

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTRONIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE



FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRICAL TECHNOLOGY

ELEKTRODY PRO ELEKTROLYZÉR

ELECTRODES FOR ELECTROLYZER

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

BC. ONDŘEJ KAŇA

DOC. ING. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSC.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Ondřej Kaňa

ID: 83656

Ročník: 2

Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Elektrody pro elektrolyzér

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, která se zabývá materiály elektrod pro elektrolyzér.

Připravte elektrody s galvanicky a chemicky nanášenými povrchy, např. na bázi niklu.

Proměřte jejich parametry a účinnost.

Naměřené výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 29.5.2009

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

ABSTRAKT:

V diplomové práci se zabývám výrobou elektrod pro elektrolyzér. Zabývám se zvětšováním povrchu elektrod použitím nikl – zinkových galvanických a chemických povlaků.

Na elektrody např. z ocelového plechu jsem nanesl galvanickým nebo chemickým pokovením tenkou vrstvu slitiny Ni-Zn. V alkalickém hydroxidu jsem odleptal zinkové komponenty z povrchu a tím jsem vytvořil porézní povrch. Elektroda má z makroskopického hlediska stejné geometrické rozměry, ale z mikroskopického hlediska má větší povrch a tedy i funkční plochu.

V důsledku toho se dosáhne větší produkce vodíku při nezměněných rozměrech elektrolyzéro.

THE ABSTRACT:

In my diploma work I focus on the production hydrogen by electrolysis of water using by electrolyzer.

Especially, I concentrate on preparation electrodes for laboratory electrolyzer. I work on principles of increasing electrodes area, increasing functional surface of electrodes, by nickel – zinc coatings.

By electroplating or chemical plating we deposit microlayers of nickel - zinc onto electrodes made of steel plate. Then, in alkali – hydroxide solution, we will corrode zinc components off the alloy and this is how we create pore surface of electrode. From macroscopic view, electrode has same geometrics propositions, however from microscopics view, the electrode has bigger surface area.

The hydrogen production increases with unchanged sizes of electrolyzer.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Elektrolyzér, elektrody, elektrolýza, vodík, galvanické pokovování, nikl - zinek povlaky, porézní povrch.

KEY WORDS:

Electrolyzer, electrodes, electrolysis, hydrogen, electroplating, nickel – zinc coatings, pore surface.

BIBLIOGRAFIE

KAŇA, O. Elektrody pro elektrolyzér. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 49 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Elektrody pro elektrolyzér“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. a Prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH:

| | |
|--|-----------|
| 1 ÚVOD | 10 |
| 2 VÝSLEDNÉ PRODUKTY ELEKTROLYZÉRU | 11 |
| 2.1 VODÍK | 11 |
| 2.2 KYSLÍK | 11 |
| 3 ELEKTROLÝZA | 12 |
| 3.1 PODSTATA ELEKTROLYTICKÉHO DĚJE | 12 |
| 3.2 ELEKTROLÝZA VODY | 14 |
| 3.3 SOUČASNÉ TRENDY | 16 |
| 4 TEORIE VÝROBY ELEKTROD | 18 |
| 4.1 MATERIÁLY ELEKTROD A JEJICH PŘÍPRAVA | 18 |
| 4.2 TECHNOLOGICKÝ POSTUP | 19 |
| 4.2.1 <i>Odmašťování</i> | 19 |
| 4.2.2 <i>Aktivace povrchu – dekapování</i> | 19 |
| 4.2.3 <i>Galvanické pokovování [4]</i> | 20 |
| 4.2.4 <i>Odleptání zinkových komponent z povlaku Ni-Zn</i> | 21 |
| 5 PRAKTICKÁ ČÁST | 23 |
| 5.1 ŘEŠENÍ PROBLEMATIKY | 23 |
| 5.2 POSTUP PŘÍPRAVY ELEKTROD A JEJICH MĚŘENÍ | 23 |
| 5.2.1 <i>Složení pokovovacích lázní</i> | 24 |
| 5.2.2 <i>Pracovní podmínky při galvanickém pokovování</i> | 27 |
| 5.2.3 <i>Leptání povrchu elektrod</i> | 27 |
| 5.2.4 <i>Sestavení měřicího pracoviště</i> | 28 |
| 5.3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ | 29 |
| 5.4 SROVNÁNÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ | 40 |
| 6 ZÁVĚR | 41 |
| 6.1 SOUČASNÝ STAV | 41 |
| 6.2 SHRNUÍ NOVÝCH POZNATKŮ A JEJICH PŘÍNOS | 41 |
| 6.3 NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU | 42 |
| 7 POUŽITÁ LITERATURA A OSTATNÍ ZDROJE | 43 |
| ZKRATKY | 44 |
| 8 PŘÍLOHY | 45 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| OBRÁZEK 1: HOFFMANŮV LABORATORNÍ ELEKTROLYZÉR POUŽÍVANÝ K ELEKTROLÝZE VODY [3] . | 16 |
| OBRÁZEK 2: (LITERATURA [5]: R. SOLMAZ, G. KARDAS: <i>HYDROGEN EVOLUTION AND CORROSION PERFORMANCE OF NiZn COATING</i>). OBJEMY VODÍKU ZMĚŘENÉ PRACOVNÍ ELEKTRODOU VYTVOŘENÉ NA KATODĚ ZA DOBU 1 HOD. PROSTŘEDNICTVÍM ELEKTROLÝZY, PRO RŮZNÉ TYPY KATOD..... | 17 |
| OBRÁZEK 3: (LITERATURA [6]: FOYET, A., HAUSER, A., SCHÄFER, W.: <i>TEMPLATE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF ZINC–NICKEL ALLOY NANOMATERIAL</i>). 3D AFM MIKROSNÍMEK AAO MEMBRÁNY A ZN–NI SLITINY NANOTYČINEK; HUSTOTA PROUDU PŘI POKOVOVÁNÍ 2.5 MA/CM ² . MĚŘÍTKO OBRAZU: 1.6 X 1.6 MM ² . | 17 |
| OBRÁZEK 4: APARATURA PRO GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ: A) POHLED SHORA, B) POHLED Z BOKU.. | 21 |
| OBRÁZEK 5: SCHÉMA MĚŘÍCÍHO PRACOVNÍHO MÍSTĚ | 28 |
| OBRÁZEK 6: POROVNÁNÍ ZÁVISLOSTI NAPĚTÍ NA VELIKOSTI PLOCHY ELEKTRODY | 29 |
| OBRÁZEK 7: VÝROBA PŘESNÝCH ROZMĚRŮ VZORKŮ | 30 |
| OBRÁZEK 8: SROVNÁNÍ MATERIÁLŮ S PLOCHOU 4CM ² | 31 |
| OBRÁZEK 9: ZMĚNA VA CHARAKTERISTIK NIKLOVÉHO VZORKU PO OPRACOVÁNÍ LASEREM | 32 |
| OBRÁZEK 10: POROVNÁNÍ VZORKŮ S NI POVLAKEM, RŮZNÝMI J A DOBOU POKOVENÍ T=5MIN | 34 |
| OBRÁZEK 11: POROVNÁNÍ VZORKŮ S NI POVLAKEM, RŮZNÝMI J A DOBOU POKOVENÍ T=10MIN | 35 |
| OBRÁZEK 12: POROVNÁNÍ VZORKŮ S NI POVLAKEM, RŮZNÝMI J A DOBOU POKOVENÍ T=15MIN | 35 |
| OBRÁZEK 13: GALVANICKY NANESENÁ VRSTVA NI NA MOSAZNÉM PLECHU - BEZ ČEŘENÍ LÁZNĚ VZDUCEM, PŘIVÁDĚNÝM POD KATODU | 36 |
| OBRÁZEK 14: GALVANICKY NANESENÁ VRSTVA NI NA NIKLOVÉM PLECHU - VLIV DLOUHÉ DOBY POKOVOVÁNÍ..... | 36 |
| OBRÁZEK 15: NI POVLAKEM NA NI MATERIÁLU, RŮZNÉ DOBY POKOVENÍ A RŮZNÉ PROUDOVÉ HUSTOTY J | 37 |
| OBRÁZEK 16: POROVNÁNÍ NEJLEPŠÍCH VZORKŮ DLE DOBY POKOVOVÁNÍ S NI POVLAKEM, RŮZNÝMI J A RŮZNÝCH MATERIÁLŮ | 38 |
| OBRÁZEK 17: NiZn POVLAKEM T=5MIN, PŘED A PO ODLEPTÁNÍ ZN KOMPONENT | 39 |
| OBRÁZEK 18: NiZn POVLAKEM T=10MIN, PŘED A PO ODLEPTÁNÍ ZN KOMPONENT | 39 |
| OBRÁZEK 19: SROVNÁNÍ NEJLEPŠÍCH VZORKŮ Z PŘEDCHOZÍCH DVOU OBRÁZKŮ (17 A 18) | 40 |
| OBRÁZEK 8-1: FOTO PRACOVNÍHO MÍSTĚ S OBSLUŽNÝM PC A POTENCIOSTATEM | 45 |
| OBRÁZEK 8-2: FOTO MĚŘÍCÍHO TŘÍELEKTRODOVÉHO SYSTÉMU | 45 |
| OBRÁZEK 8-3: NASTAVENÍ SW AUTOLAB | 46 |
| OBRÁZEK 8-4: FOTO PŘÍPRAVY GALVANICKÉ LÁZNĚ | 47 |
| OBRÁZEK 8-5: FOTO ELEKTROLYTICKÉHO ODMAŠŤOVÁNÍ VZORKU | 47 |
| OBRÁZEK 8-6: FOTO GALVANICKÉHO POKOVOVÁNÍ | 48 |
| OBRÁZEK 8-7: FOTO VYLOUČENÉHO A ZNEHODNOCENÉHO POVLAKEM PŘI NEČEŘENÍ LÁZNĚ | 48 |
| OBRÁZEK 8-8: FOTO VYLOUČENÉHO A ZNEHODNOCENÉHO POVLAKEM PŘI DLOUHÉ DOBĚ POKOVOVÁNÍ | 48 |
| OBRÁZEK 8-9: FOTO VZORKU S POVLAKEM NiZn A Ni SAMOTNÝ | 49 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| TABULKA 1: BECKETOVA ŘADA KOVŮ | 14 |
| TABULKA 2: ZÁKLADNÍ DRUHY NIKLOVACÍCH LÁZNÍ A PRACOVNÍ PODMÍNKY | 26 |
| TABULKA 3: SLOŽENÍ LÁZNĚ ZINEK-NIKL | 27 |
| TABULKA 4: ODEČTENÉ HODNOTY Z OBRÁZKU 6: $E[V]$ V ZÁVISLOSTI NA PLOŠE ELEKTRODY $S[cm^2]$ PŘI KONSTANTNÍM PROUDU $I=-0,102A$ | 29 |
| TABULKA 5: LASER GRAVOGRAPH LS900 - TECHNICKÉ ÚDAJE | 32 |
| TABULKA 6: POVRCHY NI PŘI RŮZNÝCH PROUD. HUSTOTÁCH, ČASECH POKOVOVÁNÍ A MATERIÁLECH | 33 |
| TABULKA 7: PODMÍNKY PRO VYTVÁŘENÍ NIZN POVLAKŮ | 38 |

