



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY**

VLIV UHLÍKOVÝCH MATERIÁLŮ NA Kladnou ELEKTRODU NI-CD AKUMULÁTORŮ

INFLUENCE OF CARBON ON POSITIVE ELECTRODE OF NI-CD ACCUMULATORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MAREK JANEČKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. LADISLAV CHLADIL

BRNO 2012



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Marek Janečka
Ročník: 2

ID: 83703
Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte problematiku uhlíkových materiálů používaných v Ni-Cd akumulátorech. Proměřte vliv uhlíkového materiálu na impedanční charakteristiky kladné elektrody v různém stupni vybití, proměřte, vybíjecí charakteristiky kladných elektrod, proměřte vybíjecí charakteristiky při různé rychlosti vybíjení. Výsledky porovnejte a vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

Vedoucí práce: Ing. Ladislav Chladil

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá zkoumáním vlivu uhlíkových aditiv na kladnou elektrodu v NiCd akumulátorech. Zkoumá, zda obohacením materiálu kladné elektrody uhlíkovými aditivy, dosáhneme zlepšení parametrů vnitřní vodivosti a lepšího kontaktu elektrodové hmoty ve vybitém stavu. K tomu je zde využívána metoda galvanostatického cyklování a impedanční spektroskopie.

Klíčová slova

NiCd, Ni(OH)_2 , hydroxid nikelnatý, alkalický akumulátor, impedanční spektroskopie, cyklická voltametrie,

Abstract

Master's thesis is deals with the effect of carbon additives on the positive electrode in the NiCd batteries. It examines whether the positive electrode material enrichment of carbon additives to achieve improved internal parameters of conductivity and better contact with the electrode materials in a discharged. Galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are used for evaluation of graphite aditives.

Key words

NiCd, Ni(OH)₂, nickel hydroxide, alkaline accumulator, impedance spectroscopy, cyclic voltammetry

Bibliografická citace

JANEČKA, M. *Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ladislav Chladil.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce Ing. Ladislava Chladila a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové 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 24. května 2012

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Ladislavu Chladilovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne 24. května 2012

.....

podpis autora

Obsah

1 Akumulátor	10
2 Rozdělení chemických zdrojů proudů podle principu	11
2.1 Primární články.....	11
2.2 Sekundární články.....	11
2.3 Palivové články.....	12
3 Princip NiCd a NiMH akumulátorů	12
3.1 Mechanismy kladné elektrody	12
3.2 Mechanismy záporné elektrody	13
3.3 Elektrolyt	14
4 Hydroxid nikelnatý	16
4.1 Fáze hydroxidu nikelnatého	18
5 Srovnání akumulátorů	22
5.1 Rozdělení elektrických akumulátorů	22
5.2 Rozdělení hermetických akumulátorů	22
5.3 Specifikace	23
6 Impedanční spektroskopie	30
6.1 Popis metody.....	30
6.2 Využití	30
6.3 Výklad grafů	30
6.4 Náhradní obvody.....	31
7 Metody testování (měření) NiCd akumulátorů.....	32
7.1 Měření napětí naprázdno	32
7.2 Měření vnitřního odporu akumulátoru.....	32
7.3 Měření impedance akumulátoru	33
7.4 Měření kapacity akumulátorů	34
8 Experimentální část	35
8.1 Příprava měření.....	35
8.2 Měření impedančních změn před stárnutím.....	39
8.4 Měření impedančních změn po stárnutí.....	49
Závěr	56
Literatura	58

Úvod

V dnešní moderní době hraje akumulace elektrické energie významnou roli. Proto jsou důležitou součástí našeho každodenního života baterie a akumulátory, které jsou schopny tuto energii v sobě uchovávat. Akumulátory nám slouží v situacích, kdy nemáme možnost využít jiného zdroje elektrické energie z obnovitelných nebo neobnovitelných zdrojů. Své využití mohou najít ve automobilech nebo přenosných přístrojích. Velmi důležité uplatnění nacházejí všude, kde přerušением dodávky elektrické energie mohou vzniknout finanční ztráty, nebo by mohlo být ohroženo lidské zdraví. Příkladem může být nemocnice, kdy je důležité zachovat napájení životně důležitých přístrojů.

Dnes, kdy velkou měrou využíváme moderní přenosná elektronická zařízení a komunikační přístroje, mají v tomto segmentu alkalické akumulátory velký podíl na trhu. To sebou nese také to, že jsou na akumulátory kladeny vysoké nároky na rozměr a kapacitu. Neustále je řešena otázka, jak co nejvíce zmenšit objem akumulátorů při zachování stávající kapacity.

Důležitá součást alkalických akumulátorů je kladná elektroda, u které dochází k neustálému vývoji v materiálové oblasti. Tímto vývojem se zabývá mnoho vědeckých pracovníků, jelikož zde probíhají stále ne zcela pochopené chemické reakce. Zlepšením současných technologií a využitím zcela nových postupů, můžeme dosáhnout zlepšení parametrů kladné elektrody. Nedosáhneme-li pochopení těchto chemických reakcí, nemůže být dosaženo jejich zlepšení.

1 Akumulátor

Akumulátor je zařízení, ve kterém lze opakovaně uchovávat elektrickou energii. Nazýváme jej sekundárním článkem, jelikož z něj můžeme čerpat elektrickou energii až po jeho nabití. U článků primárních lze elektrickou energii odebírat okamžitě, ale tento typ akumulátoru lze použít jako zdroj elektrické energie zpravidla pouze jednou.

Akumulátor se zpravidla skládá z několika částí:

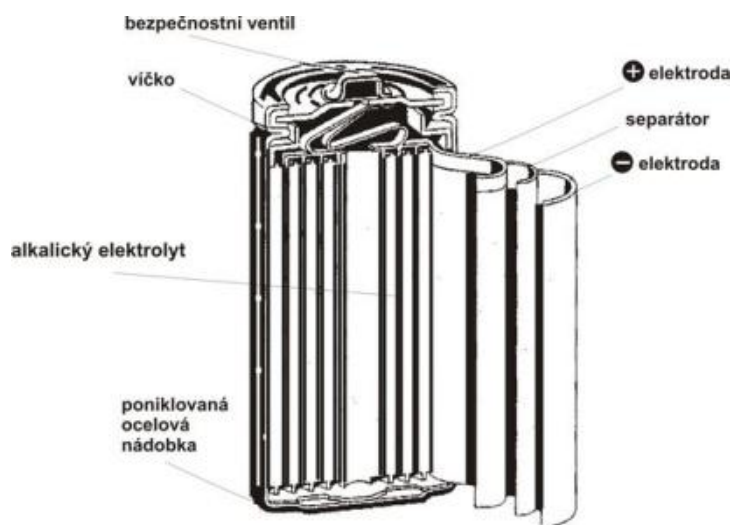
záporná elektroda (anoda) – materiál, který se při vybíjení článku oxiduje a tím uvolňuje elektrony. Má záporný potenciál.

kladná elektroda (katoda) – materiál, který přijímá uvolněné elektrony ze záporné elektrody a tím dochází k jeho redukci.

elektrolyt - látka, která se vyznačuje svojí disociací, to znamená, schopností se štěpit na nabitě částice, nazývané ionty. Tyto částice mají buď to kladný náboj a nazýváme je kationty nebo záporný náboj a ty nazýváme anionty. Ionty umožňují vedené elektrického proudu uvnitř článku.

separátor - jedná se o porézní izolátor, zabraňující elektrickému zkratování elektrod s opačným potenciálem. Tento materiál musí chemicky odolávat elektrolytu a všem částem článku. Musí být mechanicky pevný, ale zároveň prostupný pro ionty v systému.

[2]



Obr. 1 Niklkadmiový akumulátor (NiCd) [8]

2 Rozdělení chemických zdrojů proudů podle principu

Podle principu dělíme elektrochemické zdroje proudu do tří skupin, kterými jsou primární články, sekundární články a palivové články.

2.1 Primární články

Články obsahující omezené množství reaktantů, které se při vybití článku spotřebují a poté už je není možné, přivedením vnějšího elektrického proudu, převést na původní reaktanty. Jedná se o články na jedno vybití.

Primární články, nazývané také baterie, jsou nejčastěji vyráběny s burelovou katodou a zinkovou anodou.

Podle typu elektrolytu je dělíme na dvě skupiny. Obsahují-li solný elektrolyt, nazývají se Leclanchéovy články nebo obsahují-li alkalický elektrolyt KOH, nazýváme je alkalické burelovy články. Slouží převážně jako primární články, ale je možné je i za určitých podmínek dobíjet. Katodou – vzdušným činidlem je vzdušný kyslík. [1]

2.2 Sekundární články

Články také obsahují omezené počty reaktantů, ale na rozdíl od primárních článků, lze vzniklé reakční produkty při vybití, znovu přivedením vnějšího elektrického proudu převést na původní aktivní reaktanty. Jedná se o články na větší množství vybití.

Tyto články nazýváme akumulátory. Tento název je odvozen od jejich funkce, kdy elektrická energie použitá při nabíjení článku se uvnitř článku akumuluje ve formě chemické energie. Jelikož napětí sekundárního článku je malé, jsou tyto akumulátory sestavovány z více těchto článků.

Podle elektrolytu v sekundárních člancích, jsou děleny na akumulátory kyselé, alkalické a také na méně používané akumulátory s nevodným roztokem nebo s roztavenými elektrolyty.

Jedním z hlavních parametrů u tohoto akumulátorů je životnost udávaná v cyklech, kde jeden cyklus znamená nabití a vybití. Převážná většina akumulátorů je schopna snést tisíce cyklů.

Sekundární články je nízkonapěťový zdroj, což má za následek, že i nepatrná změna napětí na vnitřním odporu, má značný vliv na elektrické charakteristiky.

Kvalitu akumulátoru značnou měrou ovlivňuje pasivace elektrod, samovybíjení elektrod, ale také způsob provozování akumulátoru. [1]

2.3 Palivové články

U těchto článků, jak už plyne z názvu, probíhá studené spalování paliva. Články se pouze vybíjejí, nelze je nabíjet. Není-li přivedeno palivo a okysličovadlo do článku, články nefungují. Nejčastěji je tímto palivem vodík, formaldehyd, amoniak, oxid uhelnatý a oxidačními činidly může být kyslík vzduch a peroxid vodíku. Jako elektrolyt může posloužit vodný roztok hydroxidu draselného nebo kyseliny sírové.

Elektrody palivových článků jsou inertní, jelikož elektrodové reakce probíhají na jejich povrchu. Nejvíce používanými palivovými články jsou články kyslík-vodík.

Probíhající reakce na elektrodách se liší podle použitého elektrolytu.

na anodách $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (alkalický elektrolyt),

$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (kyselý elektrolyt)

na katodách $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$ (alkalický elektrolyt),

$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ (kyselý elektrolyt)

Reakčním produktem je vždy voda. [1]

3 Princip NiCd a NiMH akumulátorů

3.1 Mechanismy kladné elektrody

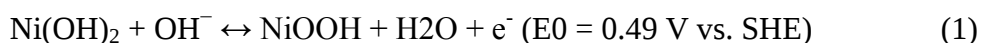
U NiCd a NiMH akumulátorů tvoří aktivní hmotu v nabitěm stavu oxo-hydroxid niklitý NiOOH a ve stavu vybitém je to hydroxid nikelnatý Ni(OH)_2 . Hydroxid nikelnatý má vrstevnatou strukturu, kde elektrochemicky aktivní strukturu tvoří NiO_2 a atomy vodíku jsou vázány v mezirovinných prostorech pomocí vodíkových můstků. Vrstvy jsou poskládány nad sebou, kde vazby mezi nimi jsou van der Waalsovy. [4]

Při vybíjení dochází ke značné změně vodivosti a to tak, že oxo-hydroxid niklitý NiOOH v nabitém stavu má až o čtyři řády vyšší vodivost než hydroxid nikelnatý ve vybitém stavu.

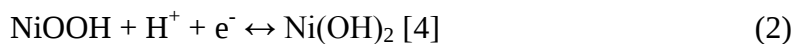
Hydroxid nikelnatý existuje ve dvou modifikacích α a β . Modifikace α a β mají vrstevnatou strukturu a liší se od sebe pouze vzdáleností rovin a výplní mezi vrstvami. Nejpoužívanější modifikací hydroxidu nikelnatého jako kladné hmoty v bateriích, je fáze β , která se používá už přes jedno století, na rozdíl od fáze α , která své uplatnění v průmyslové výrobě nenašla z důvodu své nestability. [4]

Komerčně jsou využívány systémy na redoxním páru β^2/β^3 , ale je snaha dosáhnout použitelnosti druhého páru α/γ . Hlavním problémem, který brání jeho komerčnímu využití je nestabilita α , která v silně alkalickém roztoku přechází postupně na β fázi. Rychlost této přeměny urychluje vyšší teplota a pH elektrolytu. Tato fáze má výborné vlastnosti, co se týká měrné kapacity, která je o mnoho vyšší než u β^2/β^3 a také u fáze α/γ nedochází k objemovým změnám při přebíjení. Dochází-li k přebíjení beta fáze, dojde k postupnému přechodu fáze β^3 na γ a tedy k oddálení bazálních rovin NiO. Tento jev se projeví změnou objemu elektrody. Při následném vybíjení dojde k opětovnému zmenšení objemu, ale častým namáháním tohoto typu, dochází ke zhoršení elektrických vlastností v důsledku špatného elektrického kontaktu mezi zrnky. Může také dojít k úplnému zaizolování zrn a také k následné ztrátě kapacity. [4]

Základní rovnice popisující reakci v hydroxidu nikelnatém při nabíjení a vybíjení:



Výše uvedená reakce je ve skutečnosti velmi složitý mechanismus, proto si tuto reakci můžeme chápat jako mechanismus difúze vodíkových kationtů:



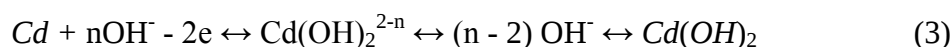
3.2 Mechanismy záporné elektrody

V dnešní době je nejpoužívanějším materiálem pro zápornou elektrodu kadmium nebo metal hydroxid. Elektroaktivním materiálem záporné elektrody je hydroxid kademnatý Cd(OH)_2 , u kterého dochází k reverzibilnímu přechodu na kovové kadmium. Tohoto stavu je dosaženo přes sérii několika chemických reakcí. U systému NiMH, je

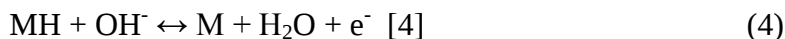
kadmium nahrazeno slitinou kovů, která je schopna vázat vodík do své krystalové mřížky.

Systémy NiMH mají oproti systémům s kadmiovou elektrodou vyšší kapacitu a dokáží absorbovat o mnoho vyšší množství energie. Elektroaktivním materiálem systému NiMH je slitina kovů obsahující Ni, Pd, Ti, Ni, Fe atd. V obou systémech probíhají velmi podobné elektrochemické reakce, které jsou uvedeny níže. [4]

Pro systém s Cd zápornou elektrodou je rovnice popisující reakci:



Pro systém s MH je reakce:



3.3 Elektrolyt

Elektrolyt je jednou z nejdůležitějších částí akumulátoru. Vodivost elektrolytu velkou měrou ovlivňuje vnitřní odpor akumulátoru. Musí splňovat důležitá kritéria, kterými jsou vysoká iontová vodivost, nízký bod tuhnutí, neměl by způsobovat oxidaci aktivního materiálu elektrod a dalších součástí akumulátoru.

