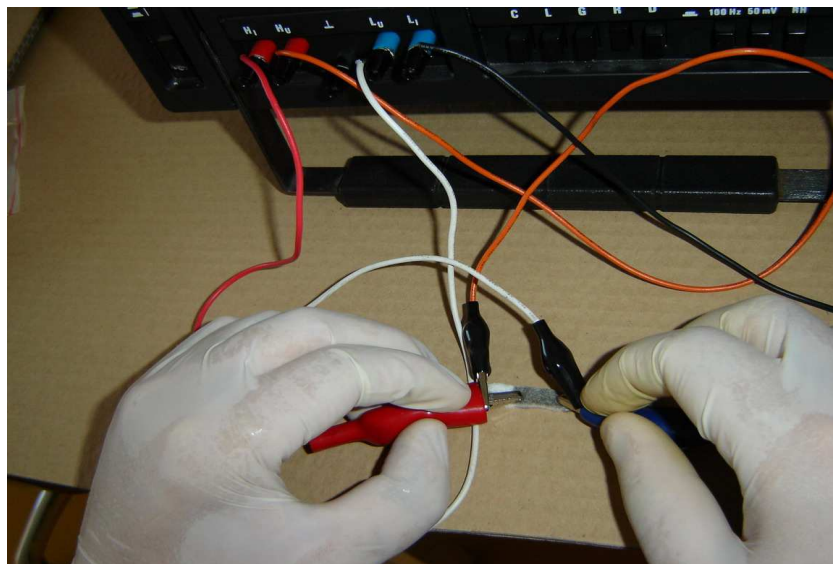
Obr. 41 Měření odporu napařené niklové vrstvy

4.7.2. Vrstva nanesená na netkanou textilií

Dalším experimentem bylo nanesení niklu na netkanou textilií, která měla sloužit jako nosič pro kladnou elektrodu. I přes viditelnou vrstvu niklu se nezměnila vodivost netkané textilie. Díky odporu v megaohmech nebylo možno dále se strukturou pracovat a nanést na ni elektrodovou hmotu.



Obr. 42 Vrstva niklu nanesená na netkanou textilií



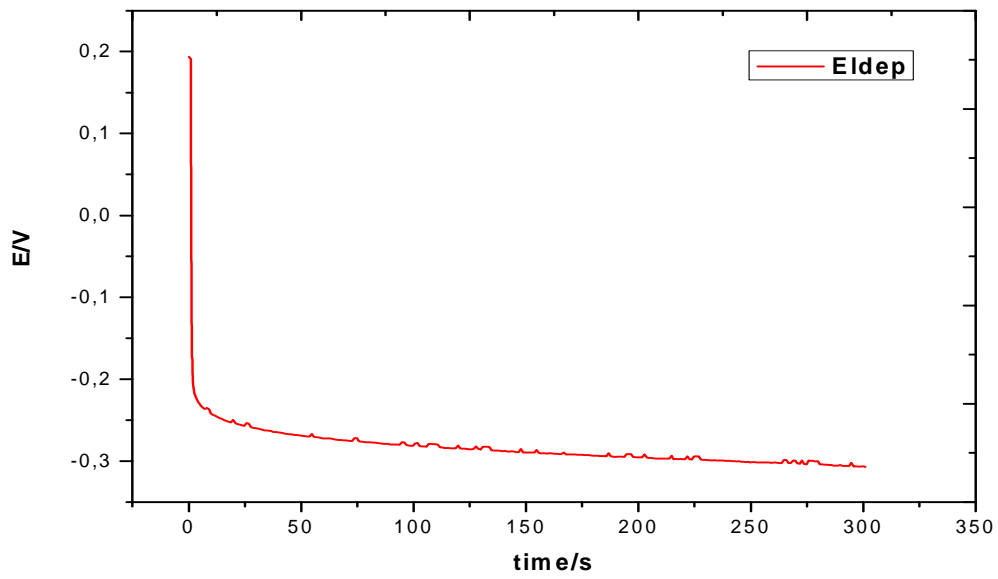
Obr. 43 Měření odporu vrstvy nanesené na netkanou textilií

4.8. Kompozitní elektroda z uhlíkových vláken

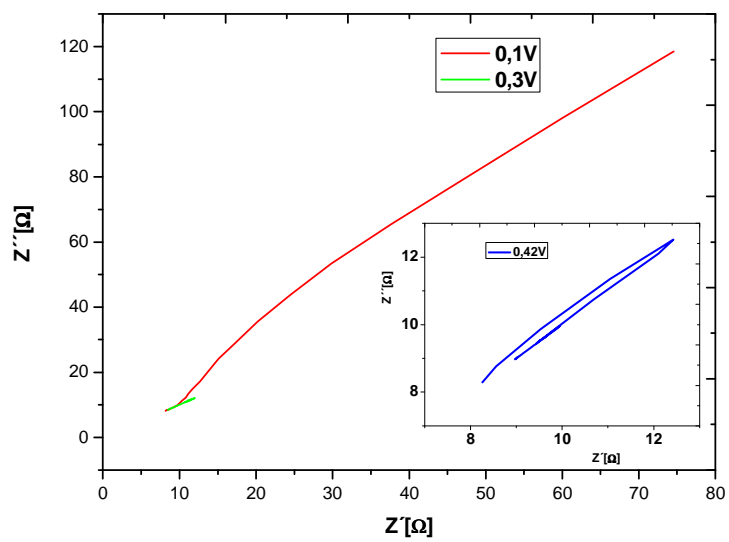
Snažili jsme se nanést funkční vrstvu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na uhlíková vlákna. V posledním vzorku jsme zkusili také koncentraci Ni:Al (9:1), šlo o stechiometrický poměr, nikoliv hmotnostní. Příměs hliníku sloužila ke stabilizaci alfa modifikace hydroxidu nikelnatého (ionty hliníku by měly udržet strukturu ve stavu s větší mezirovinnou vzdáleností). Tento poměr byl vyhodnocen jako nejlépe fungující ze všech poměrů Ni:Al (více viz diplomová práce Tomáše Růžičky).



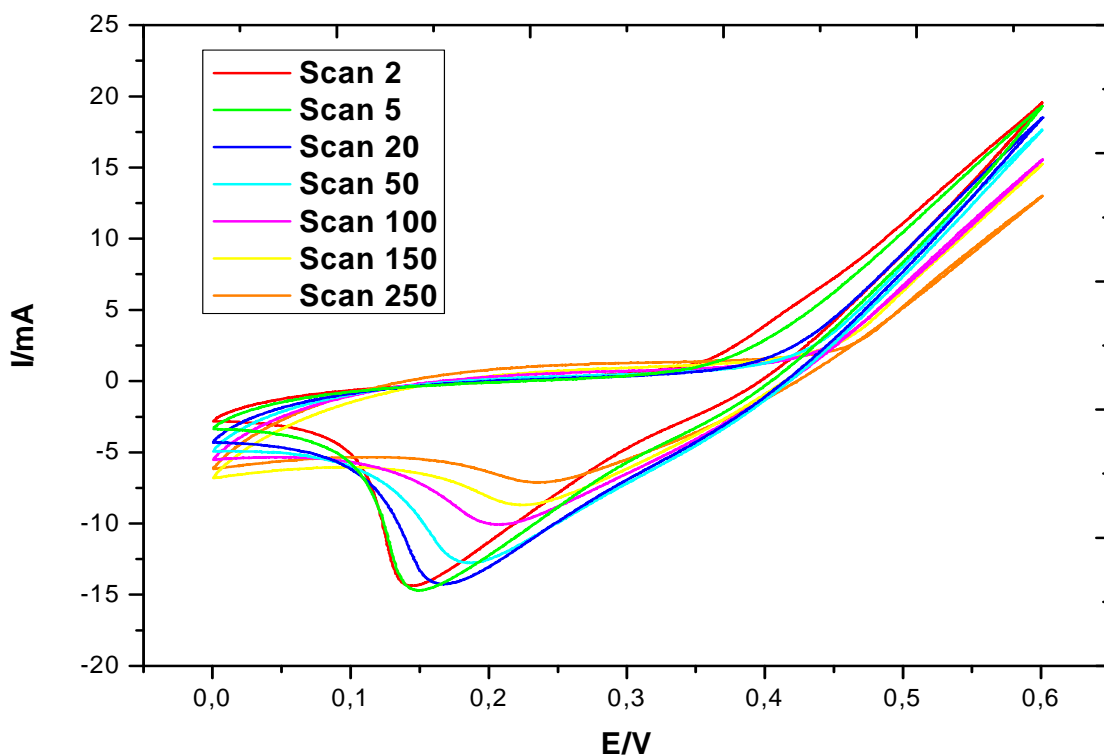
Obr. 44 Uhlíková vlákna použitá při výrobě kompozitní elektrody



Obr. 45 Elektrodepozice - 1Mol $Ni(NO_3)_2$ 100ml roztok

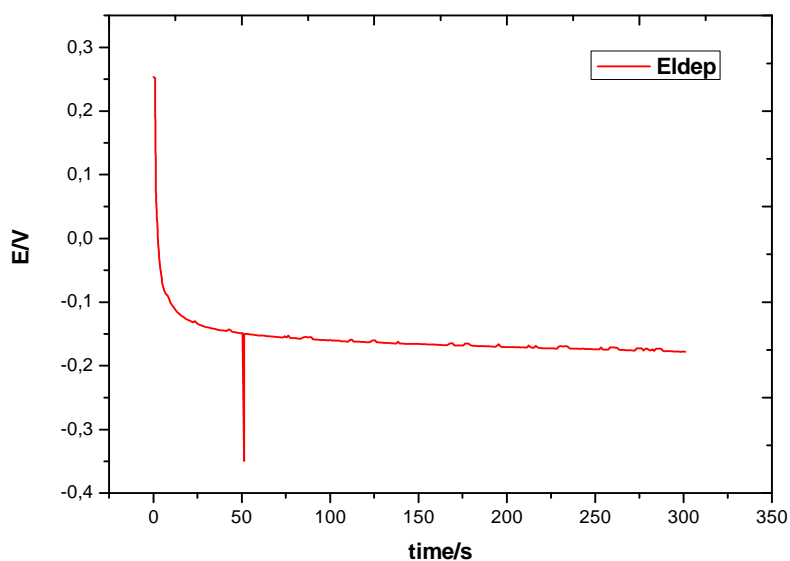


Obr. 46 Impedanční spektroskopie - 1Mol $Ni(NO_3)_2$ 100ml roztok

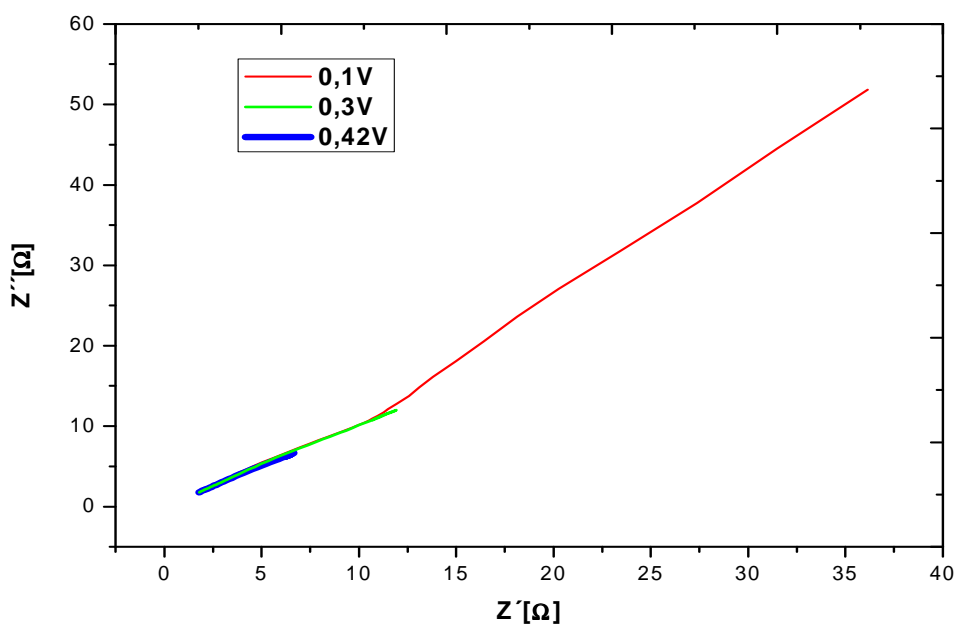


Obr. 47 Cyklická voltametrie - 0,1Mol Ni(NO₃)₂ 100ml roztok – Pracovní elektroda z uhlíkových vláken