1 ÚVOD

Alternativní zdroje energie jsou v současnosti stále více diskutovaným tématem. V rozvinutých zemích světa se klade velký důraz na to, aby spotřeba veškeré energie měla klesající tendenci (důvody - ekologické, ekonomické, existenční, ...). Tomuto trendu napomáhají nové energeticky úsporné technologie, účinnější spotřebiče, důsledné zavádění opatření na snižování ztrát energie atd. Výjimku tvoří elektrická energie, u které se ve spotřebě předpokládá další nárůst. Je to způsobeno aplikací různě účinných elektrických zařízení, kterými lze částečně nebo zcela nahradit stávající druhy energie. [20]

Vývoj v oblasti alternativních zdrojů energie se do značné míry odvíjí ze současných požadavků - především v průmyslu. Proto je nutné najít takové zdroje a formy energie, které kromě ekonomické podstaty věci přinesou výhody z pohledu dlouhodobě stabilních - "nevyčerpatelných" a s přijatelným ekologickým dopadem. Takovou alternativou by se mohla stát výroba a následná aplikace vodíku.

Tradiční formy výroby vodíku vycházejí ze zpracování zemního plynu, avšak vedlejším produktem jsou vznikající jedovaté a skleníkové plyny. Vodík je proto vhodné vyrábět výhodnější cestou, kterou je například elektrolýza vody elektrolyzérem, kde se jako zdroj elektrické energie dá využít některého ze zdrojů „čisté energie“.

Produkty elektrolýzy jsou pak jenom čistý vodík a kyslík a nevznikají zde již žádné vedlejší škodlivé produkty.

Cílem mé diplomové práce, je postup zaktivování povrchu elektrod deskového elektrolyzéru, podle patentu číslo 125479, jehož spoluautorem je Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc. [21], [22]. Účelem je minimalizace energetických požadavků při elektrolýze a dosažení co možná nejvyšší účinnosti v produkci vodíku.

Dále jsem se zabýval výběrem vhodných materiálů pro elektrody. Ty jsem upravoval prostřednictvím galvanických povlaků vhodného složení. Zejména se zde jedná o nanášení niklových mikrovrstev a vrstev nikl-zinek. Následně byly selektivním leptáním odstraněny zinkové komponenty ze slitiny. Tímto postupem lze dosáhnout požadovaného zvětšení povrchu elektrod. Získané povrchy byly následně změřeny pomocí cyklické voltametrie a vyhodnoceny jejich elektrokatalytické vlastnosti.

2 VÝLEDNÉ PRODUKTY ELEKTROLYZÉRU

2.1 Vodík

Vodík je bezbarvý, lehký plyn, bez chuti a zápachu. Vytváří sloučeniny se všemi prvky periodické tabulky s výjimkou vzácných plynů. Vodík je schopen tvořit zvláštní typ chemické vazby, nazývaný vodíková vazba nebo také vodíkový můstek, kdy vázaný atom vodíku vykazuje afinitu i k dalším atomům, s nimiž není poután klasickou chemickou vazbou. Mimořádně silná je vodíková vazba s atomy kyslíku, což vysvětluje anomální fyzikální vlastnosti vody (vysoký bod varu a tání atd.) Nejvýznamněji je vodík obsažen ve vodě. Vodík má 3 izotopy: vodík, deuterium, tritium. Tritium je také jedním ze základních meziproductů jaderné fúze, která je pokládána za energetický zdroj všech hvězd v pozorovatelné části vesmíru. Vodík lze připravit rozpouštěním kovů kyselinami nebo zásadami, reakcí vodní páry s rozžhaveným koksem, absorpcí CO_2 ve vodě pod tlakem, reakcí práškového železa s vodní parou při zvýšené teplotě a také elektrolyzou vody, respektive vhodného hydroxidu. [10]

2.2 Kyslík

Je to bezbarvý plyn, nezbytný biogenní prvek. Skládá se z dvojjatomových molekul O_2 (dikyslík), které obsahují dva nepárové elektrony a jsou za obvyčejné teploty paramagnetické. Přírodní kyslík je směsí tří izotopů. Kyslík je velmi reaktivní prvek, který se slučuje s výjimkou halogenů, vzácných plynů a některých ušlechtilých kovů se všemi prvky přímo. Tyto reakce (oxidace) probíhají po zahřátí na určitou zápalnou teplotu obvykle za značného vývoje tepla a světla, popřípadě i explozivně. Sloučeniny kyslíku jsou například oxidy, ozón, peroxidy atd. Kyslík lze připravit tepelným rozkladem kyslíkatých solí nebo peroxidů, frakční destilací kapalného vzduchu nebo elektrolyzou vody. [10]

3 ELEKTROLÝZA

3.1 Podstata elektrolytického děje

Elektrolýza je elektrochemický jev, způsobený průchodem elektrického proudu kapalinou - elektrolytem, při kterém dochází k chemickým změnám na elektrodách. Z fyzikálního hlediska pak dochází k výměně elektronů (v případě kovů), nebo iontů, pokud hovoříme o roztocích nebo taveninách elektrolytů. Kladné ionty se pohybují k záporné elektrodě a záporné ionty ke kladné elektrodě. Na elektrodách pak může docházet k chemickým reakcím - mezi ionty a elektrodou, mezi ionty samotnými nebo mezi ionty a elektrolytem (díky vyšší koncentraci iontů u elektrody). [17]

Pozn.: Na kladné elektrodě (anodě), k níž jsou přitahovány anionty, dochází k oxidaci. Na záporné elektrodě (katodě), ke které putují kationty, dochází k redukci. [9]

Elektrolyty jsou sloučeniny, jejichž molekuly se při rozpouštění nebo tavení štěpí na ionty. Štěpení molekul elektrolytů na ionty nazýváme „DISOCIACE“. Roztoky a taveniny takových sloučenin jsou schopny vést elektrický proud (mohou to být kyseliny, zásady, soli, atd.).

Elektrolyty rozdělujeme na:

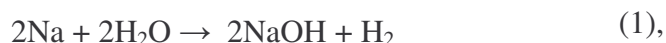
- **silné elektrolyty** – sloučeniny, které jsou v roztoku téměř a pouze ve formě iontů (tj. disociují úplně).
- **slabé elektrolyty** – sloučeniny, které jsou v roztoku téměř ve formě elektroneutrálních molekul a jen částečně ve formě iontů (jsou málo disociovány).

Elektrody. V našem případě jsou to plochy z vhodných kovových materiálů, které po připojení vodičů spolu s elektrolytem uzavírají elektrický „obvod“.

Elektropozitivita. Obecně jsou jednotlivé atomy v látkách spojeny kovovou vazbou, v níž se uplatňují delokalizované valenční elektrony. Ty náležejí atomům, které tvoří krystal. V případě fyzikálních vlastností kovů jsou pro nás důležité chemické reakce kovů s vodou a s roztoky kyselin. Sodík a draslík reagují s vodou již za laboratorní teploty, zinek a železo

pouze s horkou vodní parou nebo s roztoky kyselin. Při těchto reakcích se uvolňuje vodík. Podle reakcí ve vodném roztoku kyselin se kovy zařazují do elektrochemické řady napětí, která se nazývá „Becketova řada kovů“ (viz. Tabulka1), kde jsou jednotlivé prvky seřazeny podle své elektropozitivity. Jinak řečeno, může-li kov předat své valenční elektrony, má takzvanou „schopnost tvořit kationty“. Protože jednotlivé kovy mají tuto schopnost rozlišnou, zavádí se indikátor s názvem „rozpouštěcí napětí“, který je mírou této schopnosti. Podle hodnoty rozpouštěcího napětí (udáno ve voltech) řadíme kovy do zmiňované elektrochemické řady kovů. Je sem také zařazen vodík, který má schopnost oxidovat se podobně jako kovy.[9] Jeho potenciál je roven nule a pozičně rozděluje řadu na dvě části:

- Kovy před vodíkem (vlevo) – reagují s vodou nebo vodnými roztoky kyselin za vzniku plynného vodíku, reakce je tím intenzivnější, čím více je kov vzdálen od vodíku. Nazývají se **neušlechtilé kovy**.



- Kovy za vodíkem (vpravo) – tyto schopnosti nemají. Přitom buď reagují s kyselinami, ale vodík z nich nevytěsňují, nebo s nimi nereagují. Nazývají se **ušlechtilé kovy**.



V současnosti má elektrolýza široké využití jak v průmyslových tak i v chemických odvětvích:

- výroba – čištění kovů
- galvanické pokovování
- galvanické leptání
- rozklad chemických látek
- apod...

Galvanické pokovování (Fyzikální a chemická podstata děje)

- je podoblastí skupiny reakcí, které se využívají při výrobě kovů. Je to proces, při kterém se z vodných roztoků solí vylučuje na katodě kov v podobě povlaku. Princip metody spočívá v tom, že anoda, která je vyrobená z požadovaného kovu ponořená v elektrolytu, se

průchodem stejnosměrného proudu pozvolna rozpouští a vzniklé kationty kovu se redukují na katodě, kde se vylučuje čistý nános požadovaného kovu.

Nežádoucím dějem na katodě při galvanování je vylučování vodíku. Kromě snižování proudových výtěžků může vodík působit jako inhibitor elektrodových dějů a může způsobovat póry v kovovém povlaku.

Obecně je problematika mechanismu vylučování kovů z komplexů členitější a výklad přesahuje rámec této práce. Já se zde omezím pouze na tento stručný výklad.