Jako výborný vodič, se v akumulátorech používají dva typy hydroxidů a to hydroxid draselný KOH nebo hydroxid sodný NaOH, ten má ale na rozdíl od KOH menší elektrickou vodivost. [4]

Hydroxid draselný KOH

Jedná se pevnou látku, je silně hygroscopický a je velmi dobře rozpustný ve vodě. Teplota varu je 1322°C. Při rozpouštění ve vodě, probíhá exotermní reakce, při níž vzniká teplo. KOH vytváří s vodou pevné hydráty. Ve vodě disociuje na K^+ kation a OH^- anion. Vodivost KOH je silně závislá na koncentraci, teplotě a přídavku LiOH či

ZnO. Za konstantní teploty měrná vodivost vodného roztoku KOH prvně roste s koncentrací KOH do určitého bodu a poté začne mírně klesat. V systému NiCd dochází při poklesu koncentrace elektrolytu k poklesu kapacity, a tento pokles se zvyšuje se snižující se teplotou. Koncentrace elektrolytu menší měrou ovlivňuje svorkové napětí. Aby byla zvýšena hustota elektrolytu, je přidáván do elektrolytu hydroxid lithný LiOH. [4]

Hydroxid lithný LiOH

Hydroxid lithný, slouží jako příměs, která zlepšuje reverzibilitu oxidačně redukčních reakcí, tedy zlepšuje poměr energie dodané při nabíjení a energie odevzdané při vybíjení a tím zlepšuje výtěžnost.

Dalším pozitivním vlivem je prodloužení životnosti akumulátoru, ale vliv na kapacitu tento přídavek nemá. [4]

Vliv uhličitánů v elektrolytu

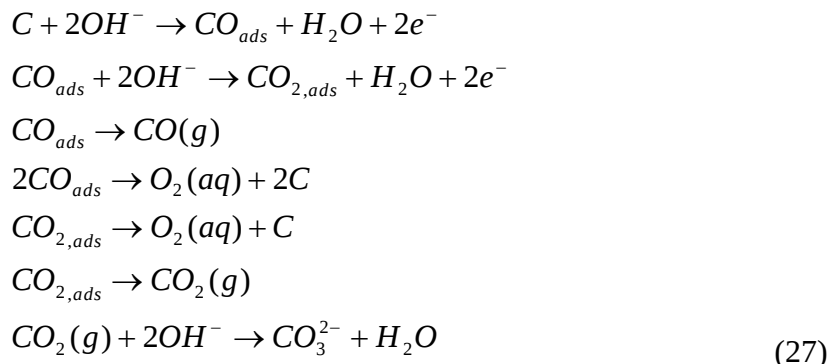
Je známo, že hluboké vybíjení a vysoká koncentrace uhličitánů, způsobuje snížení kapacity elektrody. Tato degradace se projevuje především u kladné aktivní hmoty, ale v případě vysokých koncentrací uhličitánů se může také projevit i u záporné aktivní hmoty. Vybíjecí křivka ukazuje, že plató se nachází na úrovni kolem 180 mV vůči posunu potenciálu, to je níže než u standardního průběhu.

Při zvyšování koncentrace uhličitánů v elektrolytu, dochází ke snižování koncentrace hydroxidu, což vede ke snížení vodivosti elektrolytu. To dále způsobí značný pokles odporu a tím dojde ke snížení potenciálu. Nicméně, měření impedancí aktivní hmoty v elektrolytu s různým množstvím uhličitánů ukazují, že zvýšení odporu elektrolytu je tak malé, že nezpůsobí posun potenciálu nad 180 mV vůči posunu potenciálu. [6]

Oxidace uhlíku

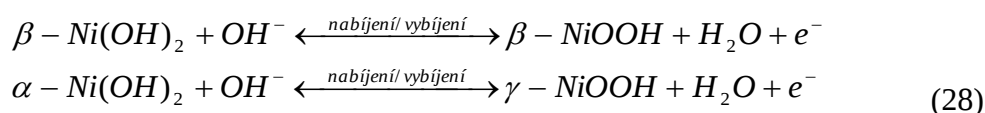
Původ uhličitánů v elektrolytu pochází především z oxidace uhlíku. V alkalických roztocích uhlík oxiduje a vytváří na povrchu vrstvu oxidů. Tyto oxidy CO, CO₂ a O₂ se také vytváří za vysokých anodických potenciálů. Povrch je tvořen oxidem se strukturou chinonového typu. [6]

Oxidační reakce uhlíku [6]



Zvýšením nabíjecího potenciálu a teploty dojde k urychlení procesu oxidace uhlíku. Rychlost reakce je přímo úměrná počtu aktivních skupin na povrchu. Bylo prokázáno v jiných aplikacích, které se zabývaly uhlíkovými částicemi, že jsou tyto uhlíkové částice pro reaktivitu uhlíku velmi důležité. Zrna s větším povrchem mají okraje méně reaktivní. Důvodem je to, že aktivní skupiny jsou pouze na okrajích, kde má struktura otevřené vazby. [6]

Jak je vidět z rovnic, tvorba uhličitánů snižuje koncentraci hydroxidových iontů v roztoku. Pro každý mol při tvorbě uhličitánů, je spotřebováno 6 mol hydroxidových iontů. U hydroxidů s nižší koncentrací budou momentálně upřednostňovány redukce (vybíjení) z NiOOH, jak je vidět z rovnic. [6]



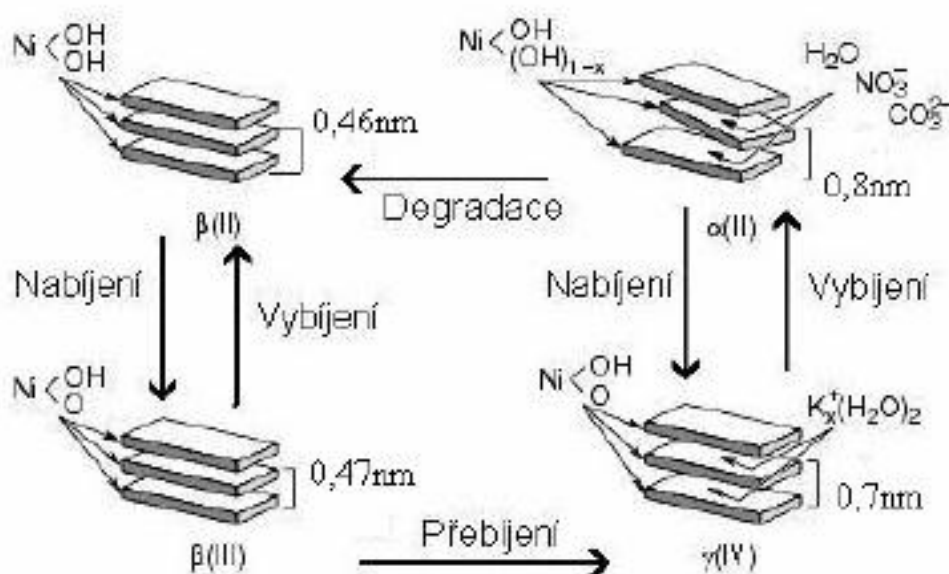
4 Hydroxid nikelnatý

Hydroxid nikelnatý je amorfni sraženina, ve vodě ani hydroxidech nerozpustná látka zelené barvy. Rozpustná je jen v kyselinách a roztocích amoniaku. Relativní molekulová hmotnost $Ni(OH)_2$ je 92,69 g/mol a hustota je 6500 kg/m³. Má vrstevnatou strukturu, jehož aktivní vrstvu tvoří oxid nikelnatý NiO_2 a atomy vodíku jsou vázány pomocí vodíkových můstků v mezirovinných prostorech. Tyto vrstvy jsou uloženy nad sebou a drženy pomocí van der Waalsových vazeb. Tato látka tvoří základní složku kladné elektrody alkalických akumulátorů typu NiCd, NiMH a NiFe. Jedná se o látku zdraví, ale i

přírodě škodlivou. Jedná se o karcinogen kategorie 3. Látka je také nebezpečná při kontaminaci vodních zdrojů. Nebezpečná při vdechnutí i styku s povrchem těla. [4], [5], [6]

Hydroxid nikelnatý během procesů vybíjení a nabíjení přechází mezi třemi základními fázemi, kterými jsou α fáze, β fáze a γ fáze. Tyto fáze se liší vzdáleností rovin a výplní mezi vrstvami. U α fáze a β fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se vyskytuje nikl ve dvojmocné podobě, kde jsou hydroxidy nenabitě. Při nabíjení, odevzdáním elektronu se hydroxid nikelnatý mění na oxo-hydroxid niklitý NiOOH , jehož dvě formy jsou trojmocný nikl označován jako β - NiOOH a čtyřmocný označován jako γ - NiOOH . [4], [5]

Skladbu aktivní hmoty kladné elektrody, která se vyskytuje v různých uspořádáních, při nabíjení a vybíjení, zobrazuje Bodeho diagram.



Obr. 2 Bodeho diagram hydroxidu nikelnatého při nabíjení/vybíjení převzato z [5]

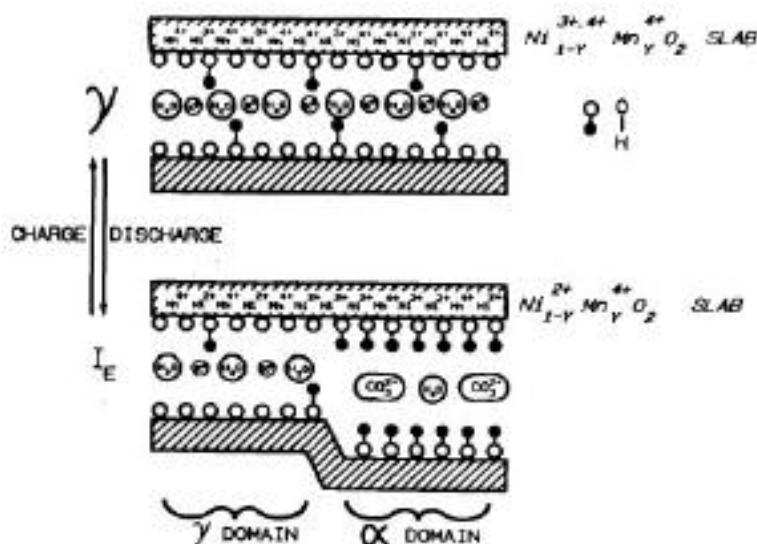
4.1 Fáze hydroxidu nikelnatého

α fáze hydroxidu nikelnatého

Alfa fáze hydroxidu nikelnatého má dvojvrstvou strukturu stejně jako fáze β , ale u α fáze jsou mezi jednotlivými vrstvami zabudovány uhličitánové, dusičnanové a jiné záporné ionty.

Ve srovnání s β fází, se jedná o elektrochemicky aktivnější fázi, která má teoreticky dvojnásobnou kapacitu. Kdyby bylo dosaženo stabilizace α fáze hydroxidu nikelnatého, využitím této fáze by se podařilo snížit hmotnost akumulátorů při zachování stejné kapacity až na polovinu a bylo by dosaženo také snížení spotřeby niklu. U této fáze, při přebíjení, nedochází k objemovým změnám v elektrodě. Její stabilizace se snaží dosáhnout přidáním různých kovových aditiv.

V poslední době je snaha o zabudování organických složek do struktury, nebo od sebe jednotlivé vrstvy oddělit, podobně jako u grafitu. Díky tomu nebude docházet k přibližování jednotlivých vrstev hydroxidu niklu a tím dojde ke zpomalení přeměny na α fáze na β fázi. Dojde-li ke zvýšení množství příměsí, sníží se množství hydroxidu niklu a to způsobí snížení kapacity hmoty. [5]



Obr. 3 Uspořádání vrstev hydroxidu nikelnatého při nabíjení převzato [6]

β fáze hydroxidu nikelnatého

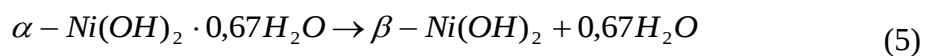
V alkalických akumulátorech, které jsou používány už řadu let, se kladná hmota využívá převážně v β fázi. Teoretická kapacita hydroxidu nikelnatého za předpokladu jednoelektronové výměny je 289 mA.h/g. U dnes používané β fáze hydroxidu nikelnatého může být reálně dosaženo kapacity materiálu 150 až 200 mA.h/g. Hydroxid nikelnatý sám o sobě nemá dobrou povrchovou vodivost, proto je na něj nanášen uhlík nebo jiný vodivý materiál. [5]

Při nabíjení a vybíjení dochází k přeměně β -Ni(OH)₂ na β -NiOOH. Pokud je v přebíjení pokračováno přechází β -NiOOH na γ -NiOOH. γ -NiOOH má na rozdíl od předchozích fází podstatně větší vzdálenost mezi vrstvami, to způsobí změnu objemu elektrodové hmoty a dojde k narušení struktury akumulátoru. [5]

α -Ni(OH)₂

Jedná se o střídání brusitových vrstev a sekundárních vrstev molekul vody a aniontů mezi brusitovými rovinami. Strukturu α fáze můžeme popsat jako dvojvrstvou s uspořádáním (001). Fáze α -Ni(OH)₂ má ve srovnání se stabilně uspořádanými vrstvami fáze β -Ni(OH)₂, roviny náhodně orientované ve směru XY. Jedná se o vrstevnatý hydroxid.

Přechod z α fáze na β fázi nastává při cyklování nebo stárnutí v silném alkalickém elektrolytu. [5]



Ve výše uvedeném vzorci je vytvořena beta fáze nazývána jako krystalovaná beta, která se vyznačuje horšími elektrochemickými vlastnostmi, oproti původní fázi. Ve srovnání s brucitovou β -Ni(OH)₂ jsou její elektrochemické vlastnosti lepší. [4]

Nejnovější výzkumy ukazují, že dochází k absorpci anionů z původního roztoku do mezivrstevního prostoru společně s molekulami vody. Jelikož mají tyto aniony různé iontový poloměr, liší se i mezivrstevná vzdálenost. Tato vzdálenost se pohybuje v rozmezí 0,82 nm pro uhličitany a dusičnany až po 13,2 nm pro další aniony. Největší schopnost slučování se s jinou látkou má podle posledních zkoumání skupiny (CO₃)²⁻,

která vzniká z CO_2 obsaženého ve vzduchu. Abychom tomuto zabránili, musí být příprava prováděna v ochranné atmosféře. [4]

Při procesu nabíjení a vybíjení dochází u β fáze k výměně pouze iontu H^+ . U fáze α dochází během procesu vybíjení a nabíjení k výměně více iontů a to H^+ , K^+ , H_2O a OH^- . Díky tomu je vybíjecí a nabíjecí rovnice β fáze o mnoho jednodušší než u α fáze. [4]

β -Ni(OH)₂

Beta fáze hydroxidu nikelnatého má úzce spjaté hexagonální uspořádání, kde jsou roviny NiO v malé vzdálenosti od sebe, což má vliv na typ vazby. Parametry mřížky jsou, že vzdálenost mezi atomy niklu jsou 0,3126 nm a vzdálenost rovin 0,4605 nm. Fáze beta má střídavé kyslíkové uspořádání a vazby mezi vrstvami jsou van der Waalsovy. Struktura beta fáze má rovinné uspořádání iontů, tři atomy leží nad a tři pod rovinou Ni. Kapacita hydroxidu nikelnatého za předpokladu jednoelektronové výměny je 289 mA.h./g. [4]

β -NiOOH

Jedná se o nabitý stav, ve kterém se nikl nachází ve třetím mocenství. Tuto strukturu lze popsat jako NiO_2 roviny, kde jako základní prvek je oktaedr NiO_6 se sdílením okrajů s vyměněnými mezirovinnými protony. NiOOH má podobnou mřížku jako Ni(OH)_2 , kde kyslíkové atomy tvoří hexagonální strukturu. Díky vypuzení vodíku, dojde ke změně působení elektrostatických sil a tím ke změně parametrů mřížky.