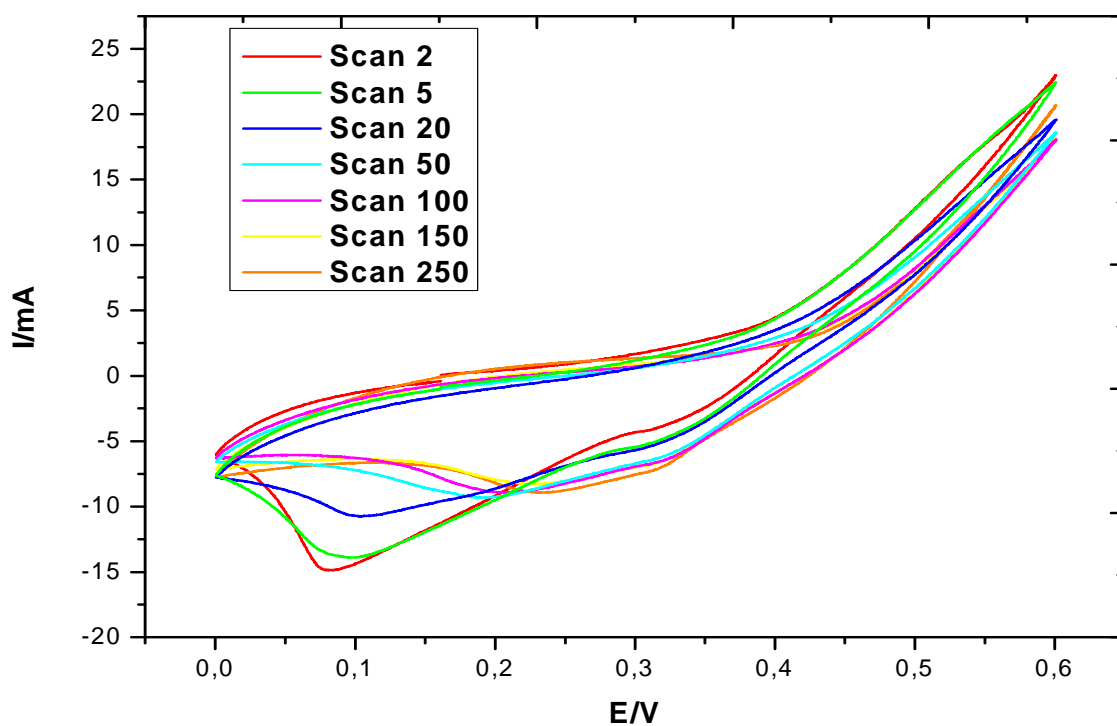
Pro naši měřicí metodu, se dají z grafu velice těžko popsat výsledky (v grafu není příliš znatelné nabíjení substrátu). Nicméně je vidět velice zřetelně, že dochází k výrazné degradaci kapacity vzorku během cyklování. Je zde vidět výrazně nižší vybíjecí potenciál, tzn. že bychom dostali z akumulátoru nižší výkon (pouze 0,15V při vybíjení oproti 0,35V na vzorcích s pevným substrátem).



Obr. 48 Elektrodepozice - 1Mol Ni(NO₃)₂ 100ml roztok



Obr. 49 Impedanční spektroskopie - 1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok

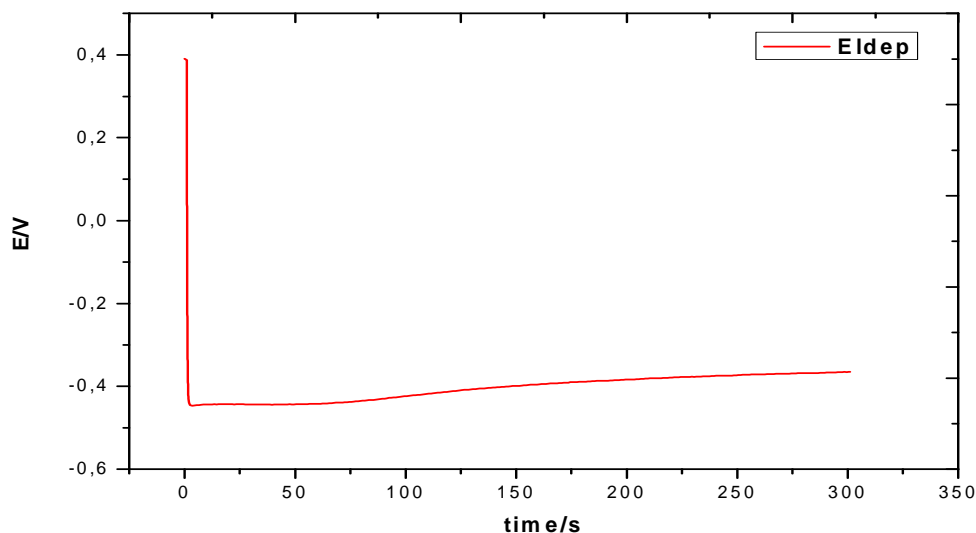


Obr. 50 1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok - Pracovní elektroda z uhlíkových vláken

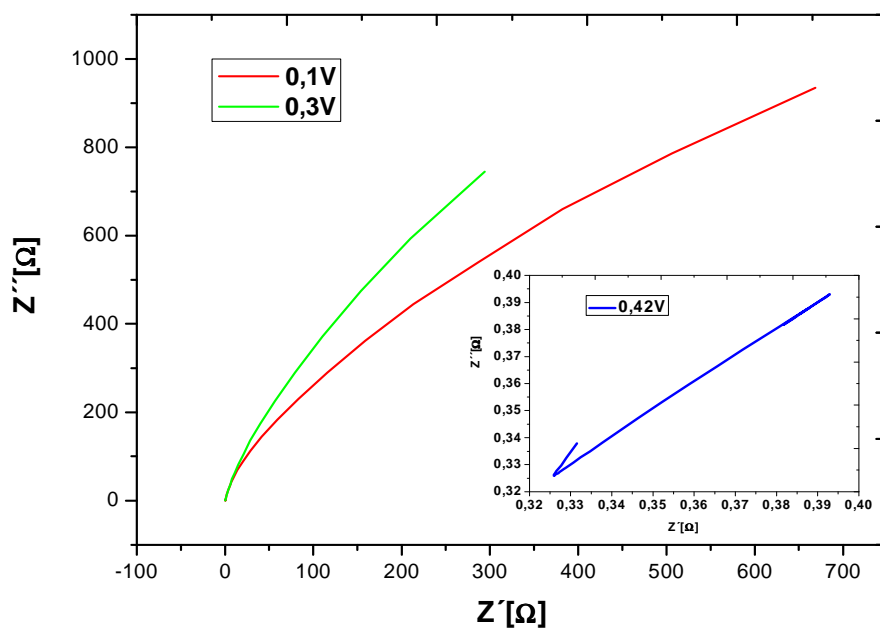
Podobně jako u vzorku 0,1Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 100ml roztok na uhlíkových vláknech, je tento vzorek naší metodou neměřitelný. Vybíjecí potenciál $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na tenké uhlíkové vrstvě je o 0,2V nižší než vrstvy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ naneseného na niklový substrát. Proto je kvůli nízkému vybíjecímu potenciálu je tento způsob nanášení nepoužitelný.

4.9. Niklová elektroda-nanášení $Ni(OH)_2$ společně s aditivem hliníku

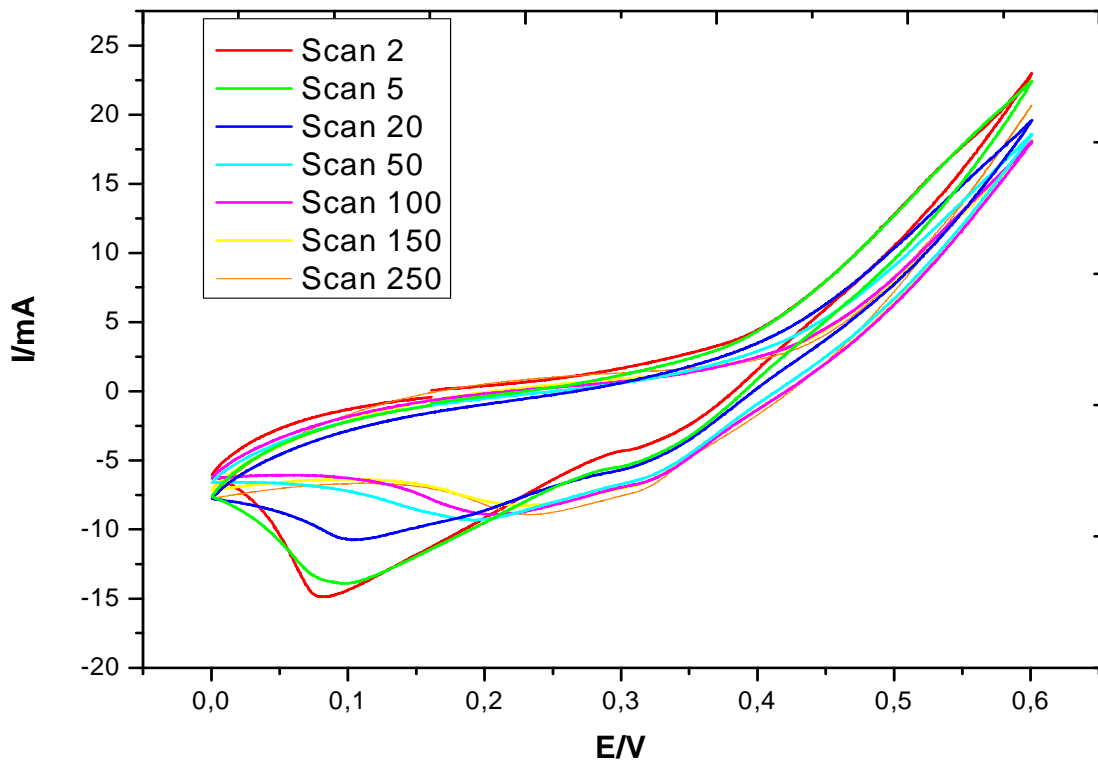
$Ni(OH)_2$ a aditivum hliníku jsme nanášeli společně na niklovou elektrodu v koncentraci Ni:Al (9:1) a také (8,75:1,25), šlo o stechiometrický poměr, nikoliv hmotnostní poměr. Příměs hliníku sloužila ke stabilizaci alfa modifikace hydroxidu nikelnatého (ionty hliníku by měly udržet strukturu ve stavu s větší mezirovinnou vzdáleností). Tento poměr byl vyhodnocen jako nejlépe fungující ze všech poměrů Ni:Al (více viz diplomová práce Tomáše Růžičky).