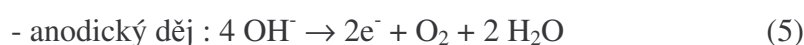
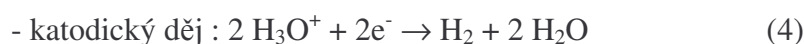
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|---|------|------|-----|-----|------|------|
| Li | K | Mg | Al | Mn | Zn | Cr | Fe | Cd | Co | Ni | Sn | Pb | H | Sb | Bi | Cu | Hg | Pt | Au |
| -3,02 | -2,92 | -2,38 | -1,66 | -1,1 | -0,76 | -0,71 | -0,47 | -0,4 | -0,27 | -0,25 | -0,14 | -0,13 | 0 | 0,23 | 0,34 | 0,8 | 0,9 | 1,22 | 1,42 |

Tabulka 1: Becketova řada kovů

3.2 Elektrolýza vody

Elektrolýzou H₂O dochází k rozkladu vody na vodík a kyslík. Voda (elektrolyt) musí obsahovat přísadu jiného elektrolytu, abychom dosáhli co největší elektrické vodivosti. Průchodem elektrického proudu systémem vznikají na elektrodách jednotlivé plyny. K jejich oddělení a usnadnění jejich jímání se používají **diafragmy**. Dá se provádět za běžných laboratorních podmínek (běžný atmosférický tlak a teplota). Rozklad vody popisuje stechiometrická rovnice. [7] Zařízení, ve kterém dochází k takovýmto jevům, se nazývá **elektrolýzér**.

Elektrolýza vody:



Energetické vztahy týkající se výroby vodíku prostřednictvím elektrolýzy vody popisují Faradayovy zákony.

- **Množství vyloučeného kovu - m** na katodě odpovídá elektrochemickému gramkvivalentu **A** pokovovaného kovu, procházejícímu proudem **I** a době pokovení **t**.

$$m = A \cdot I \cdot t \quad (7).$$

- **Elektrochemický gramkvivalent A** závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky [17], **M_m** - molární hmotnost látky, **F** - Faradayova konstanta ($F = 96481 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), **z** - počet elektronů potřebných pro vyloučení jedné molekuly.

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z} \quad (8).$$

- **Teoretická spotřeba energie**, daná součinem rovnovážného napětí na elektrolyzáru a množstvím ampérhodin potřebných k výrobě objemové jednotky plynu. [2], [3], [7].

$$m_{H_2} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{H_2}}{2 \cdot F}, \quad m_{O_2} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{O_2}}{4 \cdot F}, \quad (9),(10),$$

kde **I** - je proud tekoucí elektrolyzárem

τ - je doba trvání elektrolýzy

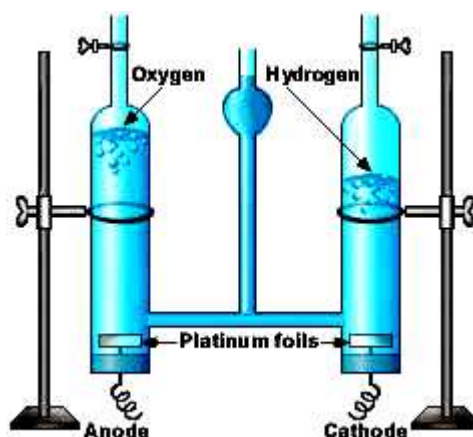
F - Faradayův náboj (konstanta)

M_{H₂} - molární hmotnost vodíku

M_{O₂} - molární hmotnost kyslíku

- **Rovnovážné napětí**, kdy elektrodové reakce mají stejnou rychlost je **U_{rov}** (při teplotě 25⁰C). **G_{298K}** udává množství energie potřebné k rozložení 1 molu vody.

$$U_{rov} = \frac{G_{298K}}{2 \cdot F} = \frac{273000}{2 \cdot 96487} = 1,229V. \quad (7)$$



Obrázek 1: Hoffmanův laboratorní elektrolyzátor používaný k elektrolýze vody [3]

3.3 Současné trendy

Zvětšování aktivní plochy elektrod elektrolyzátoru prostřednictvím tenkých Ni-Zn povlaků je v současnosti populární téma i mezi odbornou společností. Vědci se zabývají zdokonalením tohoto procesu, tj. maximalizací povrchu vhodnou volbou materiálu elektrod a vhodnou kombinací materiálů pro tenké povlaky. Současně řeší časovou stabilitu použitých elektrod. Tím je míněno zlepšení odolnosti vůči korozi.

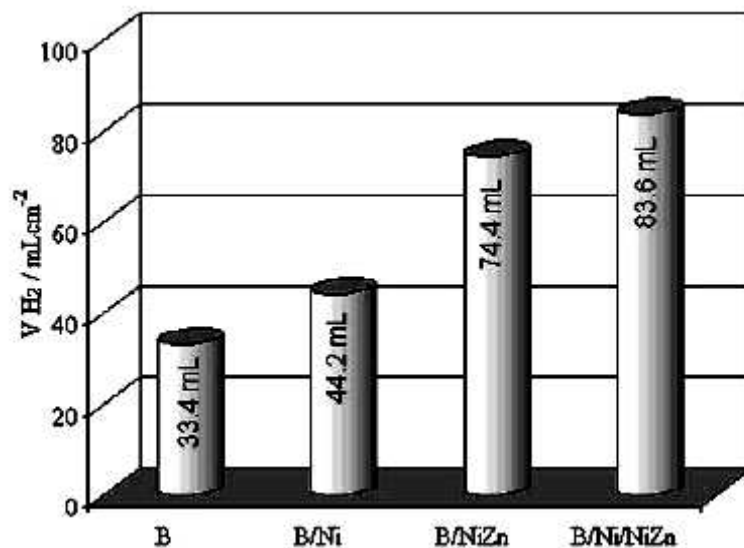
V publikaci [5] autoři uvádějí výsledky výzkumu slitin Ni/NiZn na mosazné elektrodě, kde se niklovým nánosem snižuje vybíjecí napětí a vnější potenciál elektrolýzy. V tomto případě jsou písmenem „B“ označovány elektrody z mosazi (viz z angl. - Bras).

Použití takových elektrod v laboratorním elektrolyzátoru, jak autoři uvádějí, podstatně zvětšilo objem vyrobeného vodíku za stejných experimentálních podmínek. Viz Obr.2.

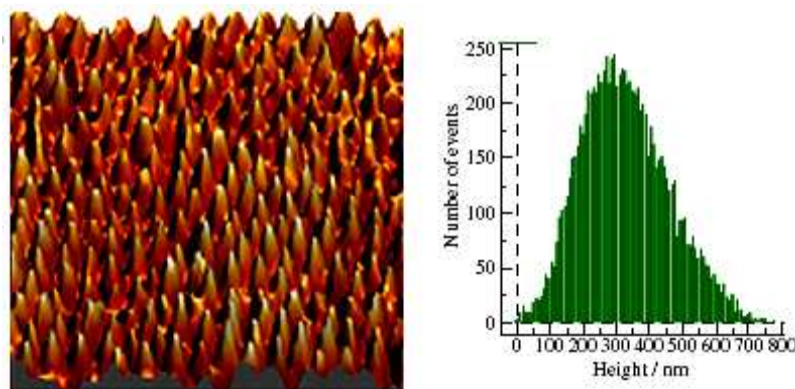
Elektrokatalytická aktivita u elektrody s Ni/Ni-Zn povrchem (a odleptanými zinkovými komponenty z povrchu), byla stabilní po celou dobu elektrolýzy - v jejich případě po dobu 1h. Oproti tomu u mosazné elektrody s povlakem tvořeným pouze kombinací kovů Ni-Zn (ozn. B/NiZn), se nedala stoprocentně zaručit adekvátní ochrana proti korozi.

Proto tenký niklový povlak pod vrstvou Ni-Zn zaručuje ochranu elektrod a jejich stabilitu v závislosti na čase.

Jak může takový povrch pokovené a následně odleptané elektrody vypadat je uveden v literatuře [6], viz. Obr. 3.



Obrázek 2: (Literatura [5]: R. SOLMAZ, G. KARDAS: *Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coating*). Objemy vodíku změřené pracovní elektrodou vytvořené na katodě za dobu 1 hod. prostřednictvím elektrolýzy, pro různé typy katod.



Obrázek 3: (Literatura [6]: FOYET, A., HAUSER, A., SCHÄFER, W.: *Template electrochemical deposition and characterization of zinc–nickel alloy nanomaterial*). 3D AFM mikrosnímek AAO membrány a Zn–Ni slitiny nanotyčinek; hustota proudu při pokovování 2.5 mA/cm^2 . Měřítko obrazu: $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}^2$.

4 TEORIE VÝROBY ELEKTROD

4.1 Materiály elektrod a jejich příprava

V případě volby vhodného materiálu pro elektrody jsem se zajímal o kovy, případně jejich sloučeniny. Uvažované materiály musí být také komerčně a ekonomicky dostupné. Konkrétní materiály byly doporučeny vedoucím diplomové práce.

Po výběru vhodného materiálu následuje **proces přípravy**. Ten obsahuje několik specifických technologických kroků. Jednotlivé kroky musí být provedeny v určitém sledu za sebou tak, aby byla docílena co největší jakost vyrobených povrchů. Viz [11], [12], [13].

Základní technologický postup přípravy elektrod zahrnuje obecně tyto operace:

- odmaštění kovových přířezů (odmašťování v organických rozpouštědlech, alkalické odmašťování, moření, elektrolytické nebo ultrazvukové odmaštění, ...)
- opláchnutí vodou
- aktivace povrchu - dekapování
- opláchnutí vodou
- galvanické/chemické pokovení
- opláchnutí vodou a isopropylalkoholem
- odleptání zinkových komponent z povrchu
- opláchnutí vodou
- sušení výrobku

4.2 Technologický postup

4.2.1 Odmašťování

Odmašťováním se rozumí odstranění všech druhů nečistot uplívajících na povrchu kovu. Nejedná se jen o odstraňování tuků a olejů, ale i organických zbytků, prachu apod. Z řady odmašťovacích technologií bylo z ekologických důvodů upuštěno od užití organických rozpouštědel (ačkoli toto odmašťování bylo velmi dobré) a používá se obecně alkalické čištění (na hrubé nečistoty) a elektrochemické nebo ultrazvukové odmašťování.

K alkalickému odmašťování se používají průmyslově dodávané lázně, které se rozpouštějí ve vodě. Obsahují nejčastěji uhličitan sodný, hydroxid sodný, alkalické silikáty, soli kyseliny fosforečné a smáčedla. Doba ponoru bývá 5 minut, obvykle při teplotě 80 – 100 °C.

Elektrochemické (elektrolytické) odmaštění se používá jako poslední stupeň čištění kovu před galvanickým pokovováním. Předmět může být v roztoku polarizován anodicky, katodicky nebo kombinací obou cyklů. Během procesu dochází k elektrolytickému rozkladu vody na kyslík (na anodě) a vodík (na katodě). Bubliny plynů odtrhují nečistoty z povrchu kovu a tím přispívají k celkovému čistícímu procesu. Uplatňuje se i elektrický náboj částic nečistot. Základními složkami elektrolytických odmašťovacích lázní jsou alkalické hydroxidy, uhličitany, křemičitany, fosforečnany a organické povrchově aktivní sloučeniny. [4]

Podobnou metodou jako je odmašťování je tzv. moření, které zbavuje materiál zmaštění, náběhových barev po svařování a předběžných strojních operacích popř. odokujení. Mořící lázeň je směsí kyseliny dusičné a fluorovodíkové. Po moření následuje opláchnutí a sušení horkým vzduchem.