Jednou z metod, jak můžeme vytvořit oxo-hydroxid niklitý, je syntetickou cestou z dusičnanu nikelnatého a $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ v 1M KOH za pokojové teploty. [4]

Při přeměně Ni(OH)_2 na NiOOH se aktivuje proton H^+ . Tento proton poté difunduje k rozhraní pevné a kapalně fáze, kde dochází ke slučování se skupinou OH^- , kdy při této reakci dochází k vytvoření vody, která poté proniká do elektrolytu. Celá reakce je řízena rychlostí pohybu protonů.[4]

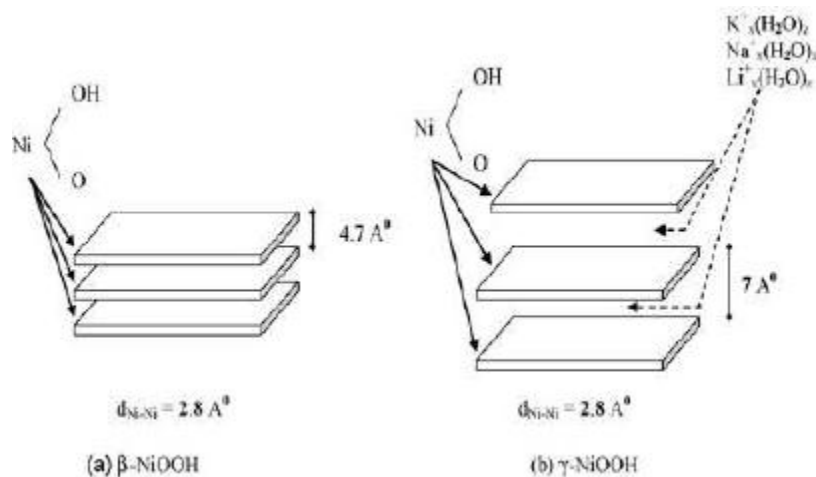
γ -NiOOH

Tato fáze se u akumulátoru vyskytuje při nabitém stavu. K jejímu vzniku dochází při přebíjení beta fáze oxo-hydroxidu niklitého nebo nabíjením alfa fáze, kdy nikl přechází až na čtvrté mocenství. Pro tuto fázi je typická velká mezirovinná vzdálenost, která je způsobena množstvím přijatých kationů a anionů do mřížky při přípravě a také molekulami vody. Během nabíjení dochází ke zvětšování mezirovinného prostoru, které je způsobeno další oxydací. [4]

Neblahou vlastností této fáze je, že u ní dochází k přednostnímu vybíjení a tedy její výskyt může způsobit nehomogenní vybíjení elektrody, protože již vybitá hmota má horší vodivost a jakoby izoluje ještě nabitá zrna aktivního materiálu.

Také zde teoreticky dochází k přechodu částic atomů niklu až na čtvrté mocenství NiO_2 a k pronikání molekul vody, OH^- anionů a kationů z elektrolytu K^+ do mezirovinných prostor pro kompenzaci elektroneutality.

V γ -NiOOH se mísí nikl ve třetím a čtvrtém mocenství, kde průměrný oxidační stav je udáván jako +3.67. Řada autorů neuznává čtvrté mocenství niklu. Ti co jej uznávají, uvádí γ fázi NiOOH jako směs Ni^{2+} a Ni^{4+} . [4]



Obr. 4 Mikrostruktura oxo-hydroxidu niklitého NiOOH převzato z [4]

5 Srovnání akumulátorů

5.1 Rozdělení elektrických akumulátorů

a) Alkalické akumulátory

- Hermetické: nikl-kadmiové, nikl-metalhydridové, lithiové (Li-Ion, Li-Pol, Li-FePO₃), nabíjecí alkalika, nikl-zinek
- Otevřené: nikl-kadmiové (startovací, záložní, trakční), nikl-zinek, nikl-železo, stříbro-zinek

b) Kyselé akumulátory

- Otevřené: startovací, staniční, trakční
- Ventilem řízené: gelové, se skelnými vlákny [3]

5.2 Rozdělení hermetických akumulátorů

a) podle tvaru

- válcové
- prizmatické
- knoflíkové (diskové)

b) podle elektrochemického systému

- niklkadmiové (NiCd)
- niklmetalhydridové (NiMH)
- lithium iontové (LiON)
- niklzinkové akumulátory (NiZn)
- lithiové akumulátory (Li-aku)

c) podle technologie výroby elektrod

- NiCd a NiMH
 - s lisovanými elektrodami
 - s plastem pojenými elektrodami
 - se sintrovanými elektrodami vyrobenými za použití niklového prachu
 - se sintrovanými elektrodami vyrobenými za použití niklové pěny
 - se sintrovanými elektrodami vyrobenými za použití niklových vláken

- Li-aku
 - akumulátory s interkalovanou elektrodou
 - lithium-kov
 - lithium-slitina

d) podle použití

- pro všeobecné použití
- se zvýšenou kapacitou
- pro rychlé nabíjení
- pro extrémně rychlé nabíjení a vybíjení
- pro trvalé dobíjení a do zvýšených teplot
- akumulátory s vysokou spolehlivostí
- pro komerční účely [3]

Aplikace NiCd akumulátorů

Jsou využitelné v širokém spektru aplikací, díky své vysoké spolehlivosti najdou své uplatnění v letectví a ve vojenské a kosmické technice. Díky své schopnosti odběru vysokých proudů a odolnosti vůči vibracím, nachází své uplatnění v napájení profesionálního akumulátorového nářadí. Své uplatnění si také najdou ve zdravotní technice a to díky své životnosti. Jelikož mají široký rozsah pracovních teplot a schopnost rychlého nabíjení jsou také dobře použitelné v mobilních zařízeních.[3]

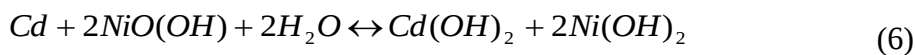
5.3 Specifikace

NiCd akumulátory

Složeny ze tří vrstev. Kladnou elektrodu tvoří hydroxid niklu a zápornou kadmium. Třetí vrstvou je separátor, jenž obsahuje elektrolyt, kterým je hydroxid draselný.

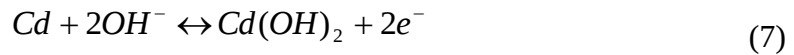
Elektrochemická reakce:

Rovnice vybíjení

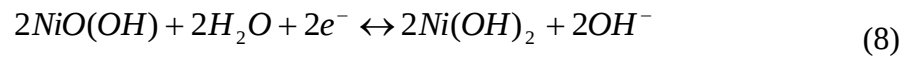


Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů

na záporné elektrodě



na kladné elektrodě



Výhody:

- vysoká proudová zatížitelnost
- velký rozsah pracovních teplot od -40°C do 70°C
- je možné jej nabíjet 5x rychleji oproti jiným typům akumulátorů
- vysoká spolehlivost
- dobré mechanické vlastnosti

Nevýhody:

- obsah kadmia, které je škodlivé pro životní prostředí
- u konce vybíjení, dochází k náhlému poklesu napětí
- paměťový efekt

Všechny typy hermetických akumulátorů je možné nabíjet normálním proudem. [3]

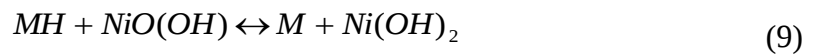
NiMH akumulátory

U NiMH akumulátorů má kladná elektroda shodnou konstrukci i složení aktivní hmoty jako u NiCd akumulátorů. Rozdíl je v záporné elektrodě, která je tvořena elektrochemicky aktivní látkou, kterou tvoří slitina kovu. Tato aktivní látka je schopna během nabíjení a vybíjení vázat a uvolňovat vodík.

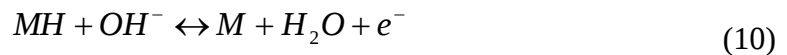
Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů

Elektrochemická reakce:

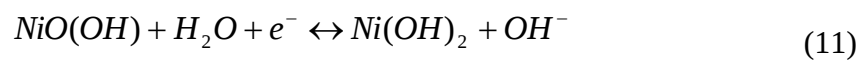
Rovnice vybíjení



na záporné elektrodě



na kladné elektrodě



Výhody:

- získání větší kapacity při zachování rozměrů akumulátoru, než u NiCd
- šetrnější k životnímu prostředí než NiCd akumulátory
- bez paměťového efektu
- malý vnitřní odpor ve srovnání s Li-aku

Nevýhody:

- menší rozsah pracovních teplot
- horší mechanické vlastnosti
- nejsou vhodné pro velmi rychlé nabíjení
- větší samovybíjení ve srovnání s NiCd a Li-Ion bateriemi
- větší hmotnost než NiCd a Li-Ion [3]

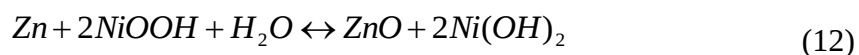
Ni-Zn akumulátory

U nás nejsou příliš rozšířeny, ale na evropském trhu je možné se s nimi setkat. Tento systém má nejvyšší vybíjecí napětí ze všech alkalických akumulátorů a to teoreticky 1,74V.

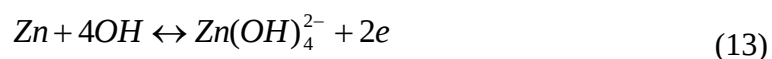
Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů

Elektrochemická reakce:

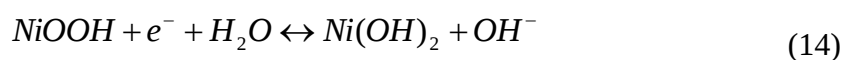
Rovnice vybíjení



na záporné elektrodě



na kladné elektrodě



Výhody:

- nízká cena
- šetrnost k životnímu prostředí

Nevýhody:

- problémy s dendrity, které narůstají na elektrodě a vedou ke zkratování systému
- dochází k objemovým změnám během procesu cyklování (vznik hruškovitého tvaru)
- rozklad vody, způsobený vysokým napětím na svorkách
- menší rozsah teplot [3]

Li-Ion akumulátory

Li-Ion akumulátorů jsou dobře použitelné u přenosných elektrických spotřebičů, díky svému poměru mezi objemem a množstvím energie, kterou jsou schopny uchovat.

Elektrochemická reakce:

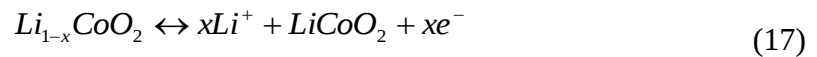


Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů

na záporné elektrodě



na kladné elektrodě



U Lithiových akumulátorů jsou jako aktivní hmoty používány materiály $LiCoO_2$, $Li_xMn_2O_4$, $LiNiO_2$ a LiV_2O_5 . Jako elektrolyt je používán $LiPF_6$ rozpuštěný v nepolárním rozpouštědle.

Tyto typy akumulátorů jsou stále ve vývoji a neustále dochází ke zlepšování jejich parametrů.

Výhody:

- vysoké napětí
- značná využitelná energie
- nízká hmotnost
- dlouhá životnost
- nízké samovybíjení
- bez paměťových efektů
- šetrné k životnímu prostředí

Nevýhody:

- maximální vybíjecí proud do 2 It u NiCd až 20 It
- při vybíjení dochází k poklesu napětí
- značná doba nabíjení
- velký vnitřní odpor

- náchylnost na přebíjení
- vysoká cena
- menší rozsah pracovních teplot [3]

Ekologie

Baterie a akumulátory jsou ekologicky závadné. Jejich závadnost spočívá v obsahu toxických látek, jako jsou hydroxid draselný, olovo, nikl, rtuť, zinek, kadmium a také roztoky kyselin a jejich solí. Tyto látky mají prokazatelný negativní vliv na lidské zdraví. Po nějakém čase se uvolňují a znečišťují půdu a také spodní a povrchové vody.

V České republice se vyprodukuje 329 tun netříděných baterií. Podle novely zákona o odpadech je nutný zpětný odběr, kde k tomuto účelu slouží sběrné boxy ve sběrných dvorech, prodejnách elektrotechniky a všude tam kde se baterie prodávají.

Všechny odevzdané baterie jsou tříděny podle elektrochemických typů, následně se v recyklačních zařízeních tepelně a hydrometalurgicky recyklují. Z baterií jsou získávány zejména kovy např. olovo, nikl, zinek, mangan, kadmium, kobalt a další.

NiCd akumulátory jsou díky obsahu kadmia značně závadné pro životní prostředí. NiMH akumulátory kadmium neobsahují a proto jsou méně škodlivé životnímu prostředí. [1]

Aplikace, užití

Akumulátory jsou využívány v širokém spektru aplikací, například v mnoha složitějších strojích jako pomocný zdroj energie. Olověné akumulátory jsou využívány, jako zdroj elektrické energie startérů, také jsou využívány k pohonu mnoha dopravních prostředků. Do budoucna se počítá s jejich využitím v elektromobilech. V dnešní době jsou v hojném počtu využívány k pohonu například golfových či nádražních a skladových vozíků.

Významné využití mají akumulátory také ve spotřební elektronice. Využívají se v mobilních telefonech, notebookech.

Velký význam mají akumulátory také jako záložní zdroj elektrické energie při výpadku dodávky elektrické energie. Využití také nalézají jako součást nepřerušitelného zdroje energie, jako součást nouzových světel a také u tramvají, kde zajišťují nouzový pojezd.

Rizika

Rizikem mohou být NiCd akumulátory, které obsahují škodlivé látky například kadmium, které je nebezpečné pro životní prostředí. Proto jsou tyto akumulátory nahrazeny jinými, jako jsou NiMH a Li-Ion atd. Jinak nebezpečí jako samovznícení a výbuch akumulátoru, při dobře provedené konstrukci článku, nehrozí. [1]

Aktuálně řešené klíčové problémy u akumulátorů

Klíčové problémy, které jsou v dnešní době řešeny v oblasti akumulátorů, kdy roste spotřeba energie přenosných přístrojů, jsou jak v co nejmenším akumulátoru, co do objemu, uchovat co největší množství energie.

Při růstu kapacity akumulátorů, je také důležité myslet na to, jak co nejvíce zkrátit dobu nabíjení.

Dalším problémem je, jak co nejvíce omezit obsah škodlivých látek v akumulátorech a nahradit je jinými látkami, šetrnějšími k životnímu prostředí.

Důležitá je také péče o akumulátor, špatná technika nabíjení. Příliš časté dobíjení a neprováděná údržba mohou snížit jeho kapacitu až o 50%. U akumulátorů typu NiCd a NiMH je oblast usazenin tvořena krystalickými nánosy na elektrodách, což se v provozu může projevit jako „paměťový efekt“ u NiCd nebo efekt „líné baterie“ v NiMH. Není to příliš známo, ale usazeninovou zónu mají i lithiové akumulátory. Tato vrstva začne růst v důsledku koroze lithiové elektrody už po roce a postupně způsobí dramatickou ztrátu kapacity až o 50%.

Jedním z řešených problémů je také vnitřní odpor akumulátoru. Čím je vnitřní odpor akumulátoru menší, tím déle akumulátor dodává do systému plný výkon. Také to může napomoci k udržení napětí i v případě, že dané zařízení odebírá velké množství proudu. [1]

Životnost akumulátorů

Životnost většiny elektrochemických akumulátorů se pohybuje řádově ve stovkách nabíjecích/vybíjecích cyklů.

NiMH akumulátory 500 – 1000 cyklů. Po tuto dobu postupně klesá kapacita akumulátoru, z důvodu chemické koroze elektrod akumulátoru. Životnost je také z velké části ovlivněna způsobem vybíjení a nabíjení. Další vliv na životnost má také provozní teplota. Při poklesu teploty se akumulátor rychleji vybíjí.

Li-ION akumulátory mají životnost přes 1500 cyklů. Během těchto cyklů kapacita akumulátoru klesá až na 20%.

NiCd akumulátory mají při běžném používání životnost kolem 1000 cyklů. [1] [3]

6 Impedanční spektroskopie

6.1 Popis metody

Elektrochemická zkouška založená na odezvě elektrody při vložení napěťového nebo proudového signálu o malé amplitudě při různých frekvencích. Slouží k určení vodivosti různých materiálů ve střídavém elektrickém poli. [7]

6.2 Využití

Impedanční spektroskopii lze využít v situaci, kdy není možné použít konvenční metody pro měření vodivosti ve stejnosměrném poli. Lze ji využít v situaci, kdy dochází k polarizačním efektům na rozhraní vzorek elektroda nebo při polarizačních efektech na mezi zrnů uvnitř vzorku. [7]

Impedance Z , která je funkcí frekvence f se skládá ze dvou částí a to reálné a imaginární.