Obr. 51 Elektrodepozice - 0,2Mol Ni:Al 9:1, 100ml roztok

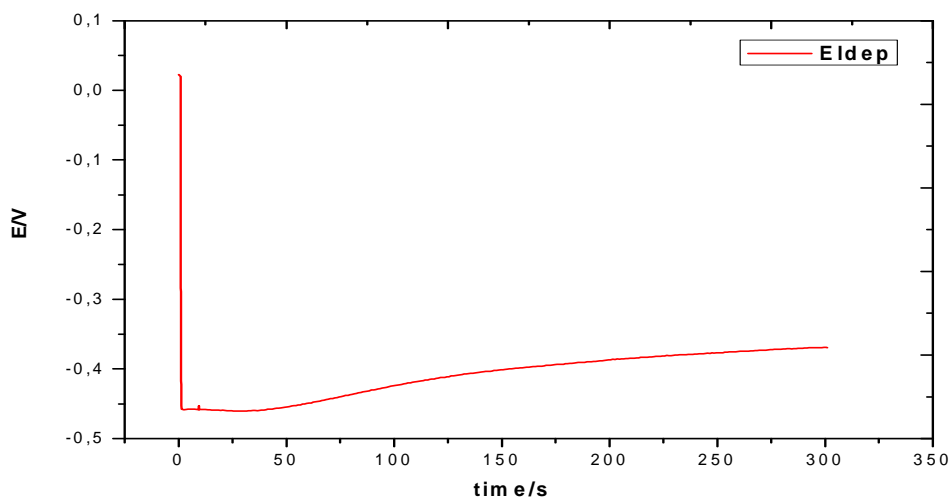


Obr. 52 Impedanční spektroskopie - 0,2Mol Ni:Al 9:1, 100ml roztok



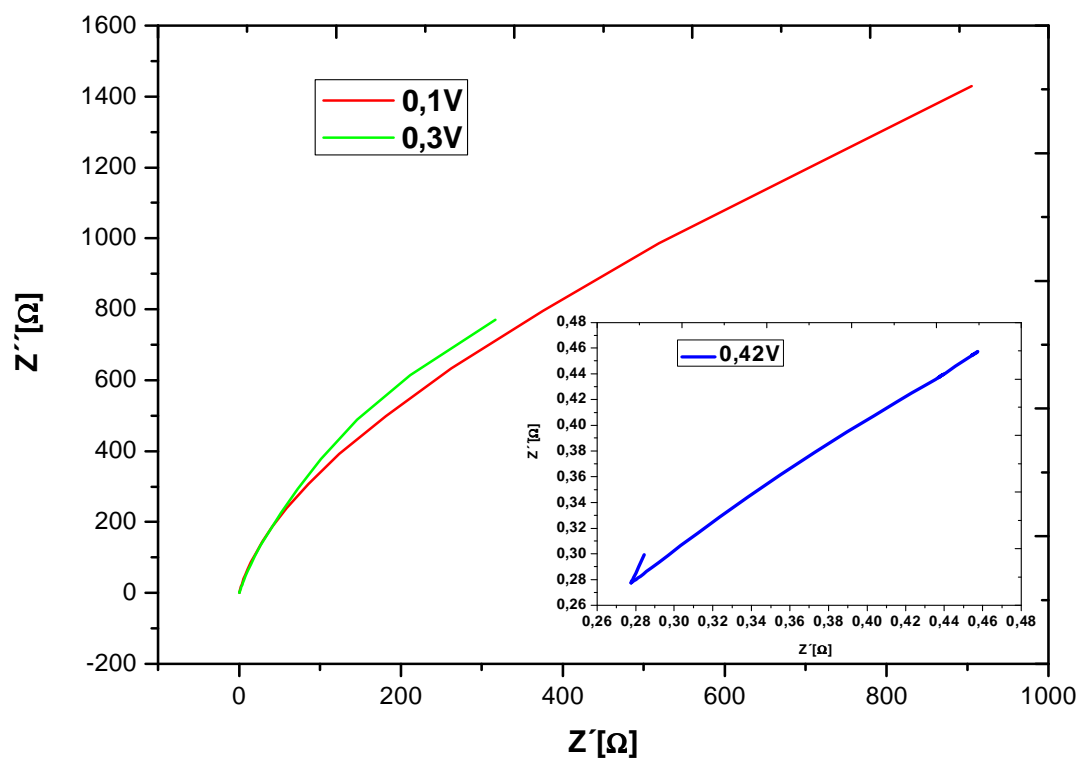
Obr. 53 Cyklická voltametrie - 0,2Mol Ni:Al 9:1 100ml roztok

Měření se nepovedlo, výsledná vrstva byla silně nestabilní s velmi malou kapacitou. Po úvaze jsme přidali do vzorku 4ml aktivního tenzidu Spolapon, který měl pomoci zlepšit vodivost nanesené vrstvy hydroxihu nikelnatého s příměsí hliníku. Celý pokus byl proveden znovu, viz další vzorek.



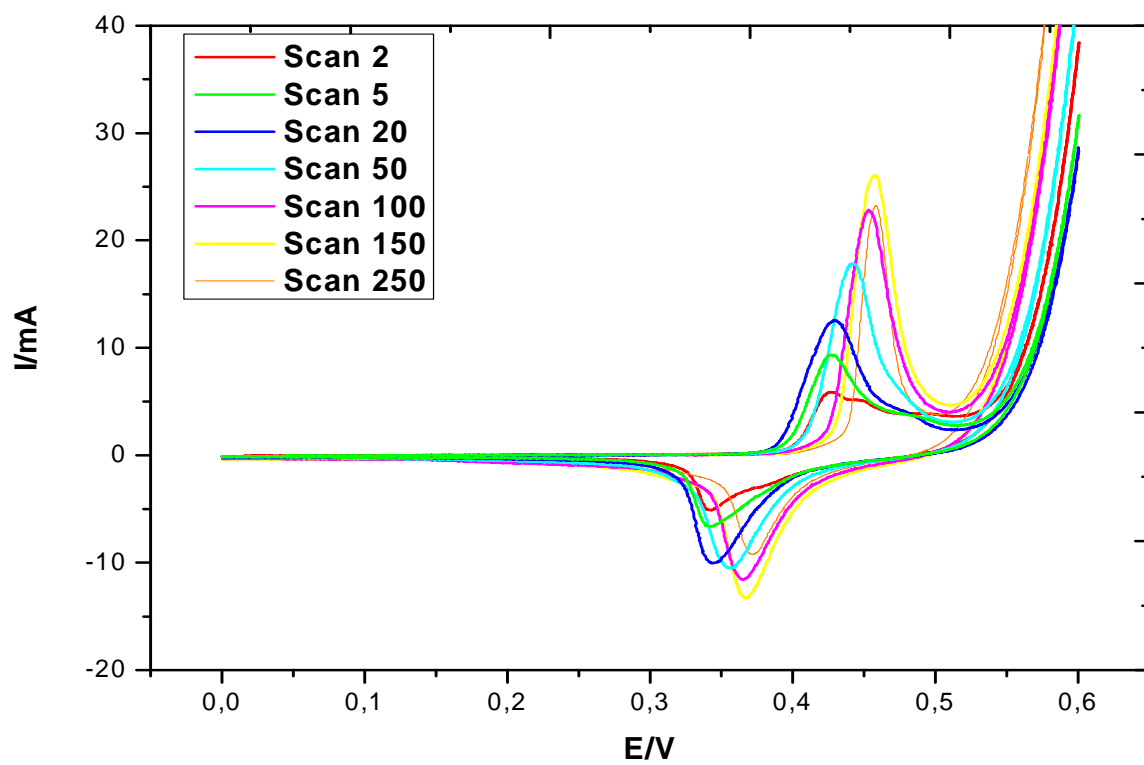
Obr. 54 Elektrodepozice - 0,2Mol Ni:Al 9:1, 100ml roztok

(přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon).



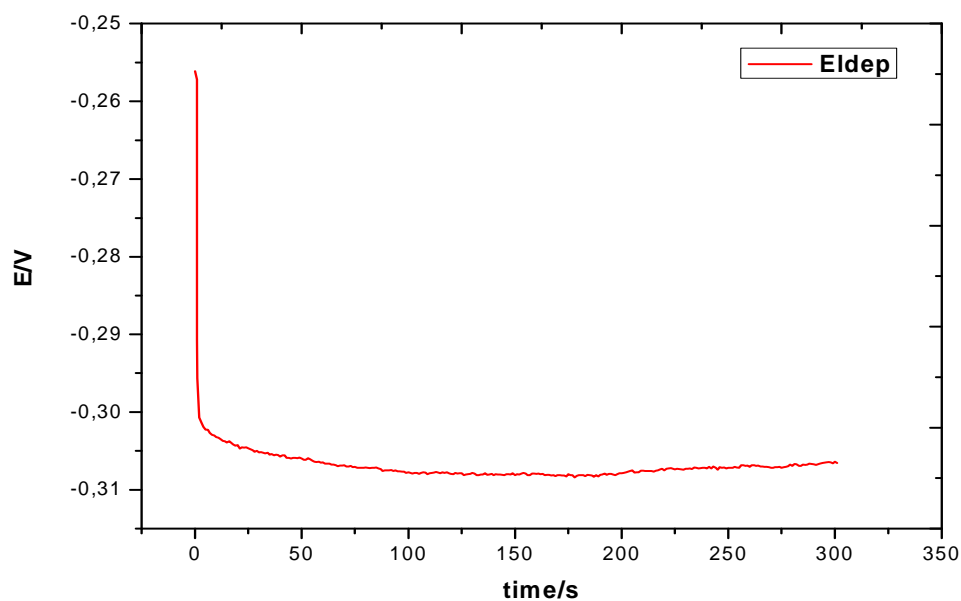
Obr. 55 Cyklická voltametrie - 0,2Mol Ni:Al (9:1), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon).

Odpor vrstvy byl při vybití 0,9k Ω , při nabíjení klesl na 0,3k Ω a v plně nabitém stavu byl 0,46 Ω . Je patrné, že příměs hliníku do struktury hydroxidu nikelnatého výrazně zvyšuje odpor částečně nabitě vrstvy.

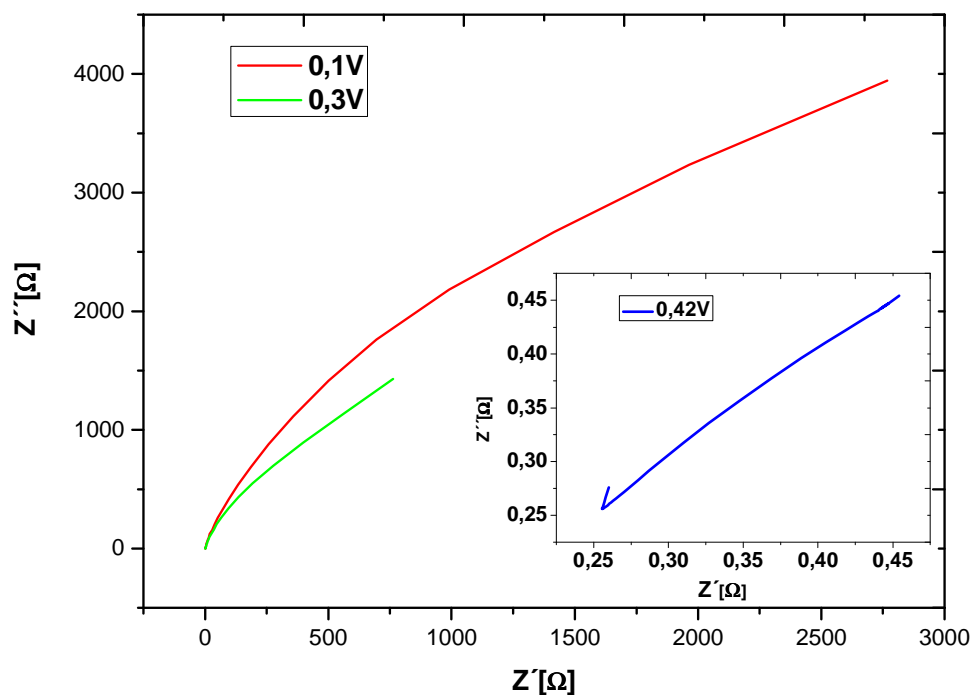


Obr. 56 Cyklická voltametrie - 0,2Mol Ni:Al (9:1), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon)

Vzorek byl nestabilní, u 250.scanu dochází k poklesu kapacity.