4.2.2 Aktivace povrchu – dekapování

Aktivací povrchu (dekapováním) se rozumí ponoření pokovovaného předmětu do vhodného roztoku, v němž se chemicky odstraní z povrchu oxidová vrstva, která způsobuje zhoršení kvality povrchové úpravy, např. ocel se dekapuje v 5 – 10 % HCl za normální teploty ponořením na dobu 5 – 15 s. [19]

4.2.3 Galvanické pokovování [4]

- probíhá tak, že do vhodné nádoby naplněné elektrolytem – lázní, se vloží pokovovaný plech a připojí se na záporný pól = katoda. Druhá elektroda připojená na kladný pól = anoda. Pod katodu je ještě možné přivádět z vnějšího zdroje vzduch, pro čerení lázně a odplavování vznikajících bublin vodíku.

Zařízení pro galvanizaci je znázorněno na Obr.4. Uprostřed lázně L je ponořena katoda K, v našem případě pokovovaná elektroda - plech, a u stěn nádoby po obou stranách od katody jsou umístěny dvě anody A, které zajišťují rovnoměrné pokovení vzorku z obou stran. Materiál anody byl zvolen Ni plech nebo plech z nerezové oceli.

Katoda a anody jsou připojeny ke zdroji stejnosměrného napětí, ve kterém je zabudován regulační odpor (potenciometr) spolu s voltmetrem a ampérmetrem k regulaci a kontrole výstupního proudu a napětí na elektrodách. Procházející proud jsem ještě kontroloval připojením ampérmetru před katodu, z důvodu důkladnějšího nastavení hodnoty proudu, resp. proudové hustoty.[1] Před vlastním procesem se musí ještě zvážit: složení lázně, proudovou hustotu, teplotu a pH lázně, obsah nečistot, míchání nebo čerení elektrolytu apod.

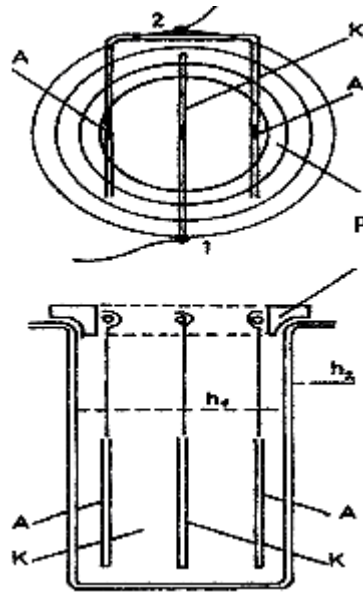
Pokovování bylo ukončeno při změně charakteru elektrolytu nebo po uplynutí zvoleného času apod.

Proudová hustota. Při pokovovacím procesu má podstatný vliv na kvalitu získaného povrchu. Je definována jako intenzita proudu vztažená na jednotku plochy katody a udává se v jednotkách Am^{-2} , respektive Adm^{-2} .

Lázeň – elektrolyt. Příprava elektrolytické lázně je dána přesným postupem podle návodu konkrétní lázně. Lázeň NiZn bude směsí destilované vody, NaOH a přísad typů SlotoloyXY podporujících průběh galvanického procesu, jako např. zvýšení vodivosti elektrolytu, zamezení vypadávání niklu ve formě hydroxidu, zvýšení obsahu niklu, zajištění bezchybnosti povrchu, podpora vylučování jemných krystalických povlaků i v nízkých proudových hustotách, atd...

Složení ostatních roztoků (lázní) pro Ni povlaky je empirické. Většinou jde o roztoky stálých solí příslušného kovu, často s přídavkem jiného elektrolytu pro zvýšení elektrické vodivosti. Stejně tak empirické jsou požadavky na podmínky (teplotu lázně, optimální dobu pokovování, napětí atd...). [19] Dále jsem se zabýval přípravou lázně pro chemické niklování (podr. viz kapitola 5).

Jednotlivé roztoky byly namíchány dle doporučených literatur [13], [14] po dohodě s vedoucím diplomové práce.



Obrázek 4: Aparatura pro galvanické pokovování: a) pohled shora, b) pohled z boku

Kde:

K...katody,

A...anody,

1...připojení vodiče vedoucího k zápornému pólu zdroje stejnosměrného proudu,

2...připojení vodiče vedoucího ke kladnému pólu zdroje stejnosměrného proudu,

P...prstenec z elektroizolačního materiálu,

h1...výška hladiny lázně,

h2...hladina lázně termostatu při případné práci za vyšší teploty a vzduchování lázně.

4.2.4 Odleptání zinkových komponent z povlaku Ni-Zn

Této části byl přikládán velký důraz, což vyplývá z podstaty zadání diplomové práce.

Odleptání zinkové vrstvy ze slitiny NiZn vytvořené na povrchu ocelového plechu, resp. na povrchu s již předem naneseným povlakem Ni, se provádí pomocí hydroxidu draselného (KOH). Ten jsem nejprve rozmíchal s destilovanou vodou v poměru 150 g hydroxidu draselného na 100 ml destilované vody. Byla potřeba dosáhnout co nejvyššího pH, nejlépe 14 pH. Po namíchání roztoku byly do něj vkládány vzorky na dobu menší než 10 minut. Po uplynutí této doby reakce buď hodně ztratí na intenzitě nebo již očividně vůbec neprobíhá a

vzorek není potřeba nechávat dále v lázni. Před každou výměnou vzorku je potřeba vyměnit roztok - pro zachování pH [19].

Před vlastním experimentem je nutné určit parametry, podle kterých se bude dále postupovat a volit nejvhodnější postup. Jednotlivé cíle, jichž má být na konci experimentální části diplomové práce dosaženo, jsou:

- Výběr vhodného podkladového materiálu
 - Vytvoření galvanického povrchu, který bude mít lepší vlastnosti než základní materiál
 - Zvýšení odolnosti materiálu elektrod proti korozi
-

5 PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem praktické části bylo vytvořit co největší počet různých elektrod s různými druhy povrchů a určit, jaký vliv mají jednotlivé technologické kroky na elektrolytické vlastnosti elektrod. Vybrané elektrody jsem proměřil metodou cyklické voltametrie a z naměřených hodnot jsem sestrojil grafické závislosti.

5.1 Řešení problematiky

Pro experimentální pokovování bylo vyzkoušeno množství niklovacích lázní – elektrolytů, jednak pro chemické vylučování, tak i pro galvanické vylučování. Bohužel se nám nepodařilo dosáhnout obstojných výsledků u chemicky vylučovaných povlaků a tudíž jsme od tohoto způsobu upustili a zaměřili se pouze na galvanicky vylučované povlaky.

Z galvanických lázní byly vybrány dva druhy, které jsou podrobněji popsány níže. První měla za úkol vytvářet na povrchu kovového vzorku ochrannou protikorozní vrstvu niklu a druhá sloužila k vylučování kombinace kovů nikl-zinek. Přesné složení lázní a podrobný postup pokovování je uveden níže. Pokovovací aparatura byla sestavena podle kapitoly 4.2.3 a obrázku 4.

5.2 Postup přípravy elektrod a jejich měření

1. Odmašťování v organických rozpouštědlech (omytí vzorku v isopropylalkoholu, toluenu, metanolu, ...)
2. Alkalické odmašťování
3. Moření (ponořením vzorku do 5% kyseliny sírové (H_2SO_4), dle potřeby namíchané v poměru 1 ku 5 s destilovanou vodou)

4. Elektrolytické odmaštění (průchodem elektrického proudu s proudovou hustotou $2\text{A}/\text{dm}^2$, v 1 mol roztoku KOH, odmašťovaný vzorek byl zapojen jako anoda nerezové plechy tvořily katodu. Doba odmašťování: 5 - 10min).
5. Aktivace - dekapování (ponořením vzorku do 5 - 10 % HCl za normální teploty ponořením na dobu 5 – 15 s).
6. Oplach a sušení

5.2.1 Složení pokovovacích lázní

A1) Niklovací lázeň (Wattsova – základní) [11]

Proces niklování

Elektrolytické vylučování niklu se provádí ze slabě kyselých elektrolytů 3-5 pH. Elektrolyty jsou jednoduché roztoky solí s dvojmocným iontem niklu. V řadě různých elektrolytů má největší technický význam a rozšíření: síranový elektrolyt (Wattsova lázeň). Povlaky vyloučené z kteréhokoliv typu lázně bez leskotvorných přísad jsou matné, nejvýše pololesklé.

Charakteristiky niklovacích lázní

Základní druhy lázní a pracovní podmínky jsou uvedeny v Tabulce 2. Síranový elektrolyt (Wattsova lázeň). Pro svoji jednoduchost, provozní stálost a vynikající vlastnosti je nejrozšířenějším niklovacím elektrolytem.

Základní složky lázně:

- Síran nikelnatý $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
- Chlorid nikelnatý $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Kyselina boritá H_3BO_3
- Organické přísady

❖ *Síran nikelnatý*

Je nositelem nikelnatých iontů v roztoku (20,9 % Ni). U moderních typů lázní se používá koncentrace síranu 250 až 450 g/l. Jeho rozpustnost s teplotou vzrůstá: při 20°C je 460 g/l, tj. 98 g/l Ni, při 50°C je 570 g/l, tj. 119 g/l Ni.

❖ Chlorid nikelnatý

Dodává do roztoku nikelnaté ionty (24,7 % Ni) a chloridové ionty, které zvažují vodivost roztoku a zabezpečují rozpouštění anod při anodické polarizaci. Používá se v koncentraci 35 až 350 g/l.

❖ Kyselina boritá

Při elektrolýze nikelnaté soli se v katodickém filmu vlivem vylučování vodíku zvyšuje pH elektrolytu, dochází k tvorbě hydroxisolí a hydroxidů (pomalý přenos iontů Ni). H_3BO_3 zabraňuje tomuto vzestupu a udržuje pH na požadované hodnotě. Používá se v rozmezí 30 až 50 g/l. Ve vodě má omezenou rozpustnost.

Pracovní podmínky

Lázeň pracuje při teplotách 20 až 70⁰C, proudových hustotách 1 až 10 A/dm² a při pH 1,5 až 6. Pracovní podmínky ovlivňují především mechanické vlastnosti vylučovaných povlaků, zejména tvrdost, tažnost, pevnost i vnitřní pnutí. Povlaky vyloučené z Wattsovy lázně jsou matné se stromečkovitou strukturou.