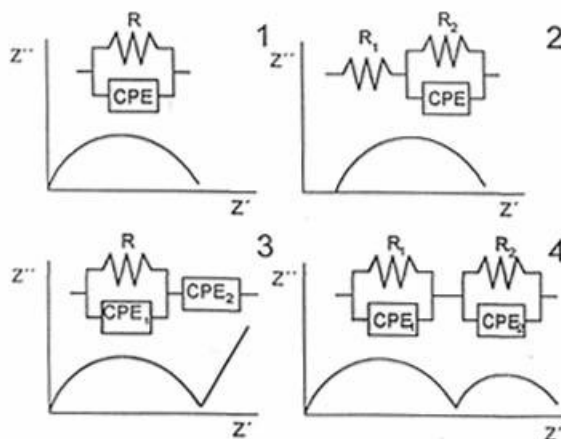
$$Z = Z' + jZ'' \quad (18)$$

Lze ji také vyjádřit v polárních souřadnicích jako modul impedance $|Z|$ a fázový úhel ϕ . [7]

$$Z = |Z| \exp(j\phi) = |Z| \cos \phi + j|Z| \sin \phi \quad (19)$$

6.3 Výklad grafů

U složitějších systémů, může být impedance popsána obvodovými prvky, kterými jsou odpor, kondenzátor a Grafická závislost se nazývá Nyquistův diagram, což je závislost imaginární části impedance na reálné části při proměnné frekvenci. [7]



Obr. 5 Ekvivalentní obvody a k nim patřičné impedanční křivky převzato z [7]

6.4 Náhradní obvody

Potřebná data lze získat také metodou, kdy systém nahradíme ekvivalentním impedančním obvodem, který se bude skládat z ideálního odporu, kondenzátoru a jiným obvodových prvků. Tyto dvě části mají každá svoji funkci a to, že odpor má přímou souvislost s vodivostí vzorku a kondenzátor s procesy polarizace. [7]

Ideální obvod se skládá z paralelně zapojeného odporu R s kondenzátorem o kapacitě C , který je v diagramu představován půlkruhem, který leží na ose x . Celkovou impedanci lze vypočítat pomocí vztahu [7]

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (20)$$

V reálném obvodu, jež má fyzikální vlastnosti rozloženy difúzně, se nachází střed oblouku Niquistova diagramu pod osou x .

V ekvivalentním obvodu je kapacitance nahrazena prvkem konstantní fáze CPE. Impedance CPE je závislá na úhlové frekvenci, která vychází ze vztahu [7]

$$Z_{CPE} = \frac{R}{(j\omega\tau_R)^\psi} \quad (21)$$

kde τ představuje střední relaxační čas a $\psi = 1 - \alpha$, kde α je míra distribuce relaxačních časů τ .

Celková impedance obvodu je dána vztahem [7]

$$Z = \frac{R}{1 + (j\omega\tau_R)^n} \quad (22)$$

7 Metody testování (měření) NiCd akumulátorů

Zkoušky zaměřené na testování akumulátorů bývají problematické, jelikož jsou téměř vždy destruktivní. Jedinou objektivní metodou, která je podrobně popsána v ČSN 364110 a ČSN Č364111, je metoda, při které je článek vybit přes známý odpor za určitý čas. Tento způsob je nepoužitelný pro orientační měření běžným uživatelem. Další testovací metodou může být svitem žárovkové zkoušečky, ale tato metoda odhalí pouze vadné články, ne však s částečnou ztrátou kapacity. Metody testování a rozsah zkoušek NiCd akumulátorů jsou stanoveny normou ČSN EN 61951-1 ed.2. [2]

7.1 Měření napětí naprázdno

Metoda měření napětí naprázdno spočívá v měření nezatíženého akumulátoru voltmetrem s velkým vnitřním odporem a příslušnou přesností.

7.2 Měření vnitřního odporu akumulátoru

Tento typ měření se provádí pomocí voltmetru s velkým vnitřním odporem, kterým je nejprve změřeno napětí naprázdno. Poté se připojí na akumulátor odporová zátěž a provedeme měření svorkového napětí. Odpor zátěže volíme tak, aby snesl proudové zatížení 1/10 kapacity akumulátoru. Vnitřní odpor je poté vypočten z příslušných rovnic.[9]

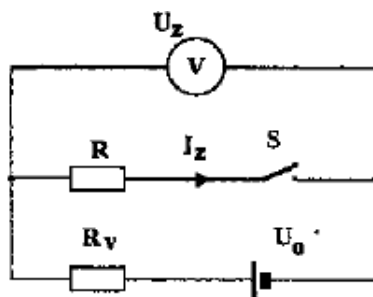
Srovnáním rovnic

$$I_z = \frac{U_z}{R_z} \quad \text{a} \quad I_z = \frac{U_0 - U_z}{R_v} \quad (23)$$

vznikne výsledný vztah pro výpočet vnitřního odporu

$$I_z = \frac{R_z(U_0 - U_z)}{U_z} \quad (24)$$

Vnitřní odpor akumulátoru není vždy konstantní, a proto nás hlavně zajímá jeho změna při vybíjení. [9]



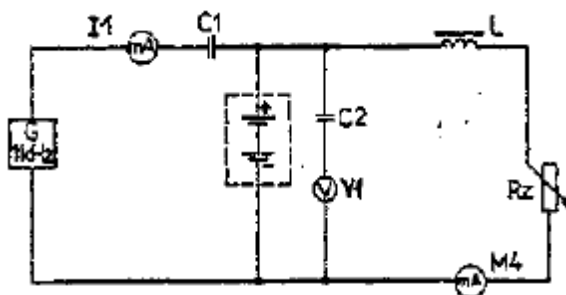
Obr. 6 Schéma zapojení pro měření vnitřního odporu akumulátoru převzato z [9]

Pomocí této metody nelze určit opotřebení ani stáří akumulátoru. [9]

7.3 Měření impedance akumulátoru

Jedním z důležitých typů měření akumulátorů je měření jejich impedance. Impedance akumulátoru může ovlivňovat vlastnosti napájeného obvodu, aniž by došlo ke snížení svorkového napětí. Jelikož se impedance u akumulátorů mění během vybíjení, je třeba ji snímat v několika bodech během tohoto procesu.

Měření impedance se provádí pomocí zapojení obr. 7.



Obr. 7 Schéma zapojení pro měření impedance akumulátorů převzato z [9]

Měření se provádí připojením zdroje střídavého proudu k akumulátoru o kmitočtu 1kHz a střídavým voltmetrem je snímána velikost napětí. Stejnoseměrný proud je odebíráán přes oddělovací tlumivku, aby se v měření neprojevila impedance zátěže. Aby bylo

měření co nejpřesnější, musí mít střídavý voltmetr co největší vnitřní odpor a měřicí kondenzátor musí mít pro měřicí kmitočet zanedbatelnou impedanci.

Impedanci Z spočítáme pomocí vzorce

$$Z = \frac{U}{I} \quad (25)$$

kde U , je hodnota na voltmetru a I je hodnota střídavého miliampérmetru.

7.4 Měření kapacity akumulátorů

Měření kapacity akumulátoru je prováděno vybíjením akumulátoru přesně stanoveným proudem nebo určeným zatěžovacím odporem a během toho je zaznamenáváno svorkové napětí. Během vybíjení zaznamenáváme svorkové napětí a čas do doby, než svorkové napětí dosáhne hodnoty určené výrobcem jako vybitý stav. Kapacita je určuje v ampér hodinách.

Kapacitu akumulátoru určíme vtažením

$$Q = \frac{U \cdot t}{R} \quad (26)$$

kde U je průměrné svorkové napětí během měření, t je čas vybíjení a R je zatěžovací odpor.

Počet nabíjecích a vybíjecích cyklů určuje životnost akumulátoru. Kapacita akumulátoru je jedním nejdůležitějších parametrů akumulátorů a závisí především na typu akumulátoru a na způsobu vybíjení a nabíjení, ale také na stupni opotřebení, teplotě a hustotě elektrolytu.

8 Experimentální část

8.1 Příprava měření

V první části byly připravovány záporné elektrody z komerční hmoty Kans GN od firmy Bochemie, jednalo se o hmotu se sníženým obsahem železa. Tato hmota byla umístěna do předem připravených niklových sítěk, které byly nastříhány a předpřipraveny do tvaru jakési kapsy. Dále se tato kapsa uzavřela a bylo provedeno lisování přesně definovaným tlakem 25 kN na stolním hydraulickém lisu. Tímto byly vytvořeny mincové kapsové elektrody o hmotnosti 2,5 g, průměru 29 mm Obr. 8.



Obr. 8 Mincové elektrody

Podobným způsobem byla připravena kladná elektroda, která obsahovala 75% hydroxidu nikelnatého, 5% směsi průmyslově vyráběných aditiv zlepšujících vodivost a cyklovatelnost hmoty, lithia, niklu a 20% komerčně dostupného grafitového materiálu. Aditiva slouží k vytvoření trvalé vodivé vrstvy a stabilitě materiálu při procesu cyklování. Složky obsažené v elektrodové směsi, byly 24 hodin homogenizovány na rotačních válcích Obr. 9.



Obr. 9 Rotační válce

Poté následovalo opět balení této hmoty do předem připravených niklových sítěk a tyto byly vytlisovány do tvaru mincové kapsové elektrody o velikosti 29 mm, tloušťce 3 mm a hmotnost vložené homogenní hmoty byla 2 g. Přesné parametry kladných elektrod jsou uvedeny v tabulce.

	m (g)	C (mA.h)	C (mA.h/g)
vzorek 1	2,022	305,853	151,263
vzorek 2	2,020	300,868	148,945
vzorek 3	2,021	316,977	156,842
vzorek 4	2,020	322,207	159,508

Tab. 1 Parametry elektrodových vzorků

Elektrodový systém

Elektrodový systém se skládal ze tří mincových kapsových elektrod. Kladná elektroda byla vložena mezi dvě záporné elektrody, kde jejich hmotnostní poměr byl 1:2,5. K oddělení kladné elektrody od záporných elektrod byl použit polypropylenový separátor GAZ. Tento materiál byl zvolen, z důvodu své výborné chemické odolnosti vůči KOH.

Sestavený článek byl vložen do speciální měřicí cely z polytetrafluorethylenu (PTFE). Tento typ cely umožňuje tříelektrodové měření v omezeném množství elektrolytu, 6 ml KOH, kde referenční elektroda je Zn/ZnO.

Formování elektrod

Formování elektrod je proces, při kterém dochází k nevratným chemickým procesům. V elektrodě, dochází k aktivaci všech složek a tyto složky začnou mezi sebou chemicky reagovat. Elektrody byly formovány v roztoku 6 molárního hydroxidu draselného.

Formování bylo rozděleno do pěti cyklů (nabití-vybití), kde 2-3 a 4-5 cyklus byly dvakrát opakovány Obr. 10.

V prvním cyklu byl článek nabíjen nabíjecím proudem 0.2C po dobu 15 h. Jelikož články mají kapacitu v průměru kolem 312 mA.h, došlo během procesu k přebíjení článků o 375%. Při vybíjení byla zvolena hodnota vybíjecí proudu, stejně jako u nabíjení a to 0.2C po dobu 3,4 h, dokud napětí nedosáhlo hodnoty 1,4 V vs. Zn/ZnO.

Ve druhém a třetím cyklu byl zvolen nabíjecí proud 0.5C po dobu 3 h. V tomto případě došlo k přebíjení článků o 200%. Dále byly články vybíjeny vybíjecím proudem 0.5C, které probíhalo po dobu 1,2 h, dokud napětí nedosáhlo hodnoty 1,4 V vs. Zn/ZnO.

Ve čtvrtém a pátém cyklu byly články nabíjeny nabíjecím proudem 0.2C po dobu 6 h a následně vybíjeny vybíjecím proudem 0.2C po dobu 4,6 h, dokud napětí nedosáhlo hodnoty 1,4 V vs. Zn/ZnO. Zde byl článek přebíjen o 150%.

Formování elektrod probíhalo v pěti cyklech, kde 2. a 3. cyklus a 4. a 5. Měli stejný nabíjecí a vybíjecí proud Tab. 2.

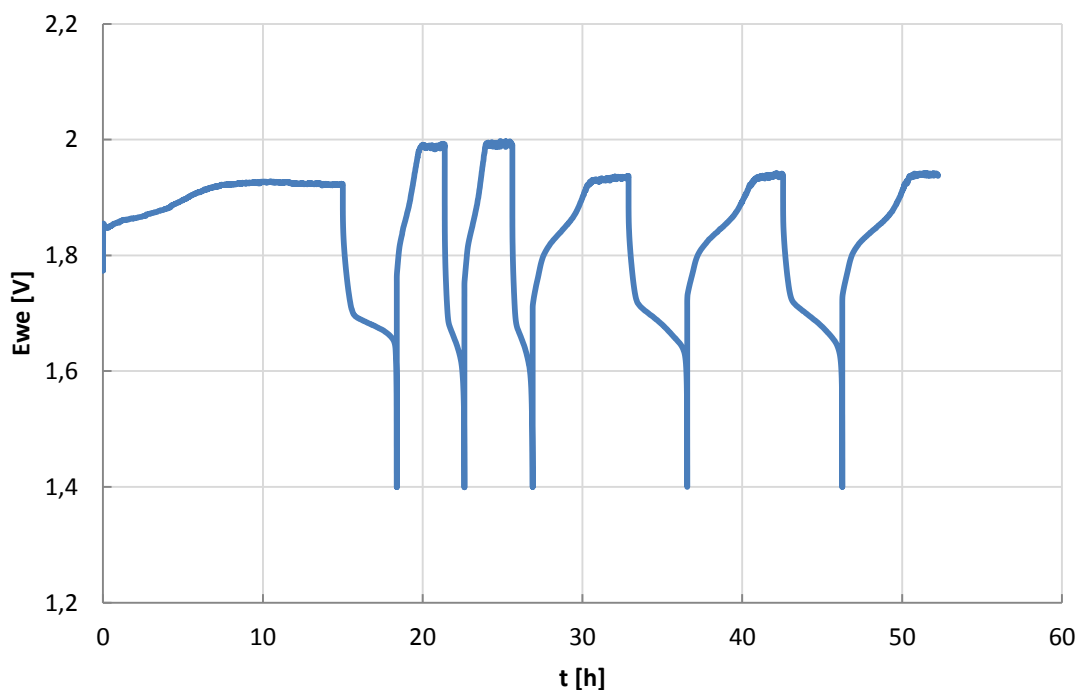
	nabíjení		přebíjení	vybíjení	
	Is	t (h)		Is	t (h)
1 cyklus	0.2C ¹	15	375%	0,2C	3,4
2-3 cyklus	0.5C	3	200%	0,5C	1,2
4-5 cyklus	0.2C	6	150%	0,2C	4,6

Tab. 2 Zobrazení 5 formovacích cyklů

¹ Vztaženo k teoretické kapacitě.

U druhého a třetího cyklu bylo dosaženo napětí na článku téměř 2 V, což je vyšší hodnota než u zbývajících dvou cyklů. Tyto rozdíly jsou způsobeny vyšším proudem, který se v této fázi již spotřebovává pouze k vývinu kyslíku na již plně nabité elektrodě.

Grafické znázornění všech formovacích cyklů je uvedeno na Obr. 10.



Obr. 10 Grafické zobrazení všech pěti cyklů při procesu formování elektrod vzorek č. 1

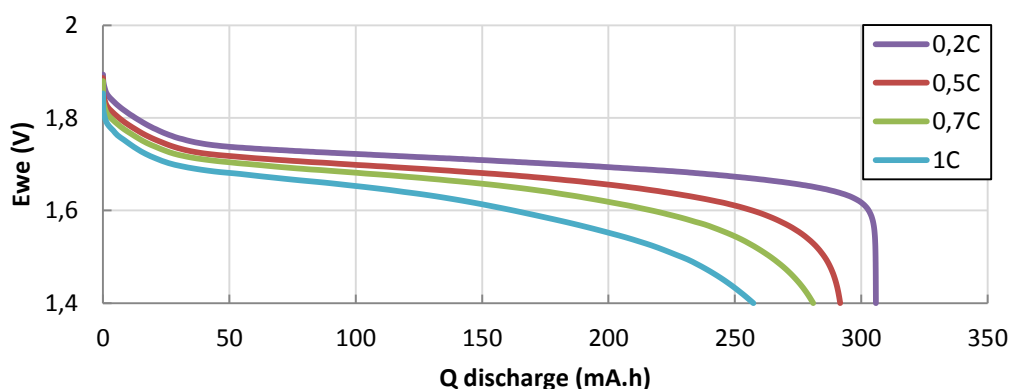
Na Obr. 10, lze vidět galvanickou charakteristiku vzorku č. 1 druhý a třetí cyklus byl zde dvakrát opakován. Naměřená charakteristika ukazuje na vyšší napětí akumulátoru, kdy se toto napětí zastaví na hodnotě, v případě cyklů 2 - 3 kolem 2 V a v cyklech 4 - 5 to bylo kolem 1,9 V. Velikost napětí, se odvíjí od velikosti proudu, který se už při plném nabití článku spotřebovává pouze na vývin plynů.