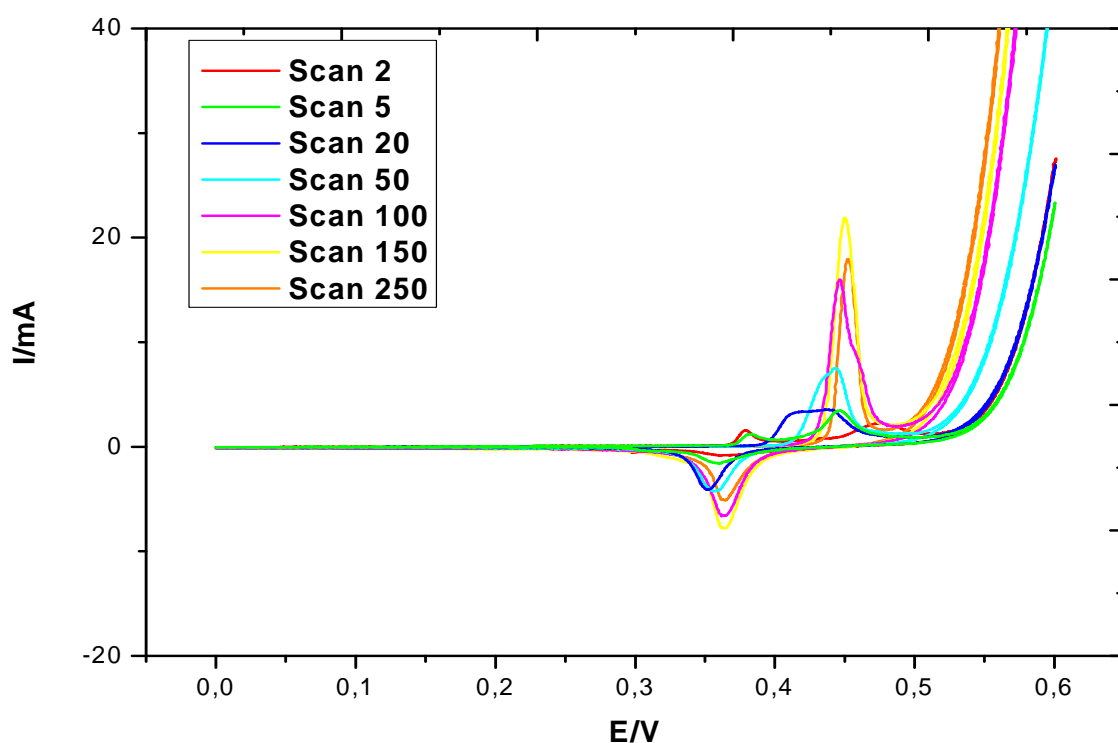


Obr. 57 Elektrodepozice - 0,5Mol Ni:Al (9:1), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon)



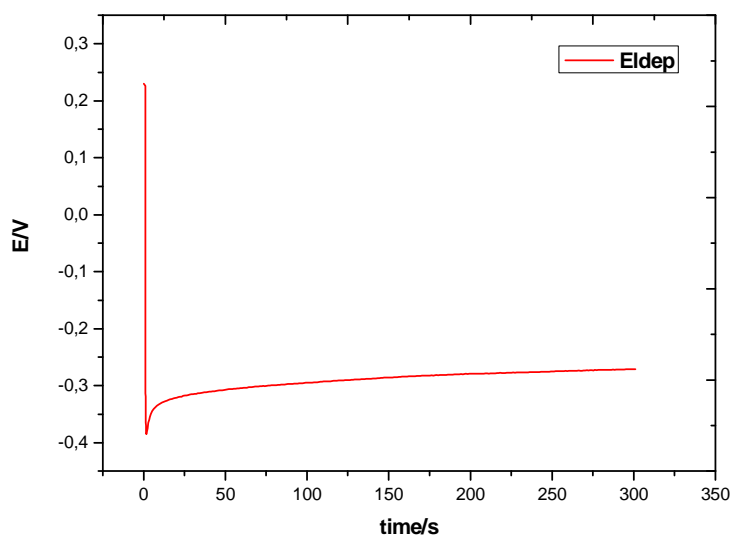
Obr. 58 Impedanční spektroskopie - 0,5Mol Ni:Al (9:1), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon)

Oproti 0,2 Mol vzorku byl odpor vrstvy ve vybitém stavu téměř trojnásobný (2,6kΩ), během nabíjení byl stále dvojnásobný a až v úplně nabitém stavu byl shodný se vzorkem 0,2 Mol Ni:Al (9:1).

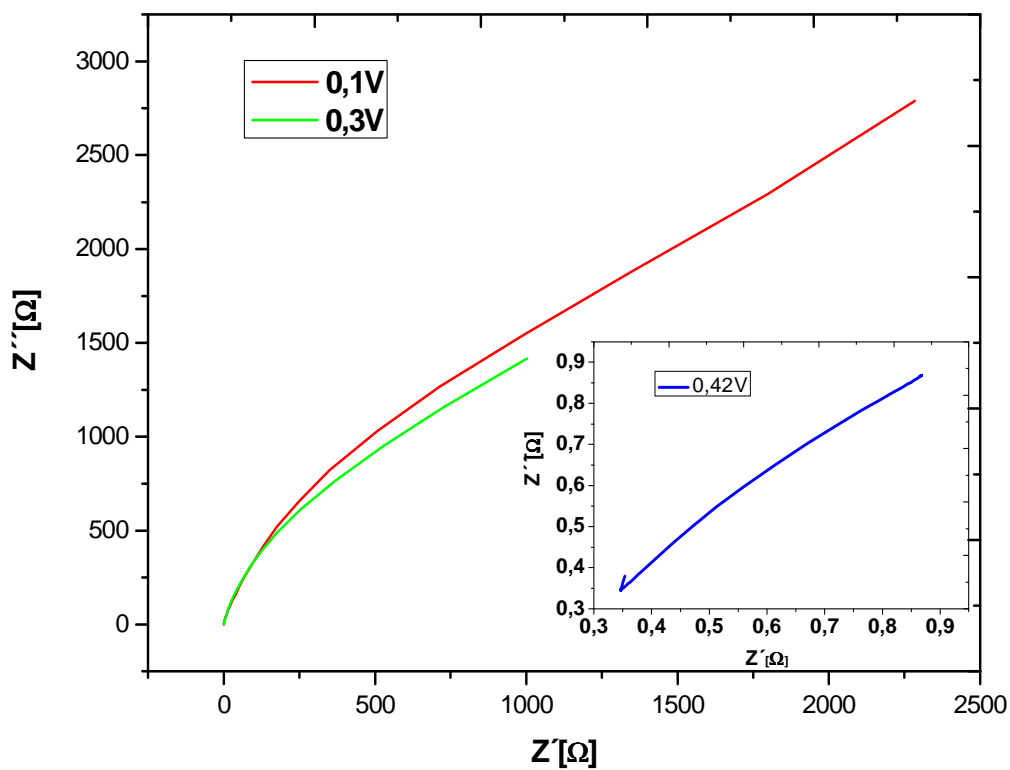


Obr. 59 Cyklická voltametrie - 0,5Mol Ni:Al (9:1), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon).

Využitelná kapacita byla o 50% nižší než v případě 0,2 Mol Ni:Al (9:1). Stabilita byla na stejné úrovni jako u vzorku 0,2 Mol Ni:Al (9:1).

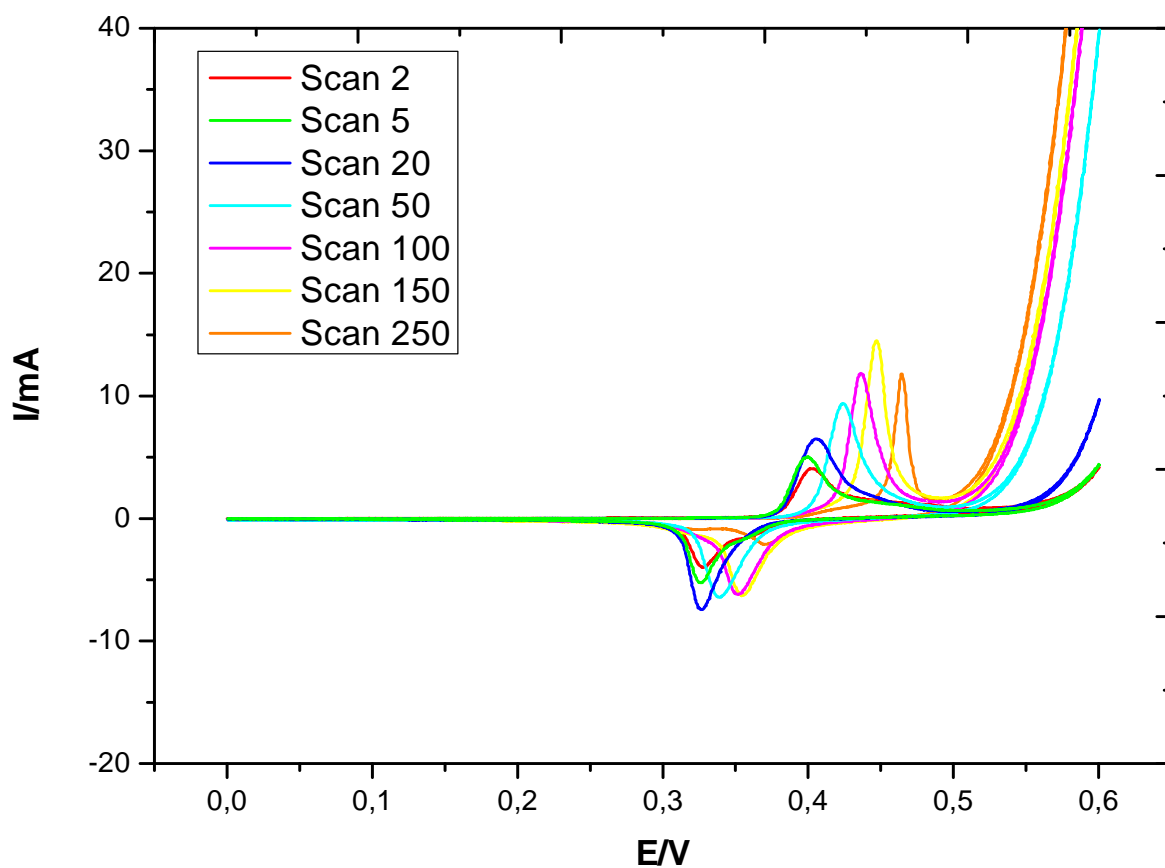


Obr. 60 Elektrodepozice - 0,2 Mol Ni:Al (8,75:1,25), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon)



Obr. 61 Impedanční spektroskopie - 0,2 Mol Ni:Al (8,75:1,25), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon)

Odpor vrstvy se výrazně zvýšil oproti vzorku 0,2 Mol Ni:Al (9:1). Ve vybitém stavu byl na úrovni vzorku 0,5Mol Ni:Al (9:1). Tento stav trval i během nabíjení. Při plném nabití měl vzorek dvojnásobný odpor oproti oběma vrstvám Ni:Al (9:1).