Při pokovování je třeba zabezpečit v soustavě katoda – elektrolyt relativní pohyb pro snížení koncentrační polarizace. Provádí se buď pohybem katodové tyče v horizontálním nebo vertikálním směru, nebo čeřením lázně vzduchem přiváděným pod katodovou tyč.

Anody k procesu niklování jsou nejvýhodnější z titanu. Titan odolává účinkům niklovací lázně jak v bezproudovém stavu, tak i při anodické polarizaci.

Jinou možností, ke které jsme se z důvodů dostupnosti výchozích chemikálií časem uchýlili byla galvanická niklovací lázeň podle [13]. V obou případech měly vytvořené povrchy velice podobné pohledové i elektrokatalytické vlastnosti.

A2) Niklovací lázeň dle [13] - na 1l destilované vody:

170g síran nikelnatý

120g síran sodný

20g chlorid draselný

20g kyselina boritá

Pracovní teplota 30 - 40⁰C; proudová hustota $J = 1,5 - 2,5$ A/dm²; pH = 5,3; čeření lázně.

Tabulka 2: Základní druhy niklovacích lázní a pracovní podmínky

| Druh lázně | Wattsova základní | Wattsova lesklá | Sírano-chloridová | Chloridová |
|--|-------------------|-----------------|-------------------|------------|
| Složení lázně (g/l) | | | | |
| NiSO₄ · 7 H₂O | 250 až 450 | 250 až 450 | 150 až 250 | |
| NiCl₂ · 6 H₂O | 35 až 100 | 45 až 90 | 150 až 250 | 250 až 350 |
| H₃BO₃ | 30 až 50 | 35 až 50 | 30 až 40 | 30 až 35 |
| Analytické hodnoty (g/l) | | | | |
| Ni | 60 až 120 | 60 až 120 | 60 až 120 | 60 až 85 |
| Pracovní podmínky | | | | |
| Teplota [C] | 40 až 70 | 40 až 70 | 40 až 70 | 35 až 65 |
| Proudová hustota [A/dm²] | 1 až 10 | 1 až 12 | 1 až 15 | 2 až 15 |

B) Lázeň nikl-zinek

Tato lázeň byla připravena pomocí chemikálií značky SLOTOLOY ZN. Jedná se o alkalickou lázeň pro vylučování slitinového povlaku zinek-nikl s obsahem niklu od 12 do 15 %. Konkrétní poměry chemikálií v lázni v poměru k 1 litru destilované vody viz Tabulka 3. Pracovní teplota byla nastavena na 35⁰C. Dále platí, že se zvyšující se teplotou stoupá podíl niklu ve slitině. Při proudové hustotě 2,5 A/dm² je rychlost vylučování nikl-zinkové vrstvy cca 0,35 μm/min, jak udává výrobce.

Základní složky lázně [19]:

❖ *Přísada SLOTOLOY ZN 81*

Přísada SLOTOLOY ZN 81 působí komplexotvorně, potlačuje vypadávání niklu ve formě hydroxidu. Přísada SLOTOLOY ZN 81 se mimořádně používá při výskytu tmavých nechromátovatelných slitinových povlaků v místech nejnižších katodických proudových hustot. K odstranění této závady se přidají 2 - 4 ml/l přísady SLOTOLOY ZN 81.

❖ *Přísada SLOTOLOY ZN 82*

Přísada SLOTOLOY ZN 82 zvyšuje jemnost zrna ve slitinovém povlaku a zajišťuje rovnoměrné rozložení kovů ve slitinovém povlaku. Pro bezchybný povrch je potřeba, aby

obsah přísady SLOTOLOY ZN 82 v lázni byl 40 - 50 ml/l. Nadměrnému dávkování je třeba zamezit, protože přísada SLOTOLOY ZN 82 snižuje proudový výtěžek.

❖ *Přísada SLOTOLOY ZN 85*

Přísada SLOTOLOY ZN 85 obsahuje účinné složky přísad SLOTOLOY ZN 81 a SLOTOLOY ZN 82 a komplexně vázané ionty niklu. Přísada se dává kontinuuálně podle prošlého náboje (Ah). Přísada SLOTOLOY ZN 85 obsahuje 73 g/l niklu, 1 ml přísady SLOTOLOY ZN 85 tedy odpovídá 0,07 g niklu.

Tabulka 3: Složení lázně Zinek-Nikl

| Složka | množství | jednotka |
|------------------------|----------|----------|
| hydroxid sodný | 120 | g |
| přísada SLOTOLOY ZN 85 | 7 | ml |
| přísada SLOTOLOY ZN 81 | 40 | ml |
| přísada SLOTOLOY ZN 82 | 75 | ml |

Pozn .: Přísady SLOTOLOY vyrábí firma Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co.KG se sídlem v SRN

5.2.2 Pracovní podmínky při galvanickém pokovování

V podstatě se jednalo o celou řadu ovlivňujících faktorů - chemických, elektrických a fyzikálních, které spolu tvořily nekonečné množství kombinací (proudová hustota, doba pokovování, míchání lázně, čeření lázně vzduchem přiváděným pod katodu, pracovní teplota, pH roztoku, složení lázně, elektrodový potenciál, ...)

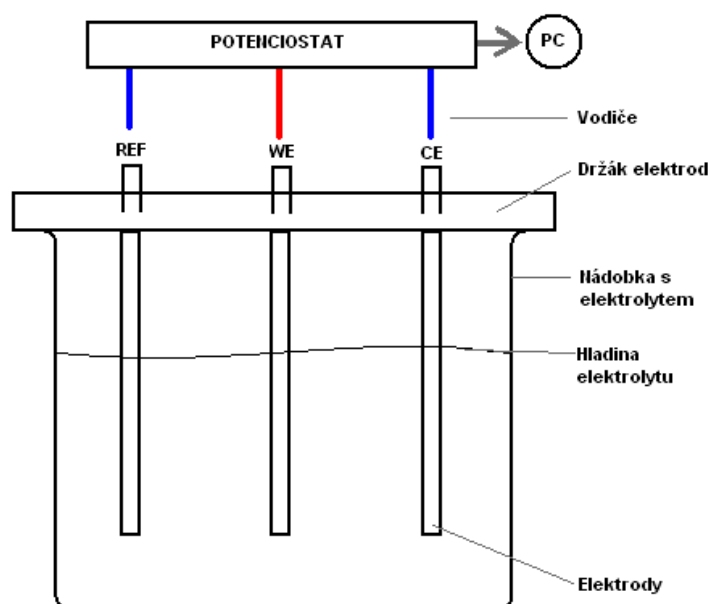
5.2.3 Leptání povrchu elektrod

Po vytvoření povrchu nikl-zinek na elektrodách, byla potřeba odleptat částice zinku z povrchu - zvětšení aktivní plochy elektrody. Proces leptání jsem uskutečňoval ponořením elektrody na cca 10 minut do roztoku hydroxidu draselného (složení roztoku je v poměru 150 g KOH na 100 ml H₂O) nebo ponořením na cca 15 vteřin do slabého roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl). Odleptaný zinek se projeví zčernáním povrchu elektrody.

5.2.4 Sestavení měřícího pracoviště

Měřící pracoviště bylo sestaveno z nádoby naplněné elektrolytem (1M KOH), do ní byl zaveden držák tříelektrodového systému s příslušnými měřícími elektrodami a vzorkem. Celá soustava byla spojena s potenciostatem a PC s obslužným SW. Viz Obr.5. Obsah elektrolytu v nádobce byl pravidelně obměňován (po změření cca 3 vzorků) aby byla zaručena jeho čistota a výsledky měření nebyly zatíženy chybou.

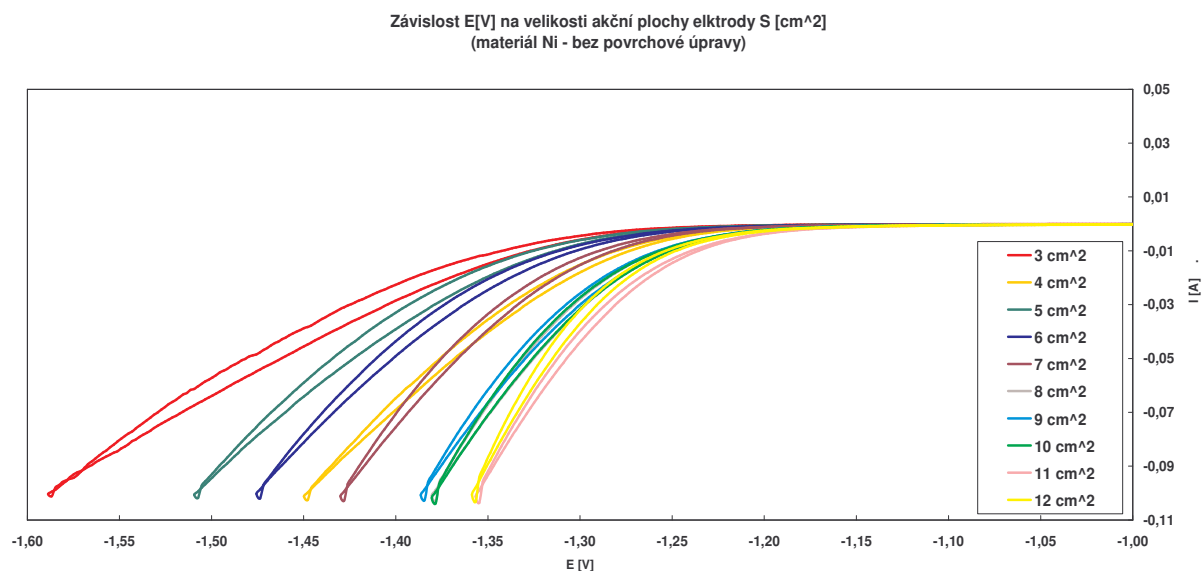
Tříelektrodový systém = měřící aparatura, složená z nádoby se třemi elektrodami. Vlevo v nádobce byla kalomelová elektroda, která byla k potenciostatu připojena jako referenční elektroda (REF), v nádobce napravo byla elektroda pomocná, která byla tvořena platinovým plechem (CE) a u prostřed byl uchycen měřený vzorek. Ten byl připojen jako pracovní elektroda (WE). Elektrody jsou připojeny signálovými vodiči k systému AUTOLAB (Eco Chemie). Pro měření se používá program GPES a nastaven byl na cyklickou voltametrii. [19] Jako elektrolyt byl použit roztok 1MOL KOH.



Obrázek 5: Schéma měřícího pracoviště

5.3 Výsledky měření

V prvním měření jsem ověřil vliv velikosti plochy měřeného vzorku na I-E charakteristiku. To bude dále základním parametrem pro přesné porovnávání jednotlivých vzorků. Měřené vzorky byly z niklového plechu a byly rozděleny na přesné rozměry, viz Obr.:6.