Formování mělo u všech třech vzorků přibližně shodnou charakteristiku, vždy bylo napětí ve druhém až třetím cyklu vyšší než v těch ostatních.

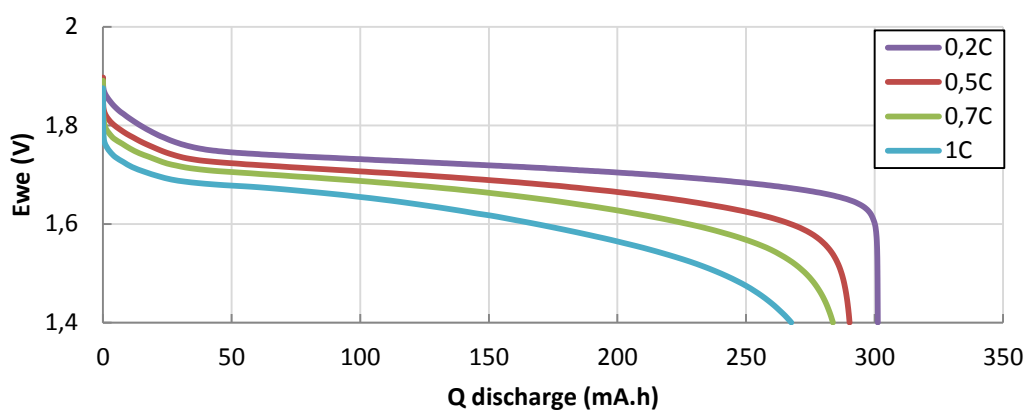
8.2 Měření impedančních změn před stárnutím

Galvanostatické cyklování

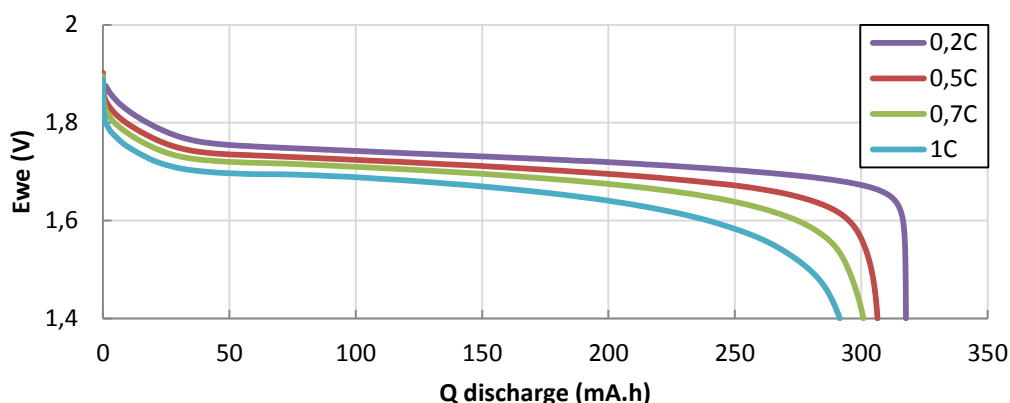
Proces cyklování, nabití - vybití, byl prováděn z důvodu zjištění kapacity akumulátoru. Podrobnému cyklování byly podrobeny všechny vzorky. Tyto křivky udávají napětí na akumulátoru při vybíjení konstantním proudem. Vybíjecí proudy byly nastaveny na velikosti 0.2C, 0.5C, 0.7C a 1C. Vybíjení bylo prováděno do hodnoty 1,4V. Vybíjecí křivky jsou uvedeny na Obr. 11-14 pro všechny čtyři vzorky.



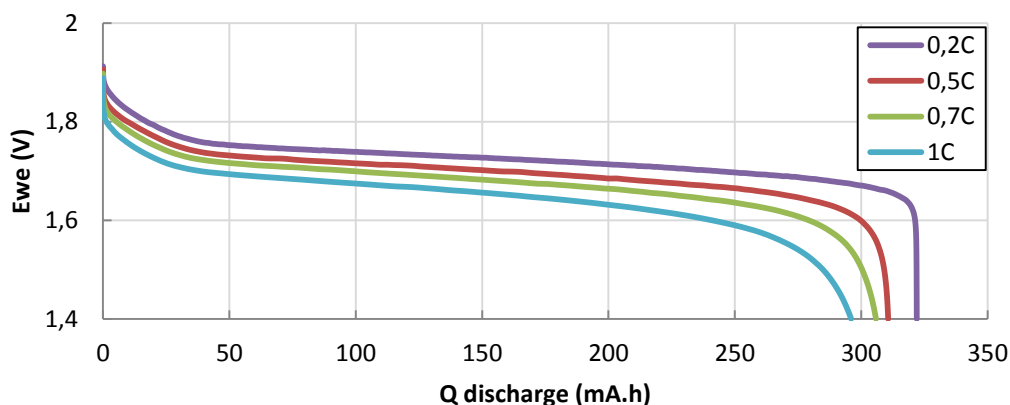
Obr. 11 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 1



Obr. 12 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 2



Obr. 13 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 3



Obr. 14 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 4

Vybíjecí křivky lze rozdělit do více oblastí. V první fázi, do 20% kapacity je možné vidět počáteční pokles napětí článku, který je nutný pro rozběh elektrochemických reakcí v takové míře, aby byla zajištěna příslušná proudová odezva.

Od 20 do 80% kapacity článku se nachází důležitá oblast, kde se napětí na článku pohybuje kolem 1,7V versus Zn/ZnO, u vyššího vybíjecího proudu je napětí o něco málo nižší. Je vidět, že všechny články mají charakteristiku v této oblasti téměř vodorovnou, což vypovídá o homogením vybíjení elektrody v celém jejím objemu. Z této oblasti lze zjistit tvrdost jednotlivých článků, v ideálním případě by měla být charakteristika téměř rovná.

Od 80% odevzdaného náboje začíná napětí na článku výrazněji klesat, jelikož dochází k značnému nárůstu vnitřního odporu článku. Čím menší vybíjecí proud zvolíme,

tím více je ohyb charakteristiky ostřejší a také zde využijeme větší množství kapacity. Poslední úsek charakteristiky je při volbě nižšího vybíjecího proudu, téměř svislý.

V případě vybíjecího proudu 1C dochází k výraznému poklesu napětí akumulátoru už v 60% pro vzorky č. 1 a 2, kdežto u vzorků č. 3 a 4 k tomuto dochází o dost později při stejné hodnotě vybíjecího proudu, což je způsobeno růstem vnitřního odporu.

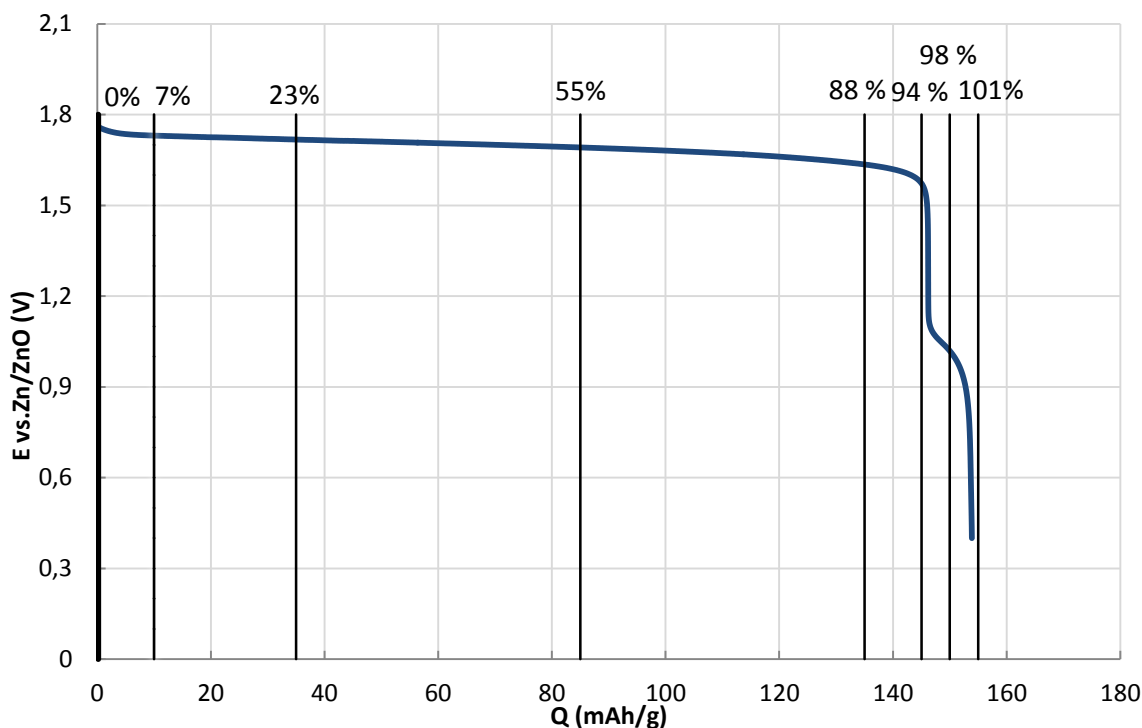
U vzorků č. 3 a 4 lze dobře pozorovat, že uhlíková aditiva obsažená v těchto vzorcích výrazně potlačují nárůst vnitřního odporu a tím u nich dochází k homogennějšímu vybíjení. Díky tomu vzorky č. 3 a 4 odevzdaly při vybíjení více náboje, než vzorky č. 1 a 2. Rozdíl mezi odevzdanými náboji byl až 7%.

Přivedením vyšších vybíjecích proudů, a jejich porovnáním lze lépe usuzovat, jaké vlastnosti bude daný akumulátor mít při skutečném provozu.

Měření impedančních charakteristik

Měření probíhalo na přístroji BioLogic a všechna data byla zaznamenávána v programem Ec-Lab. Tato měření byla provedena u všech čtyř vzorků současně. Vzorky byly proměřovány ve dvou fázích, ve stavu hned po sestavení a naformování. V další části byly proměřovány po 10 dnech, kdy byly vloženy do klimatizační komory a vystaveny působení teploty 50°C.

U všech vzorků byla naměřena vybíjecí charakteristika, při velikosti vybíjecího proudu 0,2C. Vybíjení probíhalo do napětí 0,4V proti Zn/ZnO Obr.13. Aby byla zachována reprodukovatelnost výsledků, měření probíhala vždy za stejných podmínek nabití.



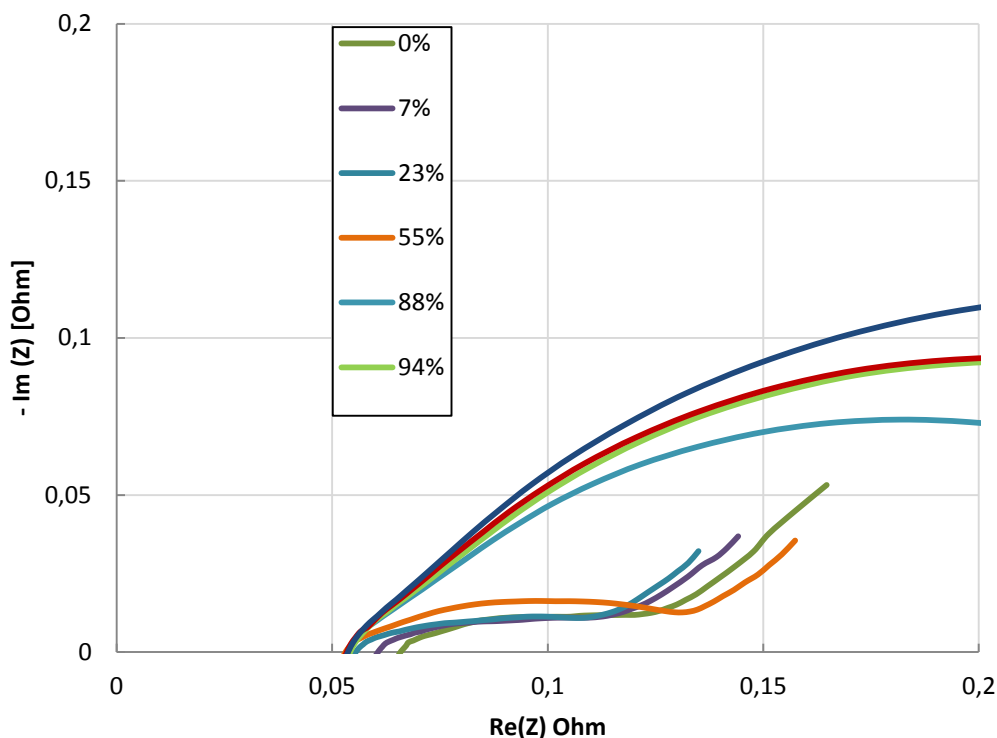
Obr. 15 Příklad vybíjecí charakteristiky vzorek č. 1

V naměřené vybíjecí charakteristice jsou zřetelně rozeznatelná dvě plata. Tato plata jsou způsobena rozdílnými faktory. První plato je způsobeno čistě chemickými ději v akumulátoru a to díky přeměně oxo-hydroxidu niklitého NiOOH na hydroxid nikelnatý Ni(OH)_2 . Druhé plato souvisí s izolační vrstvou na rozhraní vnější a vnitřní vrstvy u větších zrn aktivní hmoty. Vnější vrstva (obal) zrn, se chová nejen jako elektricky izolační vrstva, ale také brání pronikání iontů do vnitřní struktury zrn.

V průběhu vybíjení kladné elektrody, byla prováděna impedanční spektroskopie v různém stavu vybití. Svislé čáry v Obr. 15 ukazují, v jakém procentuálním stavu vybití, se akumulátor nacházel při impedančním měření.

Při vysokých frekvencích aktivní hmota není schopna reagovat na rychlé změny přiloženého potenciálu. To znamená, že impedance je tvořena pouze odporem přívodů a odporem elektrolytu mezi pracovní a referenční elektrodou.

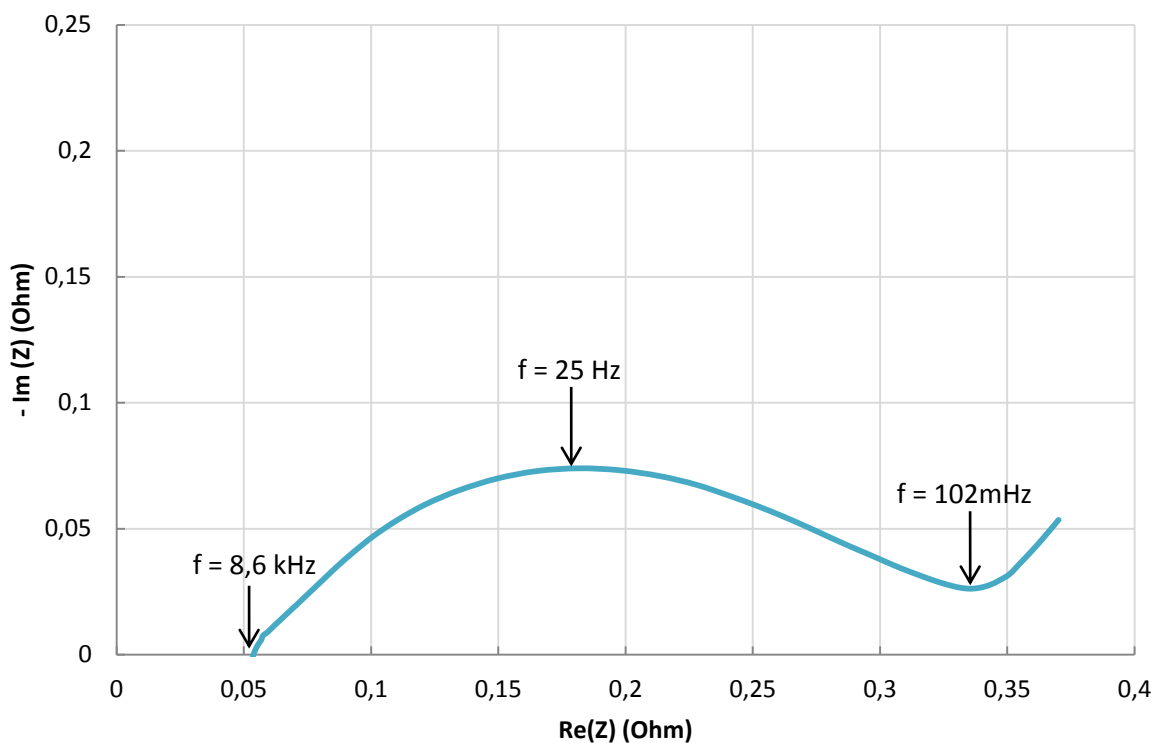
Příklad impedance tvořené pouze odporem přívodů a elektrolytu je uveden na Obr. 16, kde se toto projevuje v posunutí počátku po reálné ose.