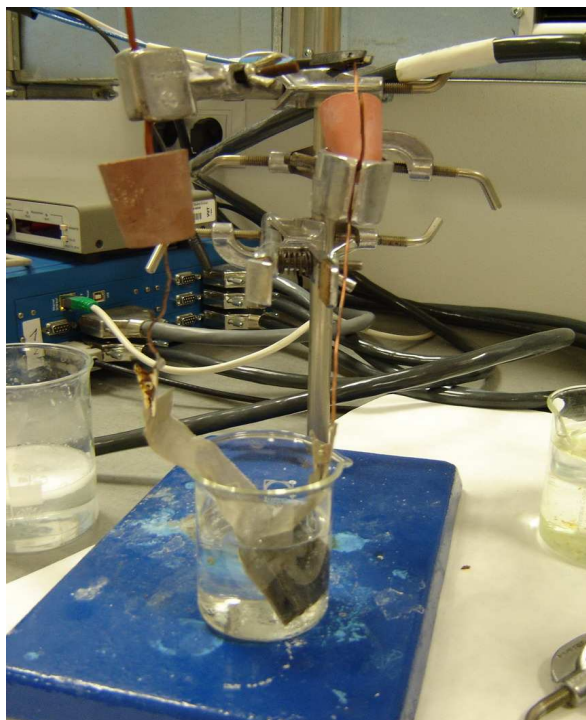


Obr. 62 Cyklická voltametrie - 0,2 Mol roztok Ni:Al (8,75:1,25), 100ml roztok (přidány 4ml, 26%-ho tenzidu Spolapon)

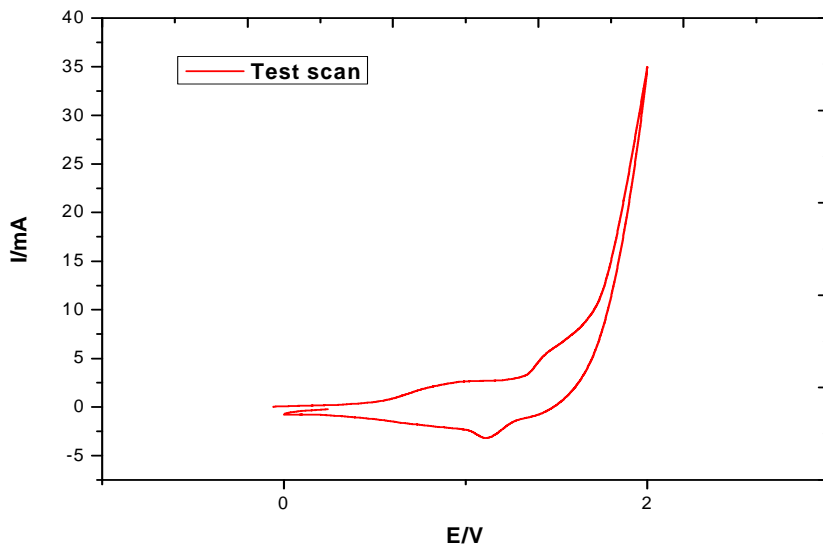
Zvýšení množství iontu hliníku v roztoku se neosvědčilo, hmota má nízkou stabilitu a nevyužitelně nízkou kapacitu (pouhých 20% v porovnání se vzorkem 9:1).

4.10. Gelový akumulátor

Gelový akumulátor typu Ni-Zn byl vyroben ze vzorku alfa modifikace hydroxidu nikelnatého se 14 % hliníku ve struktuře, pro zvýšení vodivosti byl přidán grafit. Hydroxid byl vyroben jako vzorek firmou Bochemie. Jako protielektroda byl použit ZnO s přídavkem 15% grafitu. Elektrolytem byl 6M KOH v gelové formě ztužený 10% Polyvinylalkoholem. Hmotnost elektrodové hmoty v elektrodách byla 0,1g.

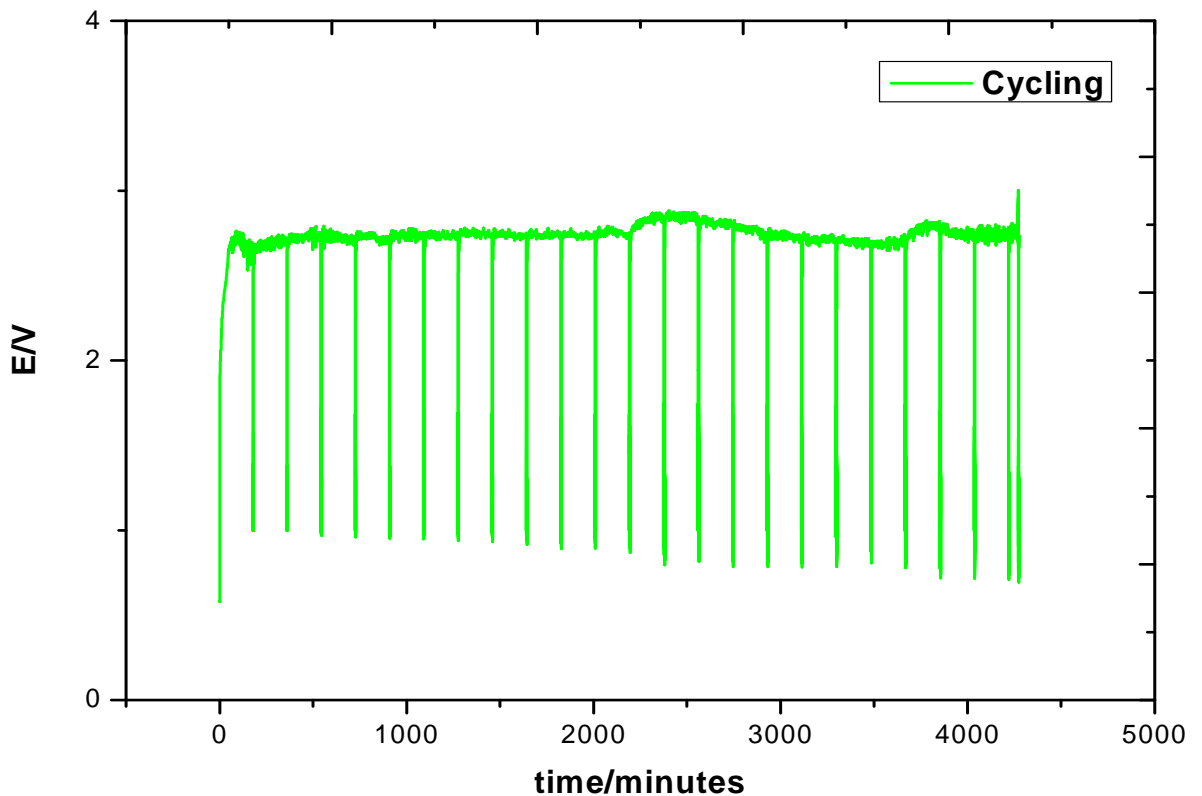


Obr. 63 Gelová baterie – před cyklováním



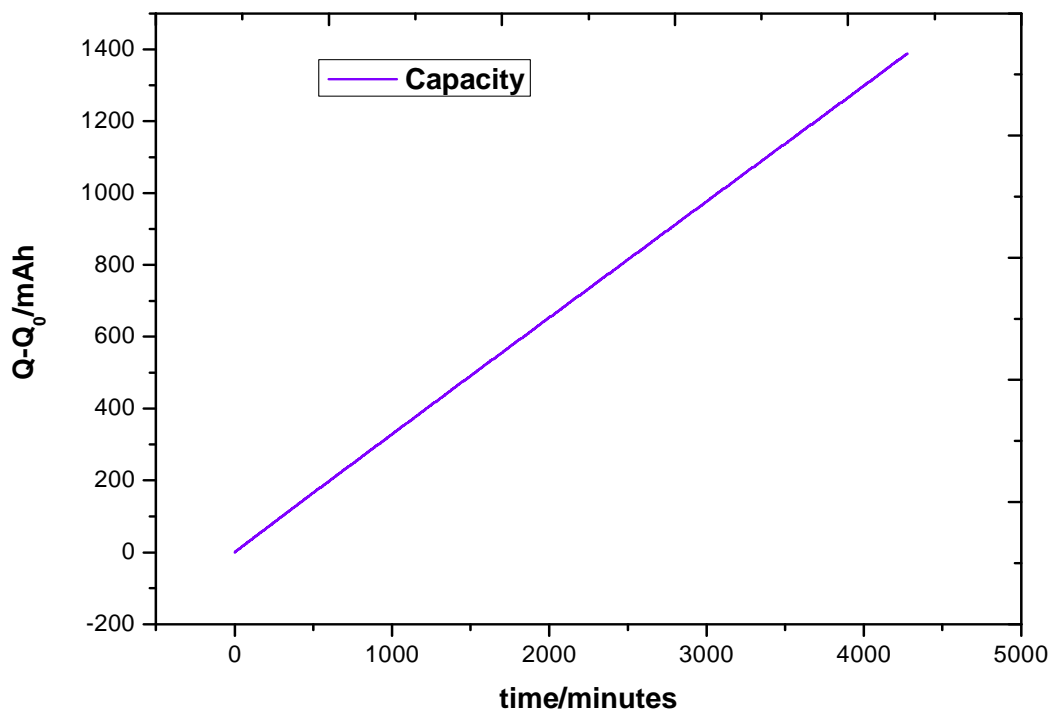
Obr. 64 Test gelové baterie před cyklováním

Slouží k ověření správných vlastností akumulátoru a zda se uvnitř struktury nenachází vnitřní zkrat. Zároveň jsme tímto testem určili nabíjecí a vybíjecí napětí pro cyklování.



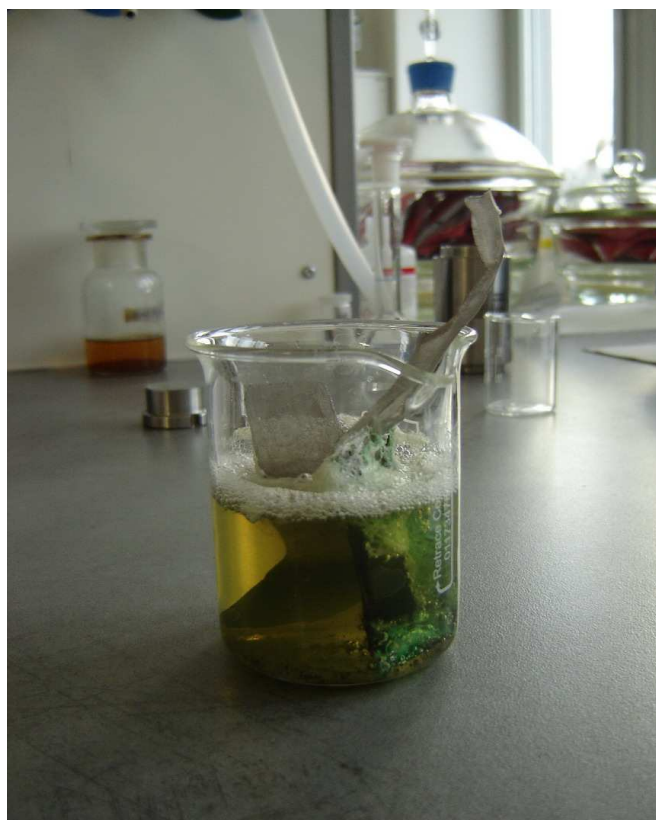
Obr. 65 Cyklování gelové baterie

U gelové baterie docházelo v průběhu cyklování k příliš krátkému vybíjení. To bylo způsobeno velmi nízkou kapacitou gelové baterie. Během cyklování se baterie navíc rozpadla.



Obr. 66 Určení kapacity gelové baterie během cyklování

Na grafu jsou téměř neznatelné peaky pilovitého průběhu (nutné velké zvětšení). To že jsou „peaky“ v tomto rozlišení neznatelné, bylo způsobeno nepoužitelně nízkou kapacitou gelového akumulátoru, která byla pouhých 0,1mAh.



Obr. 67 Gelová baterie po cyklování

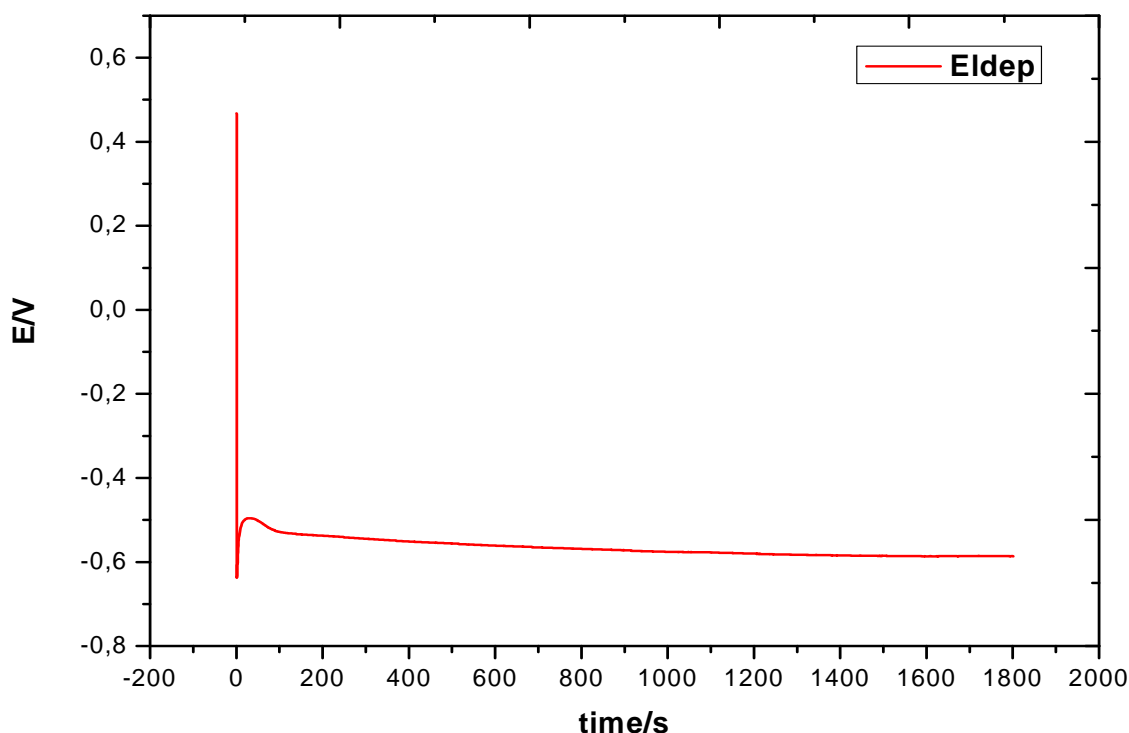
Po cyklování gelové baterie došlo k rozpadu hmoty.