Obrázek 6: Porovnání závislosti napětí na velikosti plochy elektrody

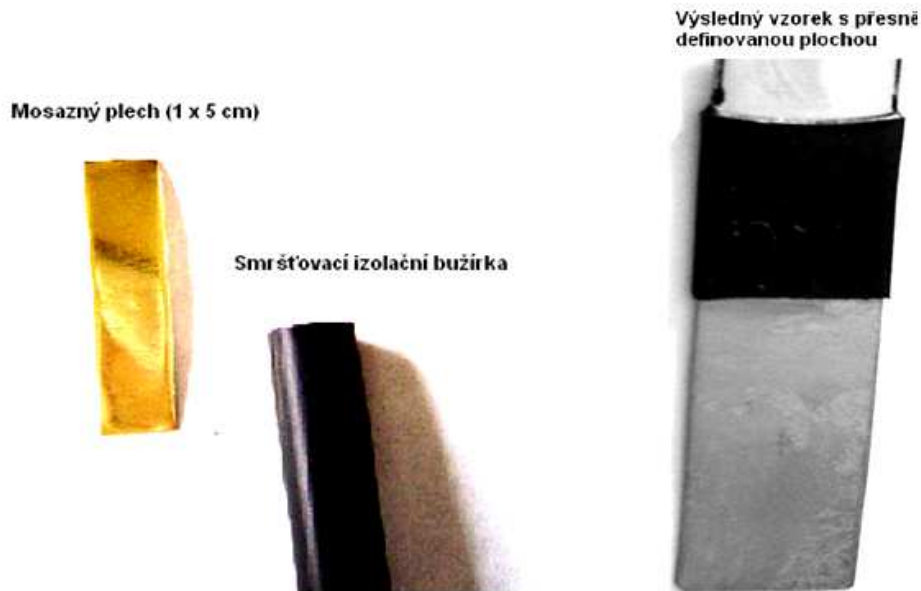
Jak je z obrázku 6 patrné, rozměry vzorku mají zásadní vliv na dosažené výsledky především na elektrický potenciál. Z dosažených výsledků můžeme pozorovat závislost mezi velikostí plochy elektrody $S[\text{cm}^2]$ a hodnotou elektrického potenciálu $E[\text{V}]$ v maximální, respektive minimální hodnotě. Tzn., při hodnotě proudu $I = -0,102 \text{ A}$.

Tabulka 4: Odečtené hodnoty z obrázku 6: $E[\text{V}]$ v závislosti na ploše elektrody $S[\text{cm}^2]$ při konstantním proudu $I = -0,102 \text{ A}$.

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| $E_{\text{extr}} [\text{V}]$ | -1,747 | -1,65 | -1,589 | -1,45 | -1,509 | -1,476 | -1,43 | -1,38 | -1,386 | -1,38 | -1,357 | -1,359 |
| $S[\text{cm}^2]$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |

Pro všechna ostatní měření byly použity vzorky shodných rozměrů pro možnost porovnání dosažených změn při vytvoření galvanických povlaků. Rozměry vzorků jsem zvolil: $2 \times 2 \text{ cm}$ ($S = 4 \text{ cm}^2$) z důvodů velikosti měřicí a pokovovací aparatury. Pokovování jsem provedl oboustranně, viz Obr.:4.

Přesné plochy vzorků byly dosaženy navlečením smršťovací izolační bužírky na kovový plech o šířce 1 cm a délce > 5 cm. Následně jsem ji za působení proudu horkého vzduchu smrštíil a ořezal na požadovanou velikost.



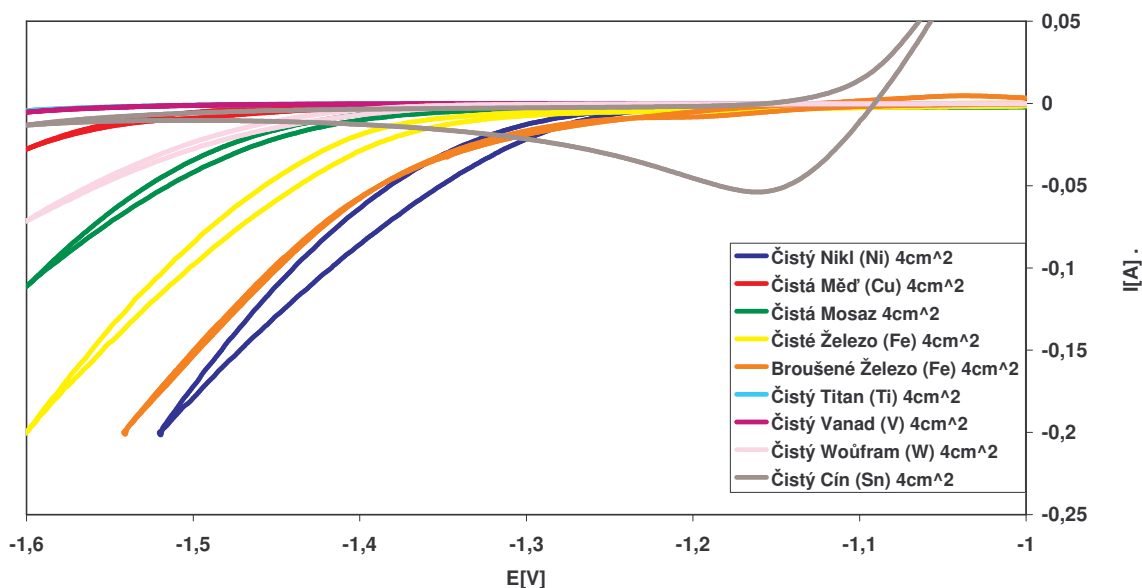
Obrázek 7: Výroba přesných rozměrů vzorků

V dalším kroku byly podrobeny cyklické voltametii vzorky z různých materiálů se shodnou plochou $S = 4 \text{ cm}^2$.

Materiály: nikl, železo, mosaz, měď, vanad, titan, wolfram a cín. Viz Obr.8.

Pozn.: Výrazem „čistý“ obsaženým u názvů vzorků v legendě grafů na obrázku 8 i jinde znamená: vzorek ze základního materiálu, bez povrchových úprav.

Srovnání VA charakteristik jednotlivých materiálů s plochou $S=4\text{cm}^2$



Obrázek 8: Srovnání materiálů s plochou 4cm^2

Z grafických závislostí na obrázku 8 vyplývá, že materiálem s nejlepšími vlastnostmi pro naše potřeby je nikl, protože dosáhl „nejmenší“ hodnoty napětí v peaku. Tzn., hodnota napětí v extrému (při $I = -0,2\text{ A}$) byla ze všech porovnávaných vzorků nejvíce blízká 0V.

Také výsledky železa a mosazi se dají považovat za přijatelné. Jejich napětí v extrému bylo nejvíce blízké -1,5 V. To se pro další zpracování jeví jako dobrý výsledek.

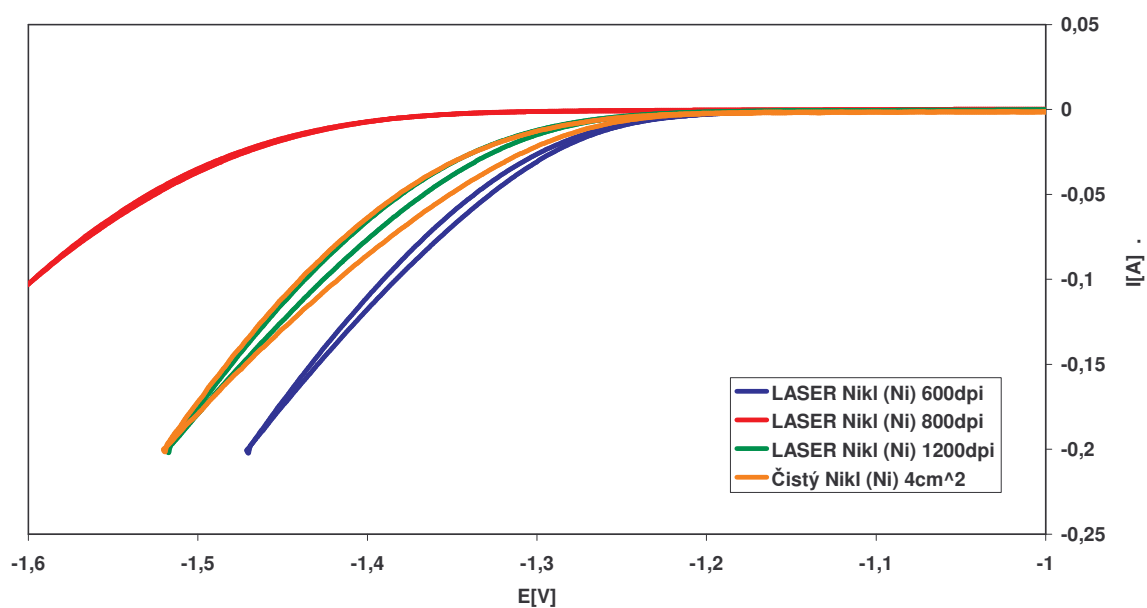
Niklové vzorky s parametry podle předchozích výsledků jsem také pro názornost nechal podrobit povrchové úpravě LASEREM na specializovaném pracovišti soukromé firmy. Jednalo se o CO_2 laserovou gravírku s obchodním označením LS900 Gravograph. Technické parametry zařízení viz tabulka 5.

Tabulka 5: Laser Gravograph LS900 - technické údaje

| | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Pracovní plocha | 610 x 610 mm |
| Světlost Z | 250 mm |
| Výkon laseru | 30; 40; 60; 80 W |
| Rychlost | 2m/s (rastr) - 200mm/s (vektor) |
| Max. hmotnost obr. předmětu | 25Kg |
| Vnější rozměry stroje | 945 x 1080 x 810 mm |
| Hmotnost stroje | 180Kg |

Změna VA charakteristik materiálu Ni po opracování laserem

(Plocha vzorku $S=4\text{cm}^2$)



Obrázek 9: Změna VA charakteristik niklového vzorku po opracování laserem

Z grafických závislostí na Obr.9 vyplývá, že vzorek Ni opracovaný laserem, s hustotou rastru 600dpi dosáhl „dobrých“ hodnot napětí a má proto význam se touto metodou také do

budoucně zabývat. Dále byly stejnému procesu podrobeny také mosazné vzorky, ale jejich výsledky žádnou pozitivní změnu nepřinesly.

Následně byl vytvořen galvanický povlak na materiálech s nejlepšími výsledky podle obrázku 8. Jsou to: nikl, železo a mosaz. Dalšími zkoumanými parametry budou také: proudové hustoty a doby pokovování.