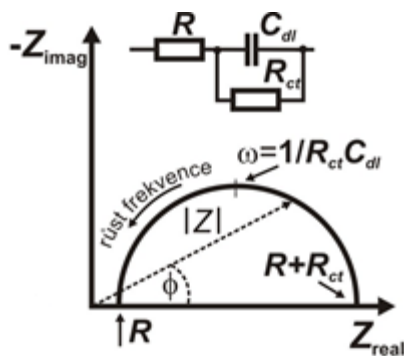
Obr. 16 Detail projevu impedance tvořené pouze odporem přívodů a elektrolytu vzorek č.1

Snížováním měřicí frekvence, dochází k reakci aktivní hmoty, která se projeví v charakteristice vytvořením půlkruhu v Nyquistově zobrazení. V této části charakteristiky, se projevuje Faradaická kapacita C_f , která souvisí s polarizačními ději na elektrodě, plochou na které chemická reakce probíhá a také odpor, který je chemické reakci kladen. Čím menší bude vnitřní odpor elektrody, tím lépe bude chemická reakce na elektrodě probíhat.

Impedanční charakteristiku Obr. 17, si můžeme představit pomocí náhradního schématu ideální elektrodové reakce bez difuzních jevů.



Obr. 17 Nyquistovo zobrazení impedančního spektra v 88% vybití kladné elektrody vzorek č.1



Obr. 18 Náhradní schéma ideální elektrodové reakce bez difúzních jevů převzato z [6]

Při snižování frekvence má aktivní hmota dostatek času reagovat a začíná se uplatňovat její reakce. Charakteristickým znakem toho je půlkruh Obr. 17 v Nyquistově diagramu. Jedná-li se o ideální stav, může být tento půlkruh simulován obvodem, který je složen z paralelní kombinace kondenzátoru C_{dl} a odporu R_{ct} , jak je možné vidět na Obr. 18.

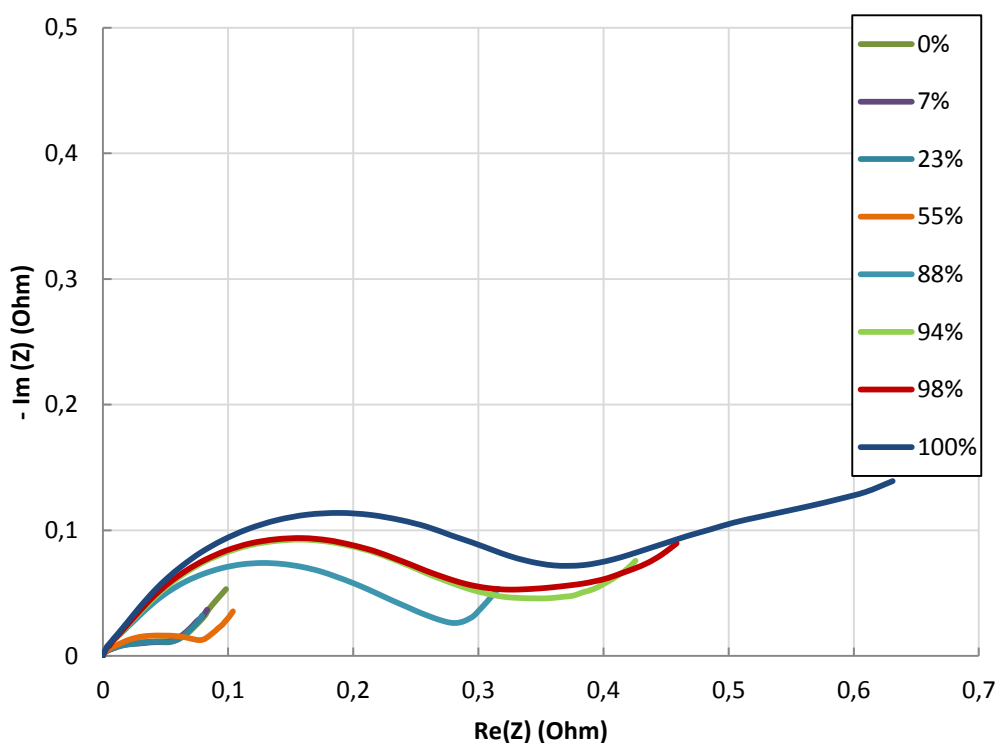
Po simulaci náhradního obvodu, můžeme z hodnoty kondenzátoru usuzovat na Faradaickou kapacitu, která je velkou měrou závislá na ploše na které reakce probíhá. Od-

por R je nazýván jako odpor přenosu náboje, jedná se o odpor kladený probíhající chemické reakci. Je zde přímá úměra, čím větší odpor přenosu náboje bude, tím obtížněji bude reakce na elektrodě probíhat.

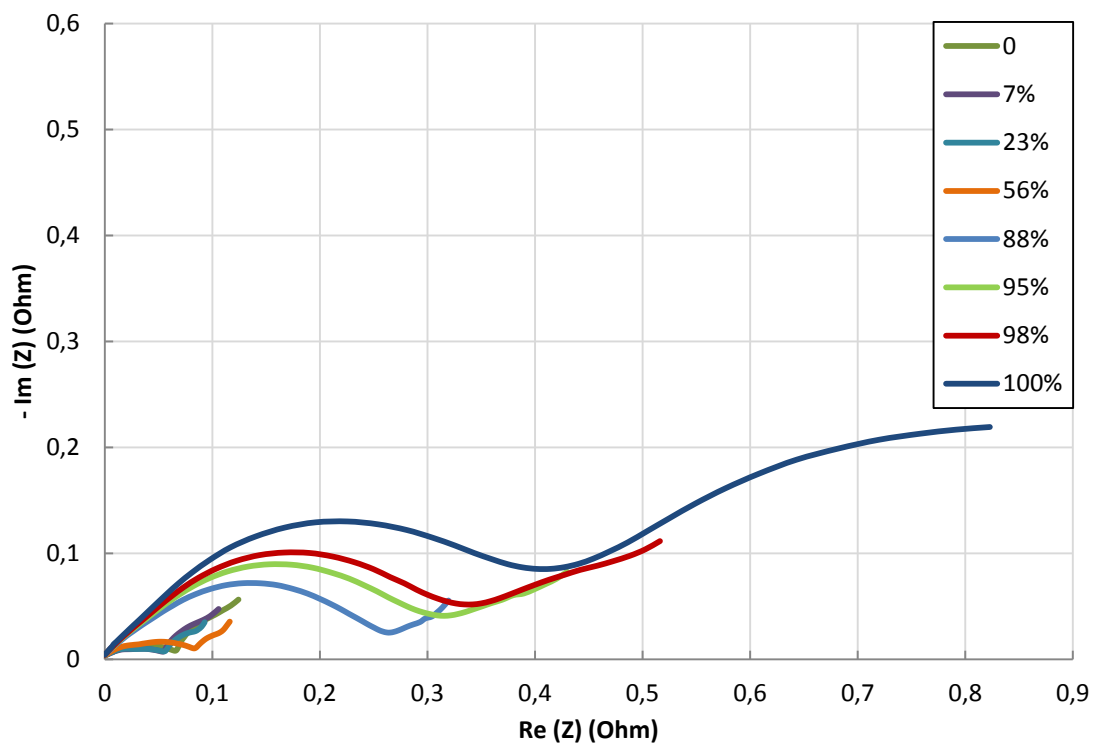
Impedanční měření probíhala od frekvencí desítek tisíců hertz až po frekvence v řádech setin hertz.

Poslední část charakteristiky, je způsobena difuzními procesy, pórovitostí elektrody, ale také typem použitého elektrolytu.

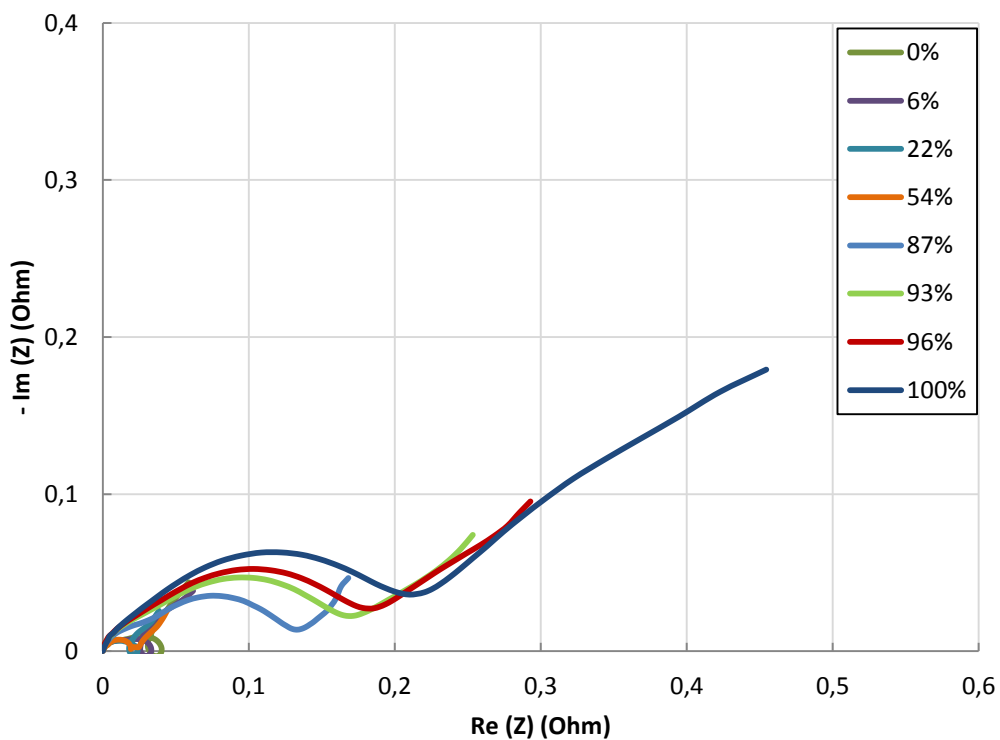
Impedanční charakteristiky uvedené níže, zobrazují Nyquistovy diagramy v různém stupni vybití kladné elektrody pro všechny čtyři vzorky. Ke všem diagramům náleží příslušná vybíjecí charakteristika.



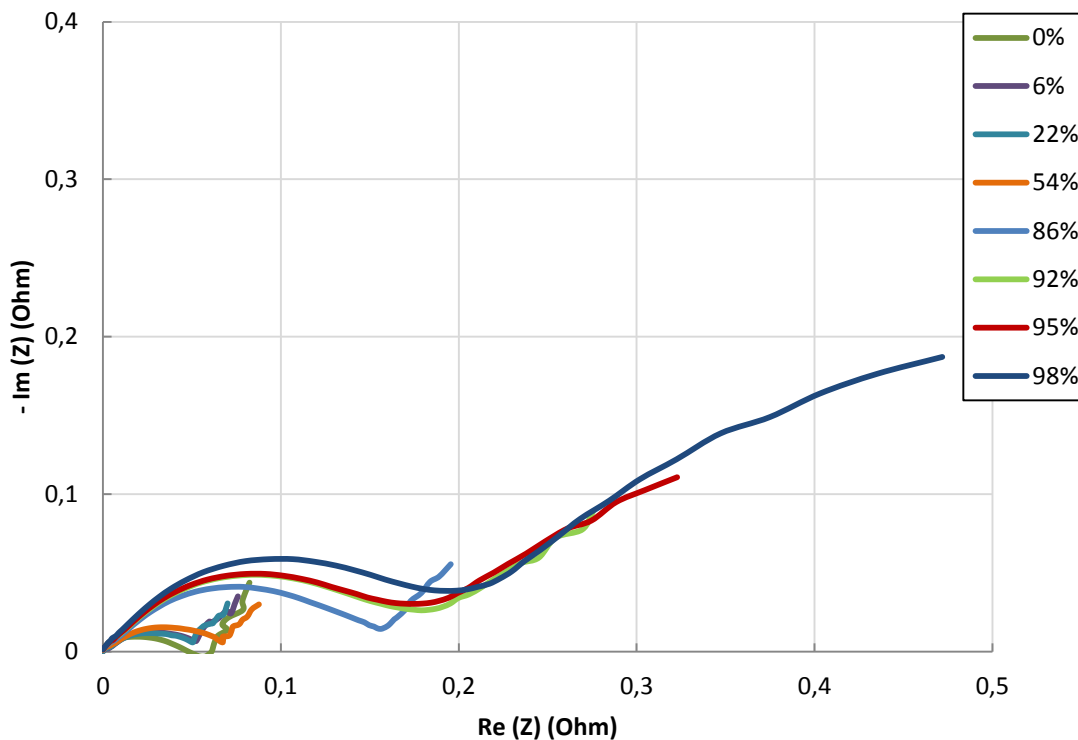
Obr. 19 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 1



Obr. 20 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 2



Obr. 21 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 3

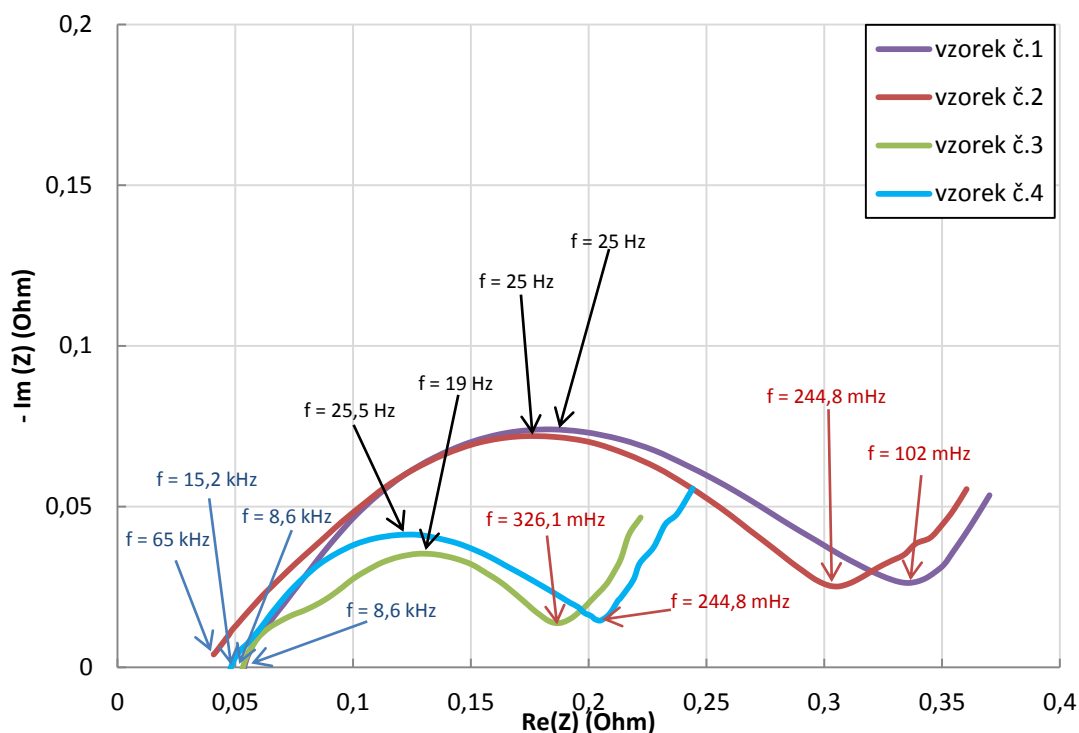


Obr. 22 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 4

Z naměřených charakteristik Obr. 19-22, lze vyčíst, že v průběhu vybíjení dochází k chemické reakci, která má několik fází. Od 0 % do 60 % vybití kladné elektrody, mají naměřené impedanční charakteristiky podobný průběh. To znamená, že velikost reakce a její odpor zůstává relativně stejná, nedochází k plošným změnám. Také zde nijak výrazně neroste reakční odpor, který brání přenosu náboje.