Obr. 68 Detail rozpadlé Gelové baterie

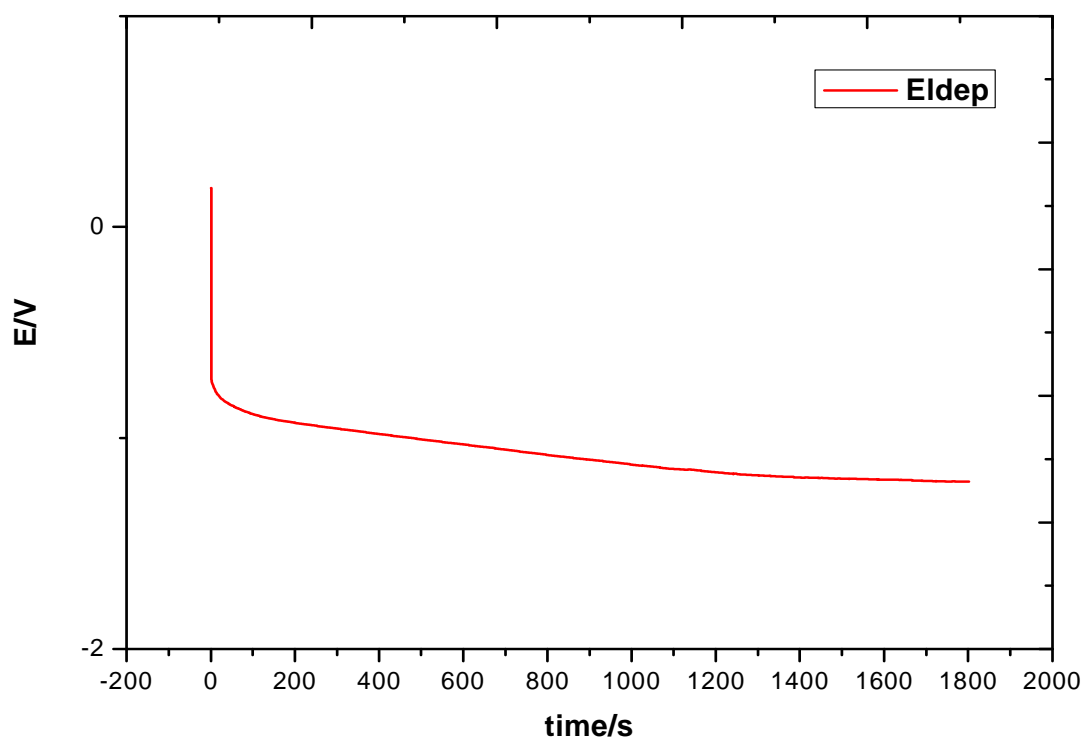
4.11. Akumulátor z Ni(OH)_2 vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al 9:1

Z předchozích měření vyplývá, že nejlepší vlastnosti má hydroxid nikelnatý s příměsí 10% hliníku vyrobený elektrodepozicí. Pro dostatečné množství hydroxidu nikelnatého bylo nutné zvětšit plech, na který se prováděla depozice, zvětšit proud a dobu nanášení. Při prvním nanášení proudem 50mA po dobu 30minut nebyla tloušťka vrstvy dostatečná pro mechanické zpracování. Dostatečná vrstva hydroxidu nikelnatého se vyloučila při 150mA po dobu 30 minut. Po seškrábání naneseného hydroxidu nikelnatého jsme získali 0,1 g Ni(OH)_2 . Ten byl vysušen a rozmíchán s grafitem Cond 2995 pro zvýšení vodivosti a nanesen do niklové mřížky. Po odečtení ztrát během nanášení v elektrodě zůstalo 0,08g Ni(OH)_2 . Jako protielektrodu jsme použili oxid zinečnatý s přídavkem 15% grafitu zalisovaný do niklové mřížky a uzavřený do gelového pouzdra z polyvinylalkoholu. Hmotnost elektrodové hmoty byla 0,1g. Elektrolyt byl 6M KOH s přídavkem 4% spolaponu a nasycen ZnO, aby nedocházelo k rozpouštění protielektrody.



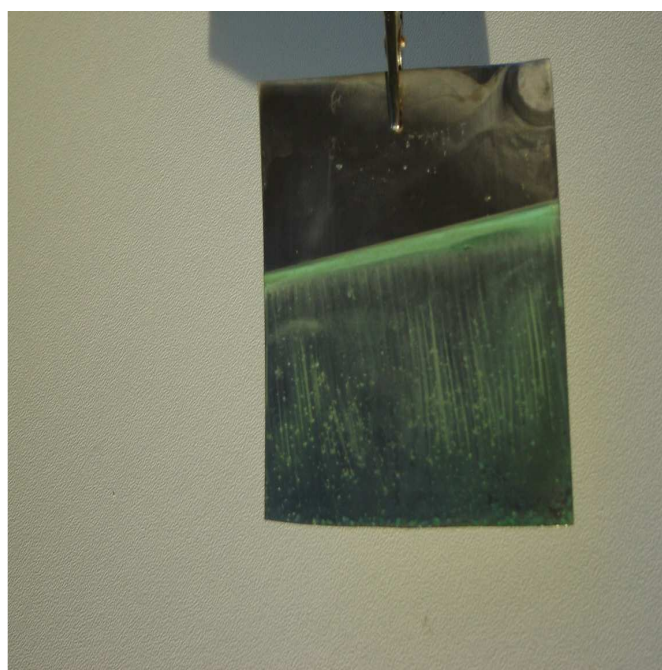
Obr. 69 Elektrodepozice - Akumulátor z Ni(OH)_2 vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)

Vznikla příliš malá vrstva na seškrábání, museli jsme provést novou elektrodepozici.

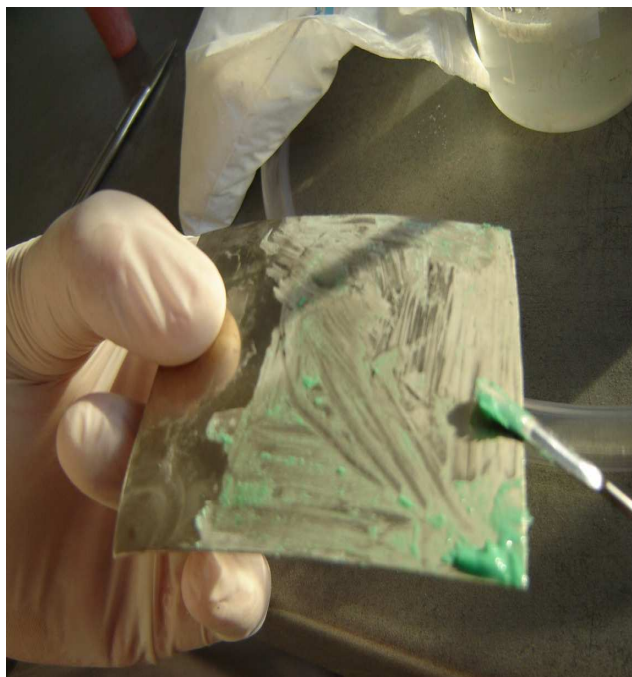


Obr. 70 Elektrodepozice - Akumulátor z $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)
(použito vyšší napětí)

Bylo použito výrazně větší napětí pro elektrodepozici vrstvy, která byla později použita do síťové elektrody a cyklována.



Obr. 71 Nadeponovaná silná vrstva Ni:Al 9:1



Obr. 72 Seškrabání silné vrstvy Ni:Al (9:1)



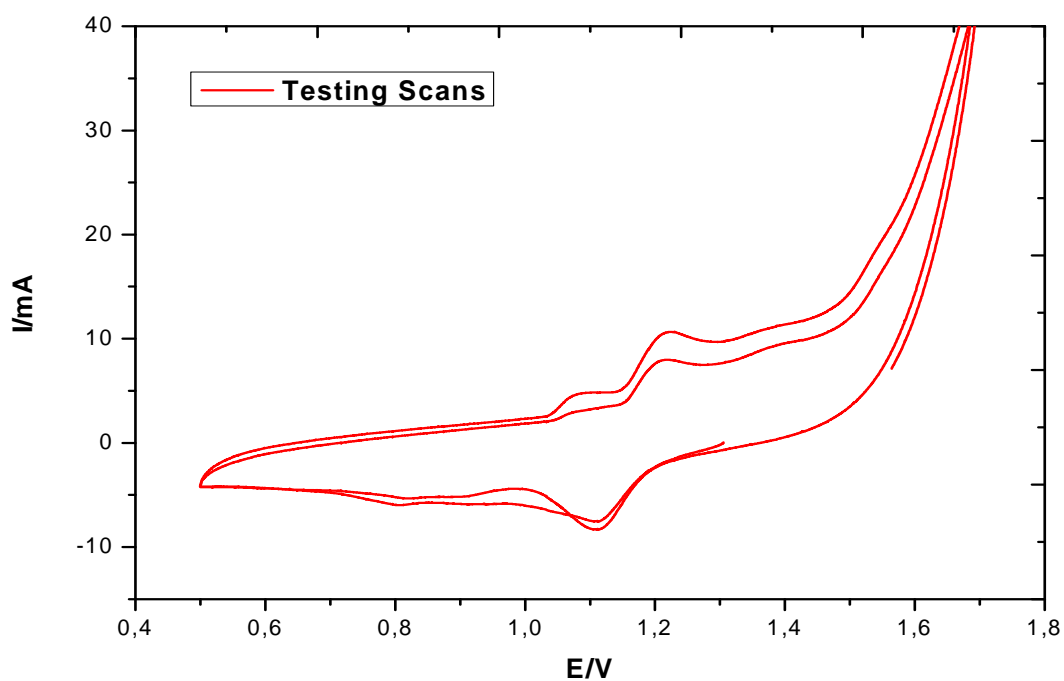
Obr. 73 Porovnání hydroxidu nikelnatého vyrobeného elektrodpozicí se vzorky vyrobenými chemickou cestou.

Při porovnání chemicky vyrobených vzorků hydroxidu nikelnatého, alfa modifikace s obsahem hliníku a beta modifikace bez obsahu hliníku se vzorek nanesený elektrodpozicí výrazně více podobal alfa modifikaci s obsahem hliníku, a to strukturou, barvou i hmotností.

Vzorek jsme dali cyklovat proudem 10mA formování první tři cykly, nastavení kapacity. Nabíjení trvalo 5h, vybíjení do napětí 1,2V. Další normální cyklování 3h nabíjení vybíjení do 1,2V.