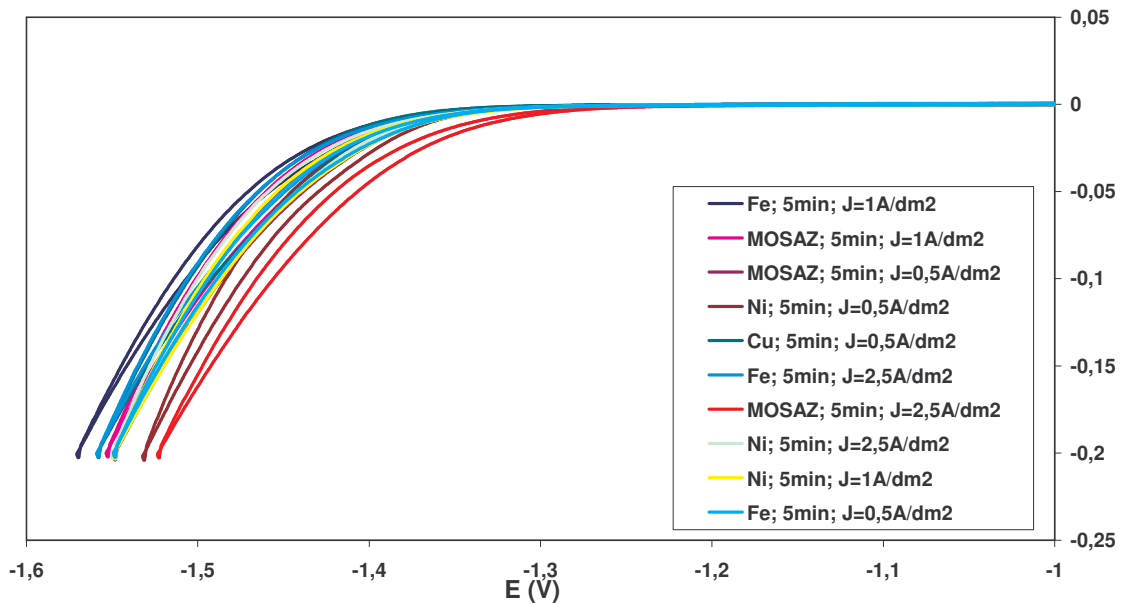
Nejprve jsem vytvořil ochranné niklové povrchy na různé materiály za různých podmínek pokovování. Niklová lázeň byla použita Wattsova základní dle kapitoly „5.3.1. Složení pokovovacích lázní“: A1)-Niklovací lázeň (Wattsova–základní) dle [11] nebo A2)-Niklovací lázeň dle [13].

Podmínky tvorby Ni povrchů při různých proudových hustotách, různých časech pokovování a na podkladu z různých materiálů viz Tabulka 6.

Tabulka 6: Povrchy Ni při různých proud. hustotách, časech pokovování a materiálech

| | t=5minut | | | t=10minut | | t=15minut |
|--------------------|-----------------------|---|-----|-----------|---|-------------|
| | J[A/dm ²] | | | | | |
| | 0,5 | 1 | 2,5 | 0,8 | 2 | 1 |
| Železo - Fe | x | x | x | x | x | x |
| Nikl - Ni | x | x | x | x | x | Sloupalo se |
| Mosaz | x | x | x | x | x | x |
| Cu | x | - | - | - | - | - |

Pokovování Ni povlaky na různé materiály s různými J a časem pokovování $t = 5\text{min}$ + vzduchování lázně

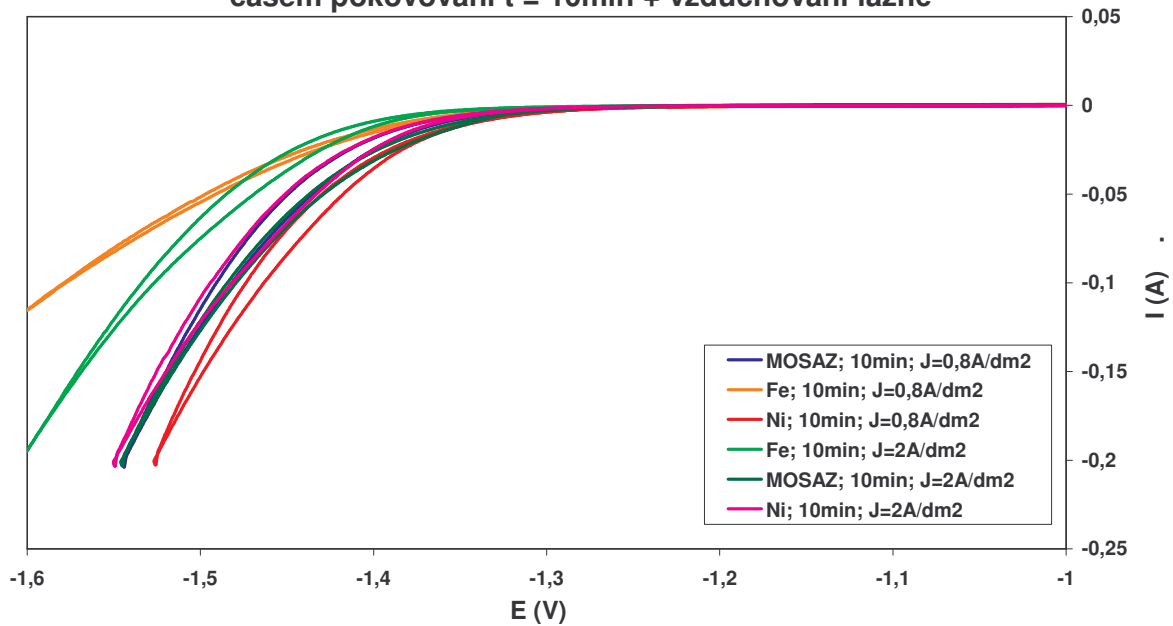


Obrázek 10: Porovnání vzorků s Ni povlakem, různými J a dobou pokovení $t=5\text{min}$

Na obr. 10 můžeme vidět porovnání povrchů niklových vrstev vytvořených za 5 minut na podkladech z různých materiálů při různých proudových hustotách. Z grafu vyplývá, že dobrá kombinace nastala kromě niklového plechu také u vzorku z mosazi a proudové hustotě $2,5\text{A}/\text{dm}^2$.

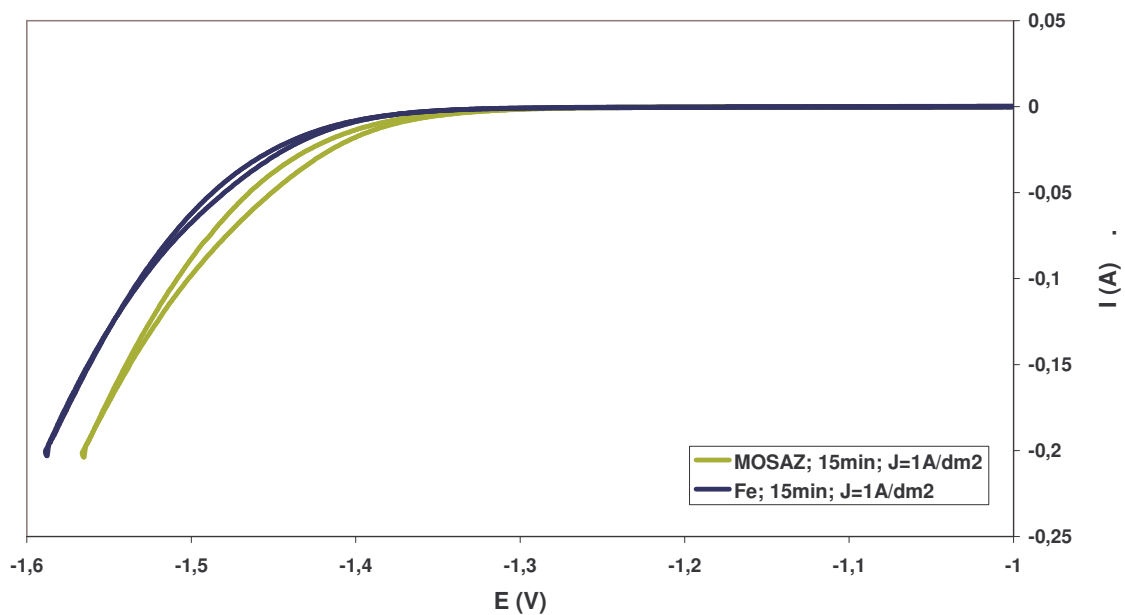
Na obr. 11 a 12 můžeme opět vidět porovnání povrchů niklových vrstev vytvořených tentokrát za 10 a 15 minut na podkladech z různých materiálů při různých proudových hustotách. Z grafu vyplývá, že dobrá kombinace nastala opět kromě niklového plechu také u vzorku z mosazi, době pokovování 10 min a proudové hustotě $2\text{ A}/\text{dm}^2$. Vzorky s $t = 15\text{ min}$ nemají pro nás valné hodnoty, proto byly dále zanedbány.

Pokovování Ni povlaky na různé materiály s různými J a
časem pokovování $t = 10\text{min}$ + vzduchování lázně



Obrázek 11: Porovnání vzorků s Ni povlakem, různými J a dobou pokovení $t=10\text{min}$

Pokovování Ni povlaky na různé materiály s různými J a
časem pokovování $t = 15\text{min}$ + vzduchování lázně



Obrázek 12: Porovnání vzorků s Ni povlakem, různými J a dobou pokovení $t=15\text{min}$



Obrázek 13: Galvanicky nanesená vrstva Ni na mosazném plechu - bez čeření lázně vzduchem, přiváděným pod katodu