K výraznější změně dochází v oblasti, kdy je elektroda vybitá přibližně z 88 %. V této fázi dochází k výraznému růstu reakčního odporu a ke změně charakteristik. U vzorků 3 a 4 se tato změna projevily v menší míře, než u vzorků 1 a 2. Je to způsobeno typem obsaženého grafitu průmyslově vyráběných uhlíkových aditiv v kladné elektrodě, kde tyto aditiva zlepšují vodivost a prokontaktování materiálu elektrody v celém jejím objemu.

Na Obr. 23 je možné vidět impedanční spektra v 88% vybití kladné elektrody, kdy tyto byly zvoleny záměrně a to z důvodu, že hlavní impedanční změnu lze pozorovat mezi 55 – 88% vybití.



Obr. 23 Nyquistovo zobrazení impedančního spektra všech vzorků v 88% vybití kladné elektrody

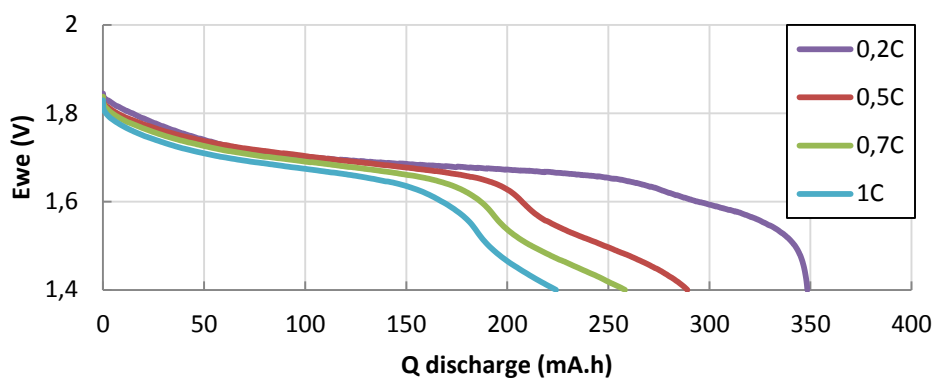
Srovnáme-li Nyquistovy diagramy s charakteristikami při galvanickém cyklování Obr. 11 až 14, můžeme vidět potvrzení toho, že mezi 55 a 85% stavu vybití článku, dochází k nárůstu vnitřního odporu a ke značnému poklesu napětí na článku. Tato porovnání ukazují na výborné vlastnosti vzorků č. 3 a 4. Nedochází u nich k tak značnému nárůstu už zmiňovaného vnitřního odporu, což se u vybíjecích charakteristik projeví vlastností si co nejdéle udržet náboj i při rychlém vybíjecím proudu 1C.

Metoda impedančních spekter nám, ve srovnání s vybíjecími křivkami pomůže určit přesně, v jakém procentuálním stavu vybití se toto děje.

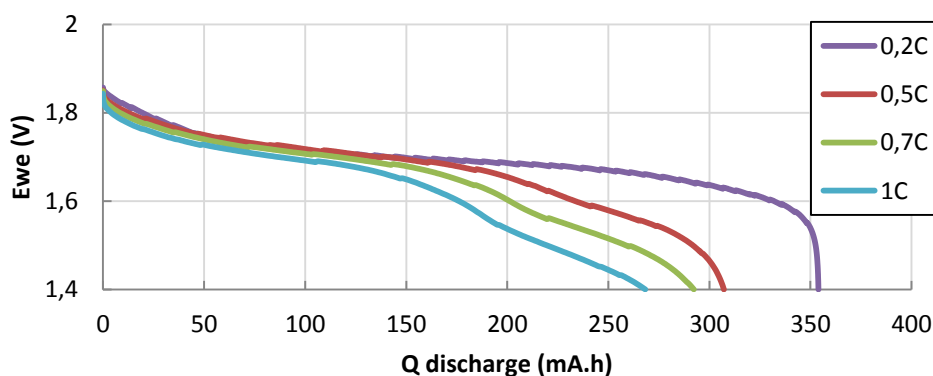
8.4 Měření impedančních změn po stárnutí

Galvanostatické cyklování

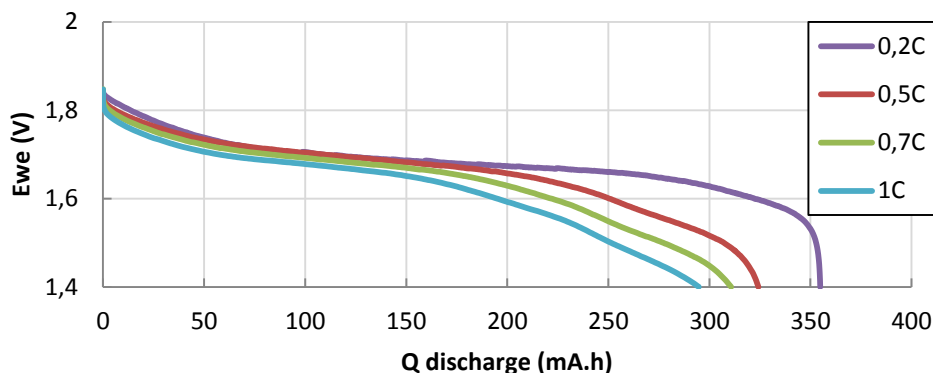
Proces cyklování, nabití - vybití, byl prováděn také po procesu stárnutí, aby byla zjištěna kapacita akumulátoru. Vybíjecí proudy byly nastaveny stejně jako v prvním případě na velikosti 0.2C, 0.5C, 0.7C a 1C. Vybíjení bylo prováděno do hodnoty 1,4V. Vybíjecí křivky jsou uvedeny na Obr. 24-27 pro všechny čtyři vzorky.



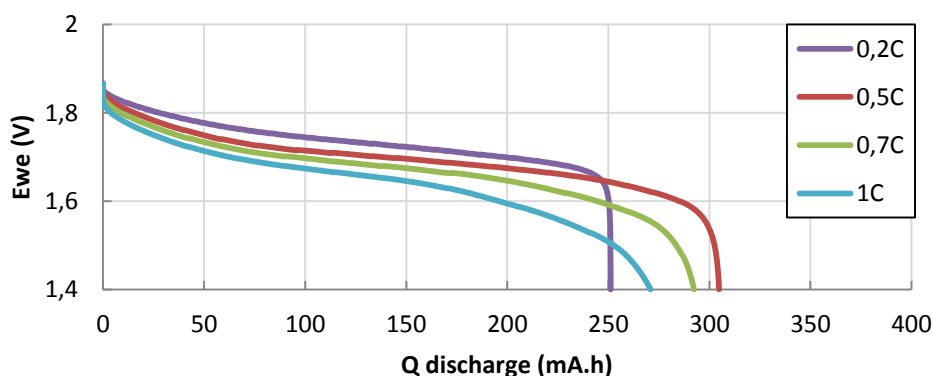
Obr. 24 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 1



Obr. 25 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 2



Obr. 26 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 3



Obr. 27 Vybíjecí charakteristiky článku s různou velikostí vybíjecího proudu pro vzorek č. 4

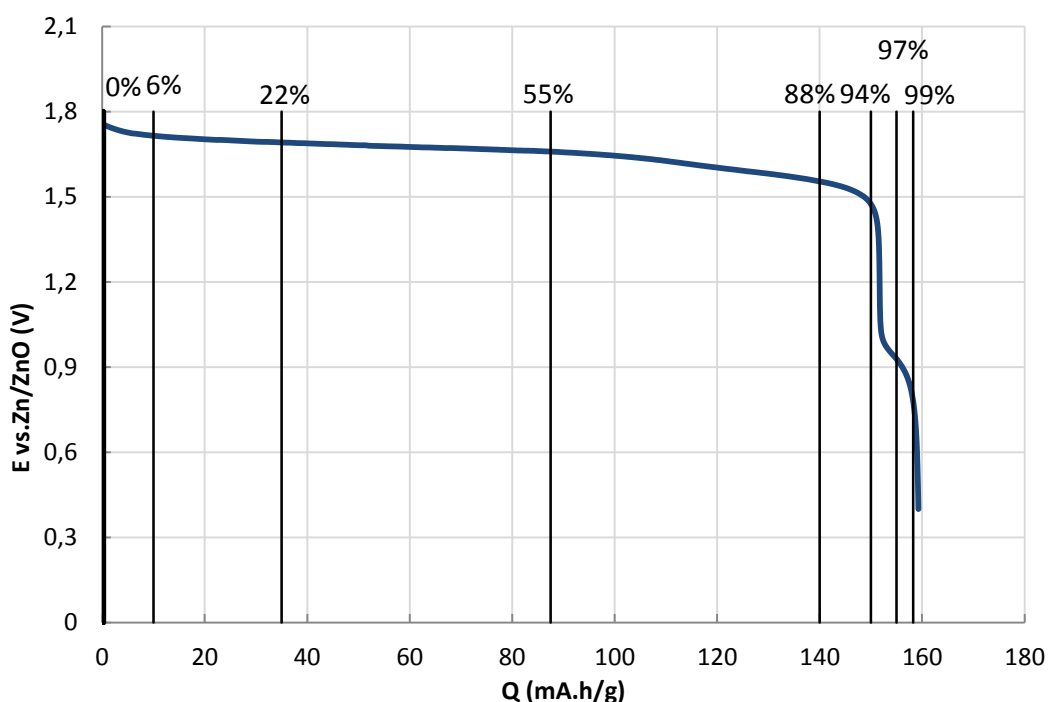
V první fázi, do 20% kapacity lze pozorovat pokles napětí, který je zapotřebí pro rozběh elektrochemických reakcí v takové míře, aby byla zajištěna příslušná proudová odezva.

Od 20 do 50% kapacity je charakteristika pozvolna klesající, blíží se 1,7 V versus Zn/ZnO, u vyššího vybíjecího proudu je napětí o něco málo nižší. Je vidět, že od této oblasti se charakteristika jednotlivých vzorků začíná značně lišit. Od 50% až do úplného vybití je průběh při rychlosti vybíjení 0.2C relativně shodný u všech měřených vzorků. Výrazné rozdíly je možné pozorovat od velikosti vybíjecího proudu 0.5C. V případě vzorků č. 1 a 2 se začíná rostoucí vnitřní odpor výrazně projevovat už od 60% vybití článku. Nejlepší parametry si při všech velikostech vybíjecího proudu drží vzorky č. 3 a 4, stejně jako před stárnutím. U vzorku č. 4 je vidět, že u velikosti vybíjecího proudu 0.2C došlo k nečekanému prudkému vybití, ale při dalších třech proudech jsou jeho parametry výrazně lepší než u zbylých tří vzorků.

Srovnáme-li tyto vzorky před a po stárnutí, dochází u vzorků po stárnutí k výraznějšímu poklesu napětí, ale výsledná kapacita zůstala stejná. V případě nestárnutých vzorků, byla charakteristika od 20 do 80% více rovná.

Přivedením vyšších vybíjecích proudů, a jejich porovnáním lze lépe usuzovat, jaké vlastnosti bude daný akumulátor mít při skutečném provozu.

Po procesu stárnutí se naměřené charakteristiky výrazně změnily.



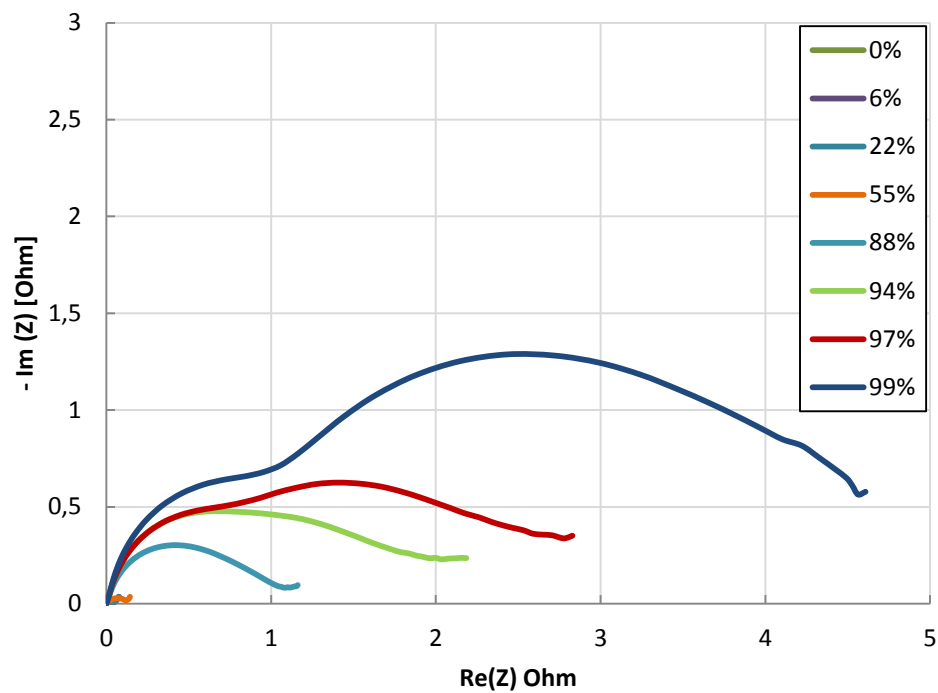
Obr. 28 Příklad vybíjecí charakteristiky vzorek č. 1

Porovnáme-li vybíjecí charakteristiku před stárnutím a po stárnutí elektrod, tak je vidět mírné zvýšení nárůstu náboje, přibližně o 5 mA.h/g.

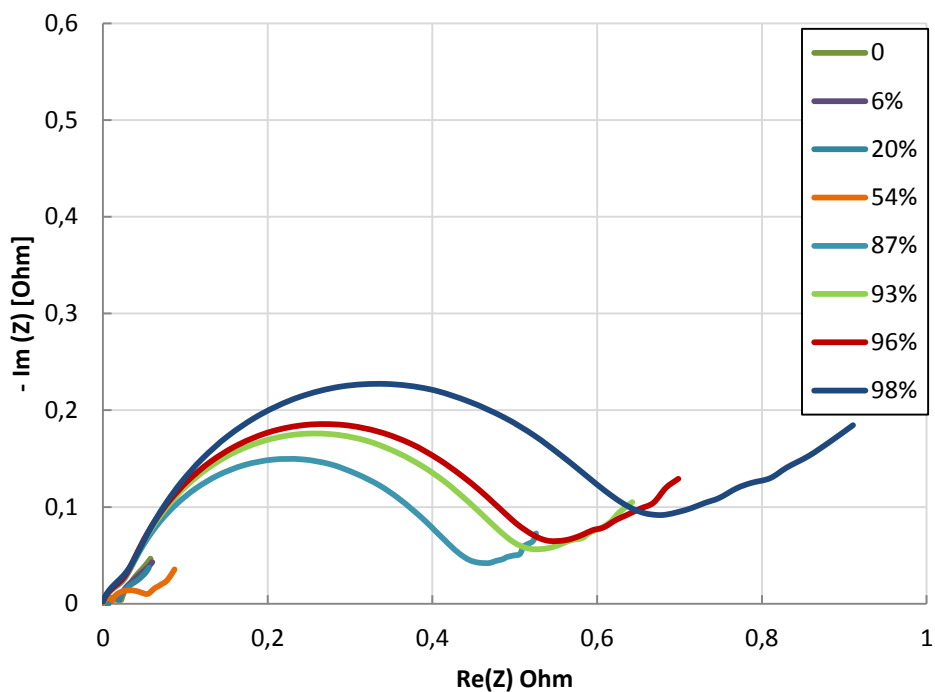
V naměřené vybíjecí charakteristice byla opět naměřena dvě vybíjecí plata. První plato je způsobeno čistě chemickými ději v akumulátoru a druhé plato souvisí s izolační vrstvou na rozhraní vnější a vnitřní vrstvy u větších zrn aktivní hmoty.