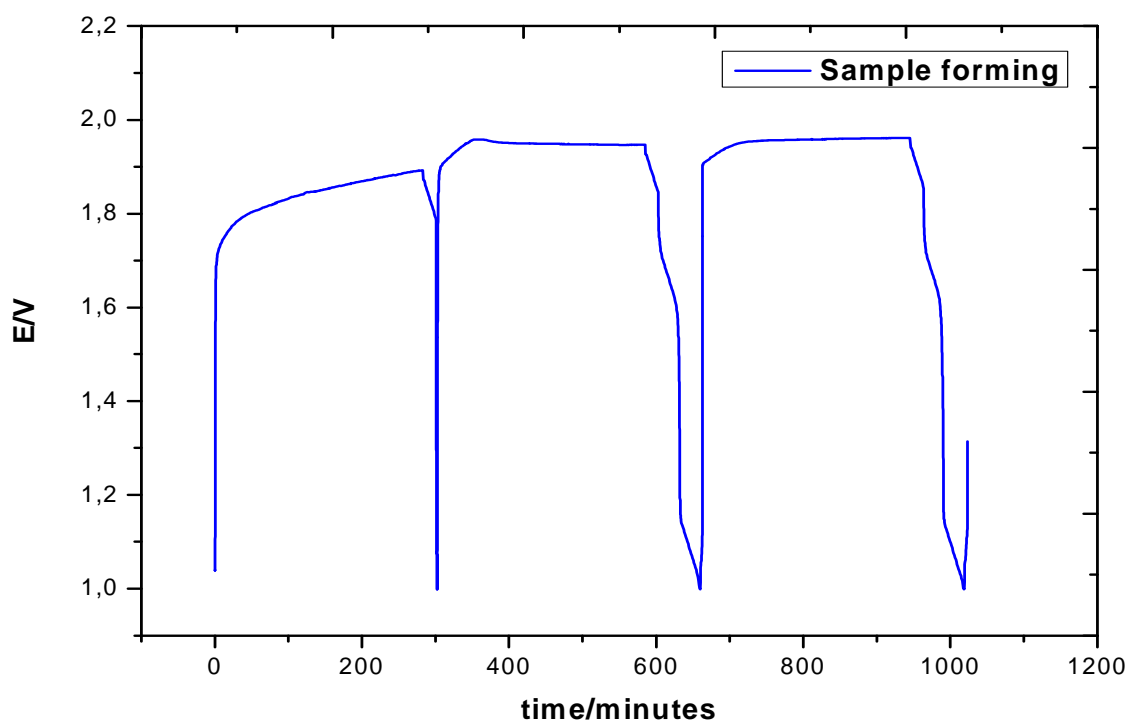


Obr. 74 Kapsová elektroda



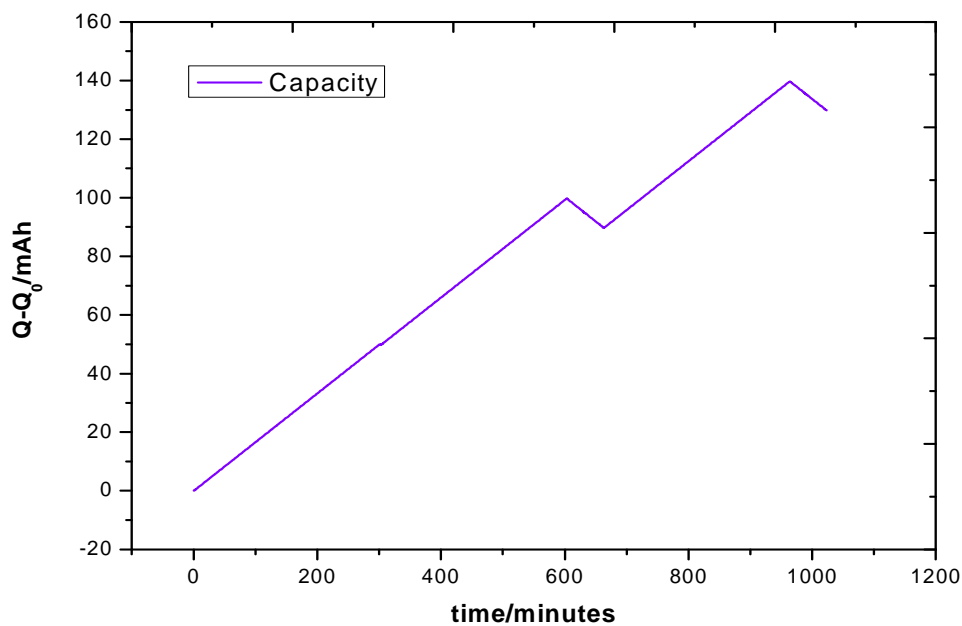
Obr. 75 Test akumulátoru z $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)
(použití vyššího napětí)

Otestování formovaného vzorku proběhlo bez problému, vzorek se jevil jako správně fungující a stabilní pro další měření.

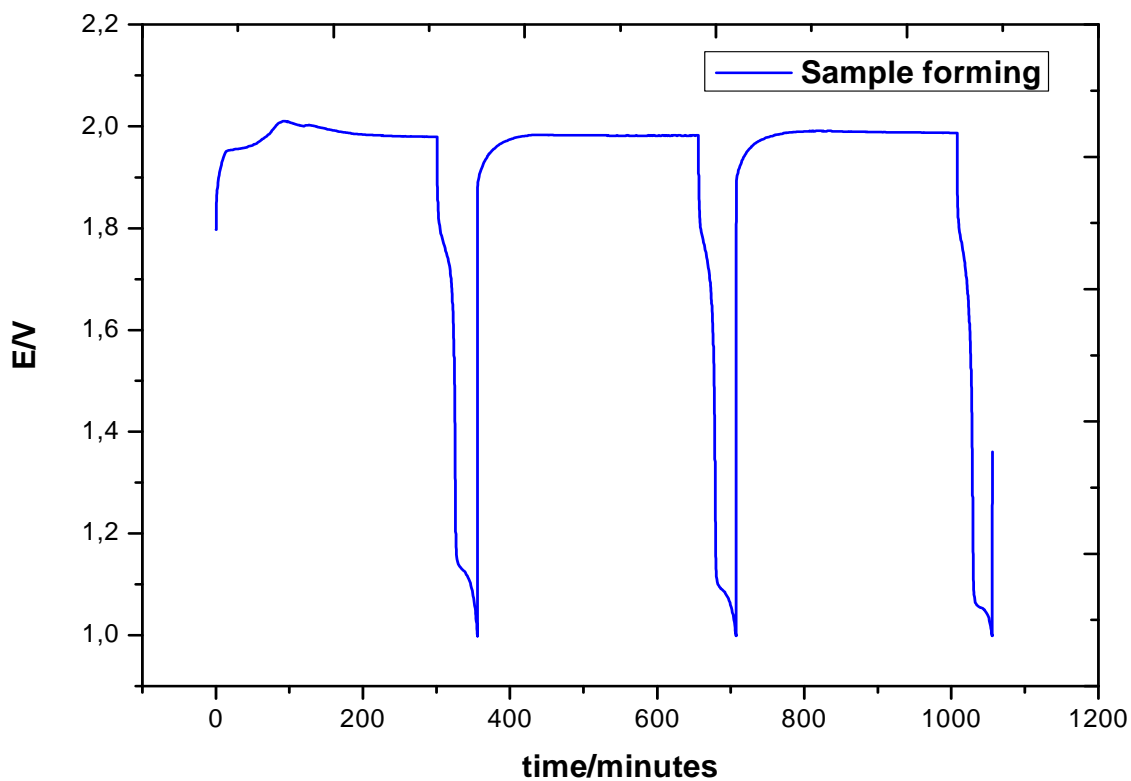


Obr. 76 Formování akumulátoru z $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)

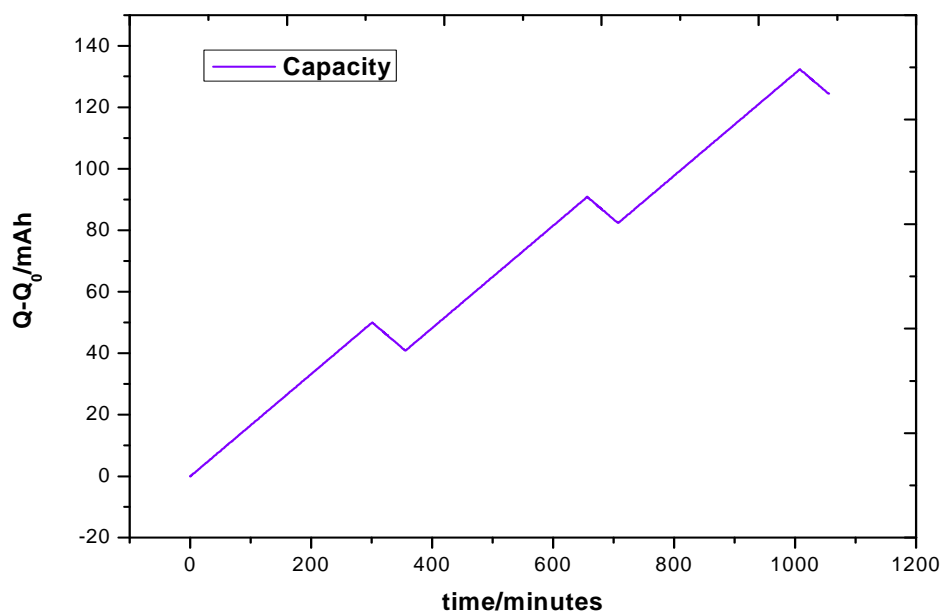
První formování se nám zdálo být nedostatečné, proto jsme toto formování provedli znovu (viz druhé formování) a až poté proběhlo cyklování vzorku.



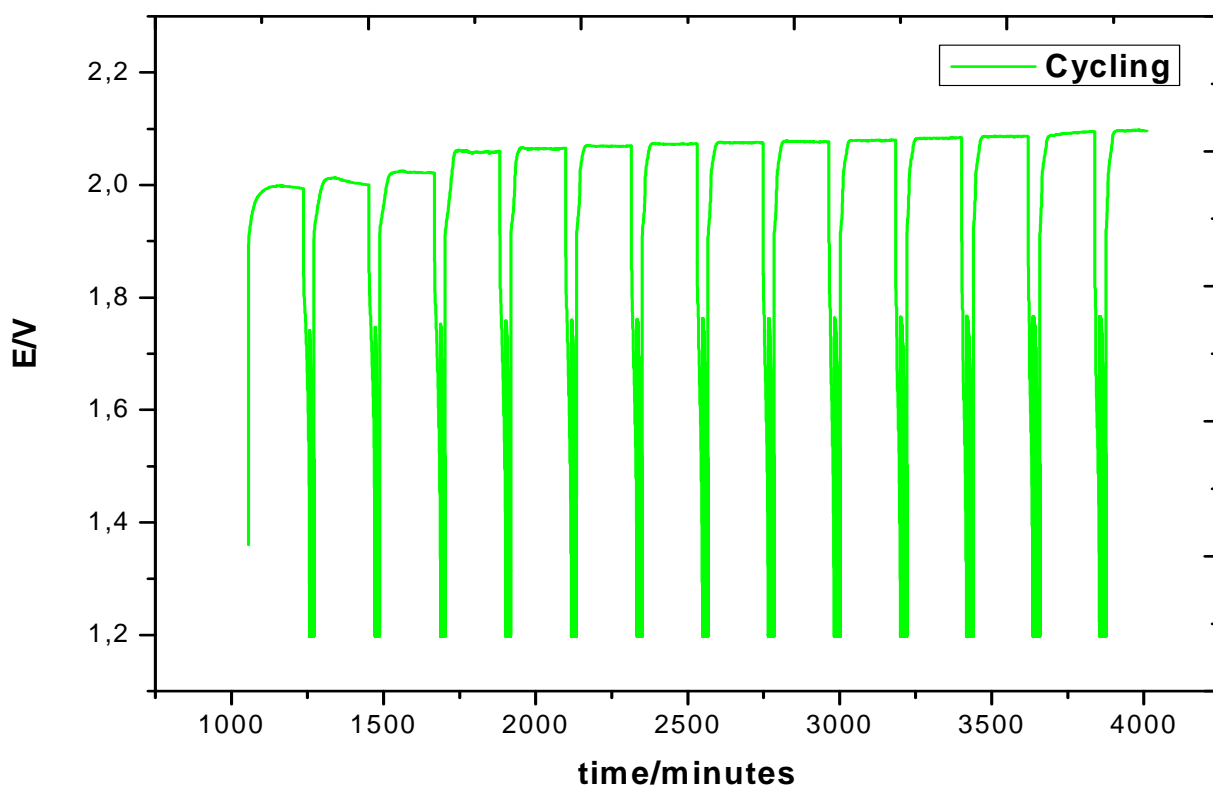
Obr. 77 Změření kapacity při formování akumulátoru z $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)