K výrazným rozdílům mezi naměřenými charakteristikami dochází při měření impedancí Obr. 29-32.

Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů

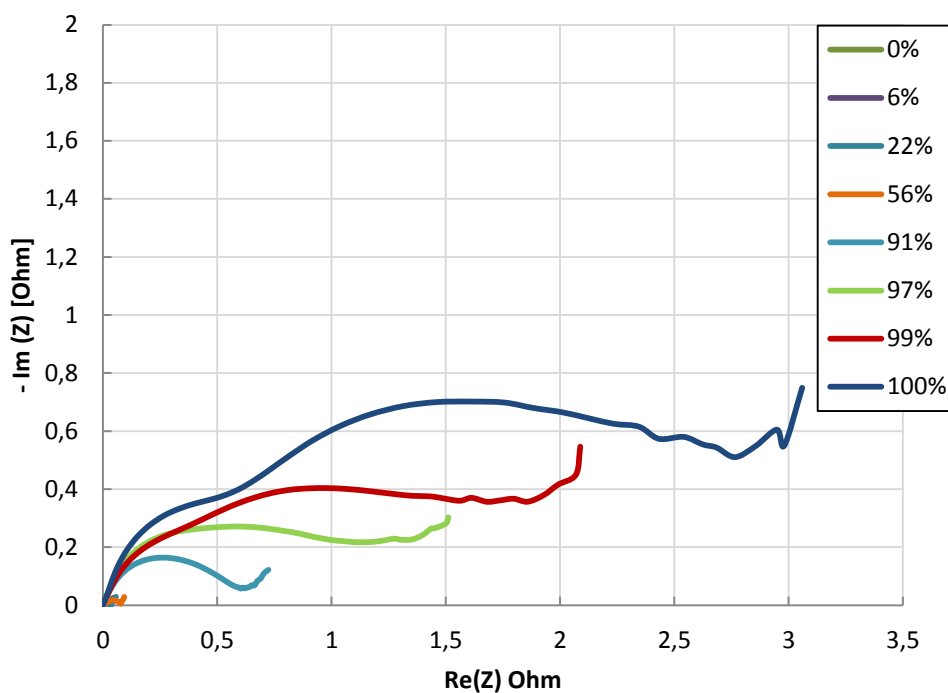


Obr. 29 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 1

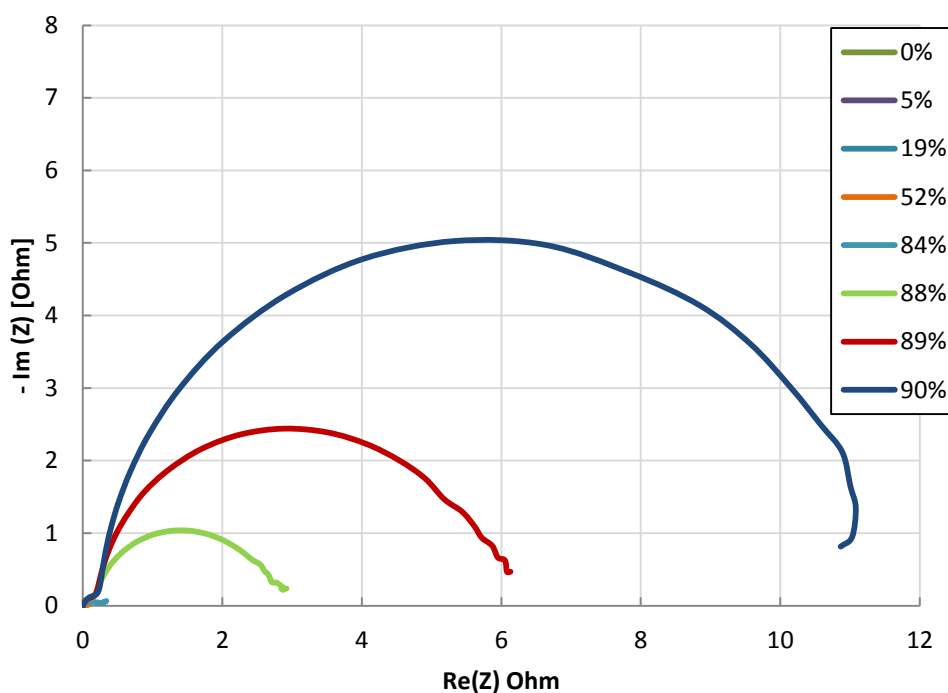


Obr. 30 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 2

Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů



Obr. 31 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 3



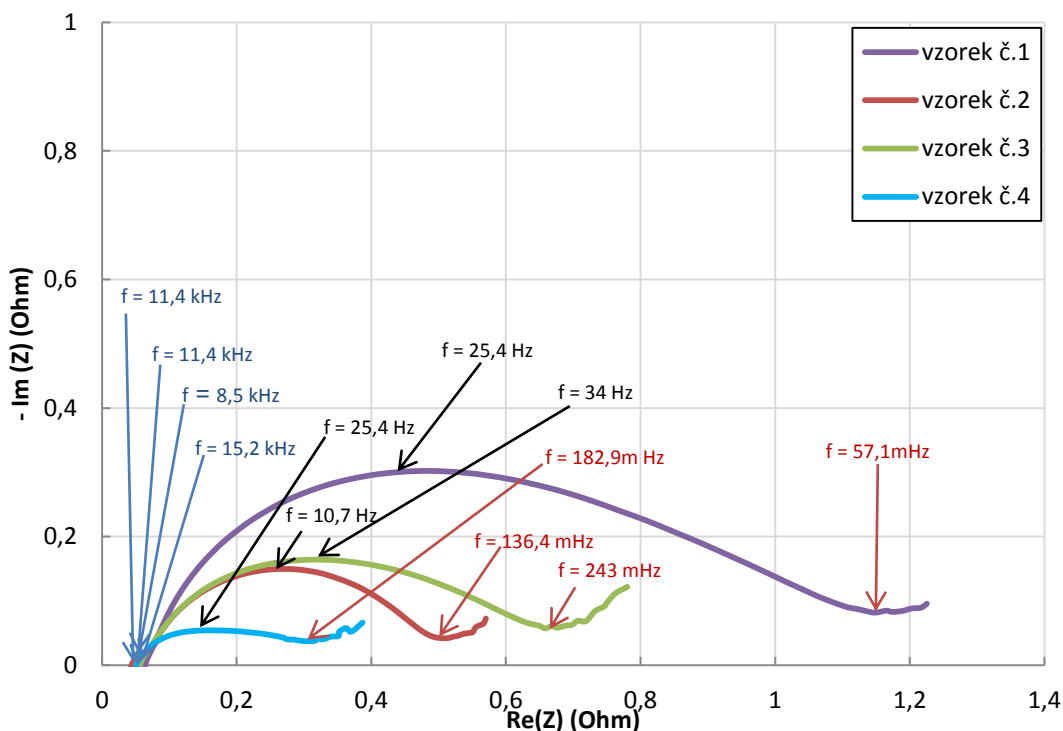
Obr. 32 Zobrazení Nyquistových diagramů v různém stavu vybití vzorek č. 4

Z naměřených charakteristik Obr. 29-32, lze vyčíst, že v průběhu vybíjení dochází k chemické reakci, která má několik fází. Od 0 % do 60 % vybití kladné elektrody, mají

naměřené impedanční charakteristiky podobný průběh. U všech čtyř vzorků dochází k mírnému růstu vnitřního odporu. K výraznějším projevům reakčního odporu, který brání přenosu náboje, dochází až kolem 88% vybití článku. V případě vzorku č. 4 k tomuto došlo už při stavu vybití 84%. To znamená, že do této hodnoty vybití zůstává velikost reakce a její odpor na relativně stejné úrovni, nedochází k plošným změnám.

K výrazným změnám dochází od oblasti, kdy je elektroda vybitá přibližně z 88 %, v případě vzorku č. 4 už v 84% vybití. V této části dochází k výraznému růstu reakčního odporu a ke změně charakteristik. U vzorků 3 a 4 se tato projevila ve značné míře, tak jako u nestárnutých vzorků. Vzorky č. 3 a 4 si své parametry zachovaly a vnitřní odpor u nich byl nejmenší, stejně jako před stárnutím. Dobré parametry vzorků č. 3 a 4 jsou způsobeny opět typem obsaženého grafitu průmyslově vyráběných uhlíkových aditiv v kladné elektrodě, kde tyto aditiva zlepšují vodivost a prokontaktování materiálu elektrody v celém jejím objemu.

Na Obr. 33 je zobrazeno porovnání velikostí vnitřních odporů všech čtyř článků. Je zde velmi dobře viditelný rozdíl vnitřních odporů v průběhu stejné hodnoty vybití, kde vnitřní odpor článku č. 4 je čtyřikrát menší, než vnitřní odpor vzorku č. 1.



Obr. 33 Nyquistovo zobrazení impedančního spektra všech vzorků v 88% vybití, pro vzorek č. 4 v 84% vybití kladné elektrody

Porovnáme-li Nyquistovi diagramy před stárnutím a po stárnutí je vidět, že proces stárnutí se nejvíce projevil u vzorku č. 1 a 2. U těchto vzorků, došlo k významnému růstu odporu reakce, kde tato změna byla u vzorku č. 1 téměř čtyřnásobná a u vzorku č. 2 dvojnásobná. Tímto porovnáním, bylo také zjištěno, že vzorek č. 3, který se jevil v předchozím měření jako velmi schopný a nedocházelo u něj k razantnímu růstu vnitřního odporu během měření před stárnutím, tak v těchto měřeních odpor reakce stavu vybití vzrostl téměř pětkrát.

Nejlépe si své parametry se během všech měření zachoval vzorek č. 4, u kterého nedošlo k zásadnějšímu růstu odporu reakce mezi měřeními před a po stárnutí. To ukazuje na výborné vlastnosti tohoto vzorku v průběhu všech měření jak před tak po stárnutí. Toto bylo způsobeno aditivou, které si své dobré vlastnosti zachovali i po procesu stárnutí.

Závěr

Během zpracovávání diplomové práce byla prostudována problematika uhlíkových materiálů používaných v Ni-Cd akumulátorech. Dále proměřen vliv uhlíkových materiálů na impedanční charakteristiky kladné elektrody v různém stupni vybití. Také zde byly měřeny vybíjecí charakteristiky při různých rychlostech vybíjení.

Metoda EIS, se zde ukázala jako účinná metoda, umožňující sledování impedančních změn použitých elektrod. Změny chemických reakcí je možné, pozorovat i při galvanostatickém cyklování, kdy je sledována reakce vzorků na změnu vybíjecího proudu. Impedanční charakteristiky byly srovnány s charakteristikami při galvanickém cyklování. Na Obr. 11 až 14, je vidět potvrzení toho, že mezi 55 a 88% stavu vybití, dochází ke značnému poklesu napětí na článku. Při vybíjecím proudu 1C, nebyly vzorky č. 1 a 2 schopny tak homogenního vybíjení jako vzorky č. 3 a 4, které si svůj náboj udržely mnohem déle, až o 7%. Při proměřování vzorků po stárnutí, byly výsledky velmi podobné, nejhomogennější vybíjení probíhalo u vzorku č. 4 a 3. Je to způsobeno růstem vnitřního odporu. Tuto reakci lze pozorovat i na průbězích impedančních charakteristik Obr. 17 až 20, kde se toto projeví velikostí a tvarem oblouku. Danou metodou lze přesně určit, v jakém procentuálním stavu vybití ke změně vnitřního odporu dochází. Měřeními bylo zjištěno, že ke změně odporu reakce dochází v 88% vybití článku.

Provedenými měřeními a porovnáním výsledných hodnot, se ukázalo, že nejlepší parametry po celou dobu měření a při všech možných metodách měl vzorek č. 4.

Kde v něm obsažená aditiva prokázali výbornou vodivost a dokázali značně potlačit vnitřní odpor reakce. Jako další vzorek s dobrou vodivostí aditiv se jevil vzorek č. 3, u kterého byl vnitřní odpor také mnohem nižší než u zbývajících vzorků č. 1 a 2, ale to nedokázal potvrdit měřeními prováděnými po stárnutí materiálu. Po procesu stárnutí došlo u tohoto vzorku k nadměrnému růstu vnitřního odporu. Jeho hodnoty při stavu vybití 88% překračovali i hodnoty vzorku č. 2.

Zbývající vzorky č. 1 a 2 se ukázali v průběhu všech měření jako velmi neuspokojivé, jelikož během měření dosahovali jejich hodnoty vnitřního odporu velmi vysokých hodnot. Po procesu stárnutí tyto hodnoty ještě více vzrostly.

Pro měření a zjištění parametrů akumulátorů byly použity dvě měřicí metody galvanostatické cyklování a metoda EIS, měření impedančních spekter. Z obou metod bych

Vliv uhlíkových materiálů na kladnou elektrodu Ni-Cd akumulátorů

poručil metodu EIS, která se zde ukázala jako vhodný a funkční nástroj při optimalizaci elektrodových systémů. Touto metodou lze přesně sledovat průběh chemické reakce v různých stupních vybití a porovnat velikosti odporu během reakce.

Literatura

- [1] Cenek M., Jindra J., Jon M., Kazelle J., Kozumplík J., Vrba J.: Akumulátory od principu k praxi, Praha: 2003. 248 s. ISBN: 80-86534-03-0
- [2] Cenek M. a kolektiv: Akumulátory a baterie, Praha 1996, 1. vydání. 149 s.
- [3] Marek J.: Hermetické akumulátory v praxi, 2004. 140 s. ISBN: 80-86230-34-1
- [4] Špičák P.: Studium hydroxidů a oxidů kovů ve vodných roztocích, 2010. 104 s.
- [5] Navrátil J.: Určení vlivu iontů ve struktuře hydroxidu nikelnatého, 2010. 51s.
- [6] J. Barek et. al.: Elektroanalytická chemie, 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005 188 s. ISBN 80-246-1146-5
- [7] Ahlberg E., Palmqvist U., Simic N., Sjövall R.: Capacity loss in Ni-Cd pocket plate batteries. The origin of the second voltage plateau, 1999. 9s. Journal of Power Sources 85 (2000) 245-253
- [8] H. BARDÉ ET AL.: Evidence for electronic and ionic limitations at the origin of the second voltage plateau in nickel electrodes, as deduced from impedance spectroscopy measurements, Journal of Power Sources 19 (2008) 830–836
- [9] Bezpečnostní list [cit.2012-05-12] Dostupné z WWW:
www.bochemie.cz/download.aspx?dontparse=true&FileID=270
- [10] Bartoš M.: Syntéza a vlastnosti chalkogenidových skel v systému Aq-As-Se [cit.2012-04-03] Dostupné z WWW:
http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/25366/1/BartosM_Synteza%20a%20vlastnosti_TW_2007.pdf
- [11] Nikl kadmiový akumulátor [cit. 2012-04-03] Dostupné z WWW:
<http://www.bateria.cz/stranky3/zabava--pouceni/jak-to-funguje-/niklkadmiovy-akumulator-nicd.htm>
- [12] Hammerbauer J.:Elektronické napájecí zdroje a akumulátory [cit. 2012-03-17] Dostupné z WWW:
http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/enz/ENZ_Elektronicke%20a%20napajeci%20zdroje%20a%20akumulatory,%20J.Hammerbauer.pdf
- [13] Klotz V.: Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla [cit.2012-03-04] Dostupné z WWW:
http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=34141

[14] Opejskal M.: Posouzení vybraných vlastností akumulátorů [2012-04-05]

Dostupné z WWW: <http://theses.cz/id/vf0yma/BP->

OPEJSTAL_Michal_Posouzen_vybranch_vlastnost_akumultor.pdf%z