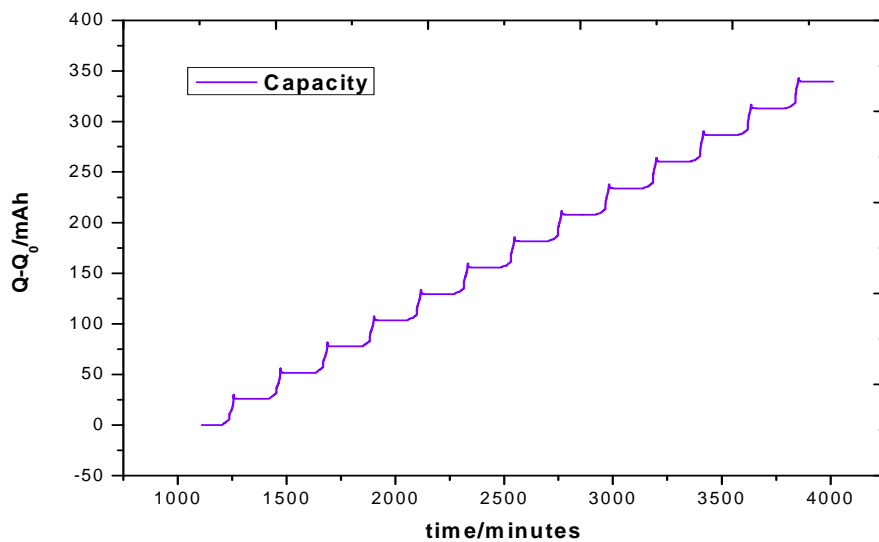
Obr. 78 Druhé formování akumulátoru z $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1) (použití vyššího napětí)



Obr. 79 Změření kapacity při druhém formování akumulátoru z $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)



Obr. 80 Cyklování - Akumulátor z Ni(OH)_2 vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)
(použito vyšší napětí)



Obr. 81 Změření kapacity při cyklování akumulátoru z Ni(OH)_2 vyrobeného elektrodepozicí - Ni:Al (9:1)

Typ akumulátoru (cyklovací proces)	Pořadí pilového peaku	Naměřená kapacita
<i>Gelová baterie</i>	1.	0,1mAh
	24.	0,2mAh
<i>Akumulátor z Ni(OH)₂ (Ni:Al - 9:1)</i>	1.	0,25mAh
	2.	10mAh
	3.	10mAh
<i>Akumulátor z Ni(OH)₂ (Ni:Al - 9:1)</i>	4.	9mAh
	5.	9mAh
	6.	8mAh
<i>Akumulátor z Ni(OH)₂ (Ni:Al - 9:1)</i>	7.	4,2mAh
	20.	3,7mAh

Obr. 82 Tabulka naměřených kapacit vytvořených akumulátorů při formování a cyklování

5. Závěr

I když je dnes snaha nahradit Ni-Cd akumulátory jinými typy akumulátorů (jak pro jejich vyšší ekologičnost, tak pro vyšší kapacitu), ať už NiMH akumulátory či lithium-iontovými akumulátory, jsou stále aplikace, ve kterých jsou Ni-Cd akumulátory nenahraditelné pro svou houževnatost a robustnost. Jedná se zejména o aplikace v leteckém průmyslu a kosmonautice, či v o jiné aplikace vystavené extrémním podmínkám (např. vysokému mrazu). Z těchto důvodů je tedy žádoucí nadále vyrábět tento typ akumulátorů a vyvíjet jeho modifikace pro dosažení účinnějších a úspornějších řešení. Jedna z možností jak zvýšit kapacitu a výrazně snížit ekologickou zátěž při použití alkalických akumulátorů je nahrazení kadmia zinkem, který má podobné vlastnosti. Zinková záporná elektroda může dosahovat vyšší kapacitu než kadmiová elektroda, přitom zinek je biogenní prvek, takže nehrozí škodlivá kontaminace osob a prostředí při výrobě nebo recyklaci akumulátorů.

Konkrétním cílem této práce bylo zkoumání vlivu různých způsobů výroby hydroxidu niklu na různých substrátech. Z výsledků vyhodnotit nejlepší kombinace, zhodnotit možnosti vylepšení konstrukce elektrod a otestovat je.

Ještě před samotnou elektrodopozicí bylo nutné elektrody Ni odleptat a zbavit je povrchových nečistot a mastnoty, která byla v Ni plechu zaválcovaná při výrobě. Namísto původně používané HCl (kyseliny chlorovodíkové) jsme přešli k použití HNO₃ a H₂O₂ (kyselina dusičná a peroxid vodíku). Toto řešení bylo výhodnější, protože nedocházelo k degradaci elektrodopozičního procesu zbytkovými ionty chloru. Po odleptání Ni plechu, mohlo dojít k elektrodopozici, při níž se na Ni elektrodu nanasla příměs kobaltu, ovlivňující vlastnosti této elektrody. Roztok pro elektrodopozici jsme namíchali z Ni(NO₃)₂ (dusičnan nikelnatý) a Al(NO₃)₃ (dusičnan hlinitý). Po nanesení vrstvy elektrodopozicí, jsme na akumulátoru provedli měření za použití metod cyklické voltametrie a impedanční spektroskopie. Pomocí cyklické voltametrie jsme porovnávali kapacitu jednotlivých poměrů Ni a Al.

Za použití impedanční spektroskopie jsme byli schopni zjistit odpor nanesené vrstvy na Ni elektrodě, ve všech fázích jejího nabíjení a vybíjení.

Z nanesených vrstev hydroxidu nikelnatého měla nejlepší vlastnosti vrstva nanášena z 0,2M koncentrace roztoku dusičnanu nikelnatého. Tato vrstva vykazovala převládající podíl alfa modifikace a nejlepší stabilitu při dlouhodobém cyklování. Proto byla pro další experimenty vybrána koncentrace roztoku pro depozici 0,2M. Z předchozích výsledků vyplývalo, že optimální množství hliníkového aditiva ve struktuře hydroxidu nikelnatého je 10%, proto byla použita tato koncentrace. Přídavkem Anodického tenzidu Spolaponu do elektrolytu se dále vylepší vlastnosti článku.

Z elektrodových konstrukcí bylo testováno použití uhlíkových vláken coby substrátu. Uhlíková vlákna jako substrát pro elektrodoponovaný hydroxid nikelnatý se neosvědčil. Vzhledem k dobré vodivosti uhlíkových vláken je lze použít v malém množství spolu

s grafitem jako aditiva pro zvýšení vodivosti elektrodové hmoty jak kladné tak záporné elektrody.

Tenké vrstvy nanosené vakuovými metodami se také neosvědčily díky nedostatečné přilnavosti a vodivosti nanosených vrstev. Zřejmě lepší vlastnosti by vykazovaly vrstvy kovu nanosené chemicky, případně galvanicky zesílené. Jemná struktura netkané textilie má potenciál vylepšit odvod proudu z elektrody i zpomalit vypadávání elektrodové hmoty z elektrody.

První testovací akumulátor vyrobený z chemicky syntetizovaného alfa hydroxidu vykazoval nevyužitelně nízkou kapacitu. Při použití pouze gelového elektrolytu nasal problém si bublinkami plynu vznikajícími elektrolýzou vody, které odečlily gelový elektrolyt od elektrodové hmoty a tím došlo k zaizolování článku. Po dleším cyklování se článek rozpadl. V těsné blízkosti elektrody musí být elektrolyt v kapalném stavu, aby případné vznikající bublinky plynu mohly unikat z okolí elektrody a nedocházelo ke zhoršování vodivosti. Pro porovnání byl vyroben článek z elektrodepozičně syntetizovaného hydroxidu nikelnatého.

Při finální konstrukci experimentálního akumulátoru byla použita kapsová elektroda z jemné niklové sítky. Do ní byla zalisována hmota složená z hydroxidu nikelnatého s přídavkem hliníku a jako zvodivostňující přísada byl přidán grafit. Během cyklování docházelo k vypadávání elektrodové hmoty z elektrody a postupnému snižování kapacity článku. Postupná degradace elektrody byla mimo jiné způsobena nadměrným přebíjením článku, protože očekávaná a nastavená kapacita byla vyšší než reálně dosahovaná.

Kladná elektrodová hmota zřejmě měla příliš hrubou strukturu, proto nebylo možné využít její plnou kapacitu, která byla nižší než u velmi tenké vrstvy nanosené v prvních experimentech. Byl potvrzen vliv přidání tenzidu na zlepšení vlastností kladné elektrody alkalických akumulátorů

Zinková protielektroda ve volném elektrolytu měnila tvar dendritickým nárůstem krystalů zinku a při vybíjení se zinková houba odlupovala z elektrody. Proto byla použita membrána z polyvinylalkoholu, která omezila růst dendritů. Tato konstrukce elektrody se osvědčila, nedocházelo k odpadávání elektrodové hmoty a kapacita elektrody se během cyklování výrazně neměnila.

Další možnosti vylepšení alkalických akumulátorů spočívají hlavně v zabránění vypadávání elektrodového materiálu z elektrody, což by mohlo být provedeno membránou z polyvinylalkoholu stejně jako u záporné elektrody. Je třeba vyrobit co nejjemnější strukturu hydroxidu nikelnatého, zabránit rekrystalizaci a dosáhnout co nejjemnějšího promísení se zvodivostňujícím aditivem aby mohlo dojít k plnému využití kapacity hmoty.

Námi zkonstruovaná byla schopná dosažení kapacity maximálně 125mAh/g.

Seznam obrázků a grafů

Obr. 1 Princip Galvanického článku [10].....	10
Obr. 2 Suchý Laclancheův článek [10]	12
Obr. 3 Konstrukce klasického olověného akumulátoru [9].....	14

Seznam použité literatury

- [1] NAVRÁTIL, J. *Kladná elektroda pro Ni-Cd akumulátory – Bakalářská práce.* Brno 2008.
- [2] VRBICKÝ, J. *Aditiva pro kladné elektrody alkalických akumulátorů - Pojednání o disertační práci.* Brno 2008
- [3] TOCKSTEIN, A. *Elektrochemie (vybrané kapitoly).* Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, n.p., 1984.
- [4] RAND, D.A.J., WOODS, R, Dell, R.M. *Batteries for electric vehicles –* Tauton, Somerset, England, Research studies press, 1998
- [5] FALK, S.U., SALKIND, A.J. *Alkaline storage Batteries -* New York, The electrochemical society INC., 1969
- [6] ZHAO, Y.L., WANG, J.M., CHEN, H., PAN,T., ZHANG, J. Q., CAO, C.N. *Al-substituted α -nickel hydroxide prepared by homogenous precipitation method with urea,* International Journal of Hydrogen Energy, 2004
- [8] MAREK J., STEHLÍK L., *Hermetické akumulátory v praxi,* IN-EL Praha 2004, ISBN: 80-86230-34-1
- [9] CANOV, M. *Olověné akumulátory* [cit. 2008-10-13] Dostupné z www.:
<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>
- [10] Maršálek, D. *Elektrochemické články* [cit.2008-10-14] Dostupné z www.:
http://www.simopt.cz/energyweb/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=5.2.4
- [11] HAMMERBAUERA, J. *Olověný akumulátor – odvození rovnic* [cit. 2009-02-17] Dostupné z www.:
<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olovnab2.html>

[12] Szendiuch, I. *Tenké vrstvy-prezentace*

Dostupné z www.:

<http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2009-BMTS-5-tenke-vrstvy.pdf>

[13] Fusek, P. *Vliv aditiv na vlastnosti elektrodových hmot pro alkalické akumulátory*

– *Bakalářská práce*. Brno 2009

[14] Cirkovský, J. *Určení vlivu iontů manganu přidaných do struktury hydroxide nikelnatého*

– *Diplomová práce*, **Brno 2008**