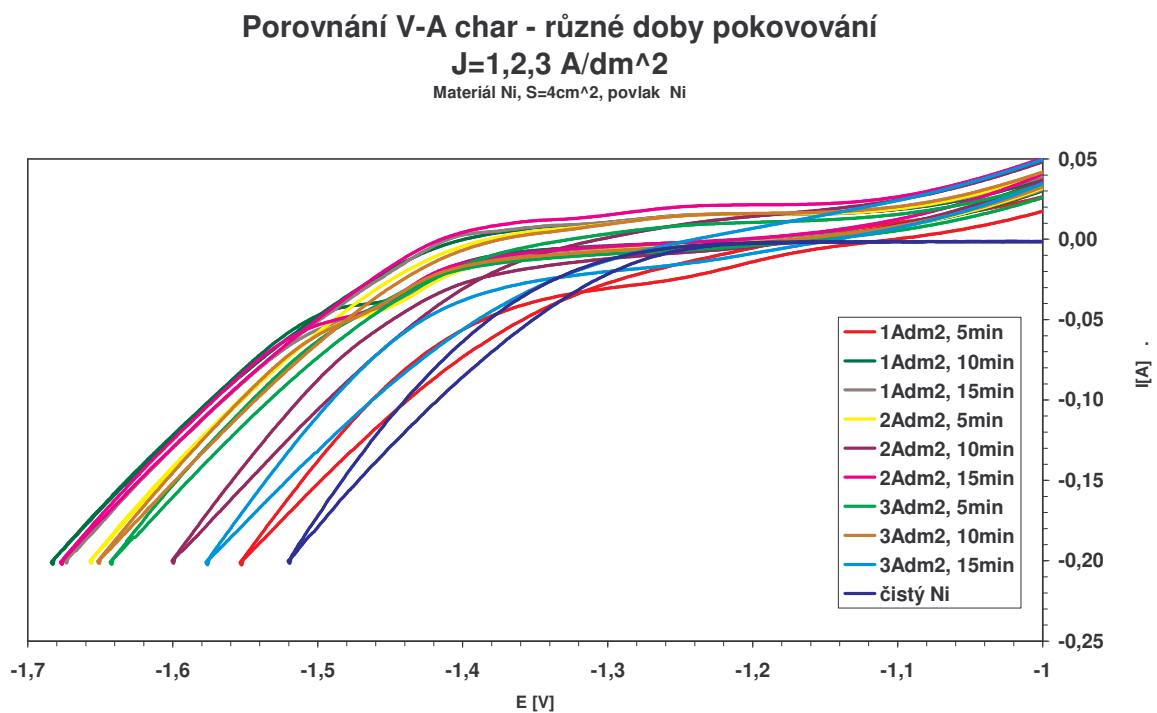


Obrázek 14: Galvanicky nanesená vrstva Ni na niklovém plechu - vliv dlouhé doby pokovování

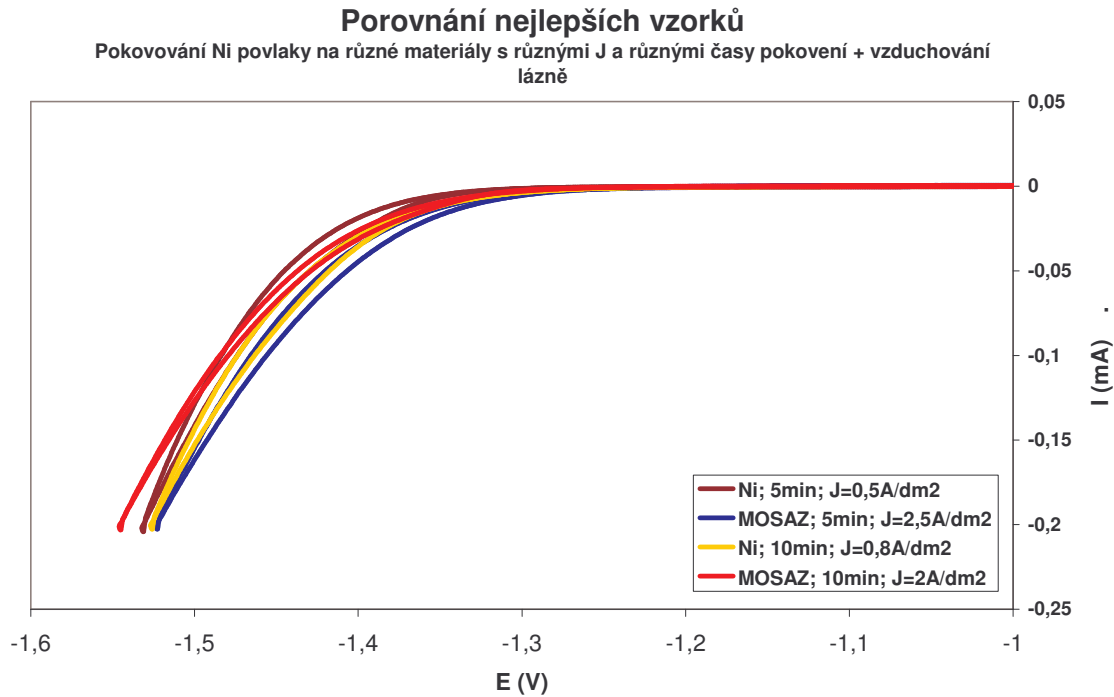
Na obrázku 13 je znázorněno, jaký význam mělo čeření galvanické lázně vzduchem přiváděným pod pokovovaný vzorek, při Ni pokovování. Jednalo se o vzorek z mosazného plechu pokovovaného proudovou hustotou $J = 1 \text{ A/dm}^2$ po dobu $t = 5 \text{ min}$. Vzniklá struktura bez čeření lázně popraskala a byla zcela znehodnocena.

Na dalším obrázku je znázorněn vliv dlouhé pokovovací doby na vznikající povlak. Jednalo se o niklový vzorek pokovovaný proudovou hustotou $J = 1 \text{ A/dm}^2$ po dobu $t = 15 \text{ min}$ (Viz: Tabulka 6). Výsledek byl obdobný jak v předchozím případě.

V následujícím grafu je zobrazen vliv pokovovací doby a proudové hustoty na dosažené výsledky u vzorku z niklu s povlakem Ni. Jak je z obrázku patrné, vytvořené povrchy nebyly kvalitní. Potenciál je posunut daleko za $-1,5$ V a křivky jsou nestabilní. To mohlo být způsobeno špatným vytvářením vrstev niklu na samotný niklový povrch.



Obrázek 15: Ni povlak na Ni materiálu, různé doby pokovení a různé proudové hustoty J



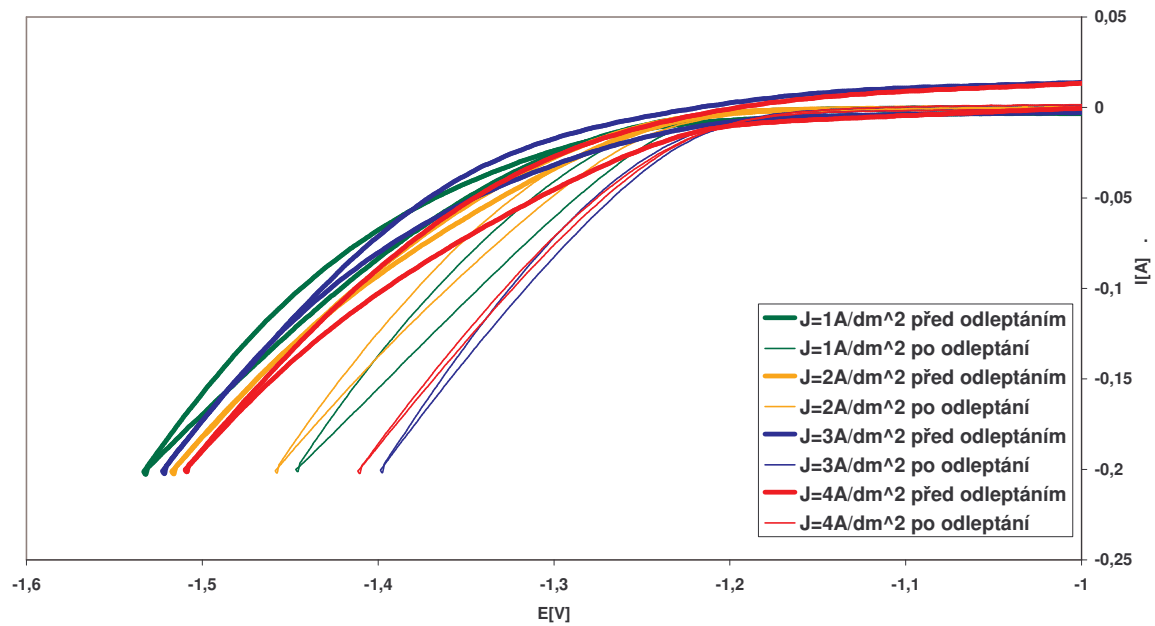
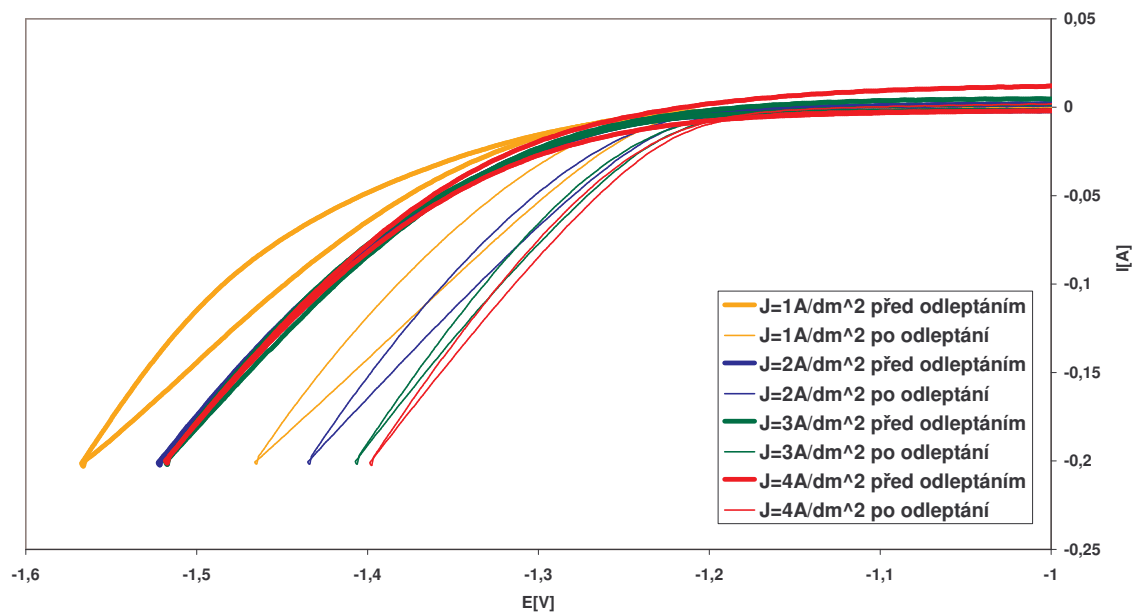
Obrázek 16: Porovnání nejlepších vzorků dle doby pokovování s Ni povlakem, různými J a různých materiálů

Pro další etapy tvorby NiZn slitin byl dle obrázku 16 zvolen vzorek - mosaz: $t = 10 \text{ min}$, $J=2\text{A/dm}^2$ i když nedosáhl nejlepších výsledků. Důvody mého rozhodnutí byly následující: materiál mosaz je výrazně levnější a dostupnější než nikl. Proto je vhodné zpracovávat levný materiál, který má jen průměrné vlastnosti. Dalším důvodem je skutečnost, že tento vzorek vykázal při měření velkou stabilitu a všechny měřené cykly (scany) byly prakticky neměnné. Proto jej lze považovat z hlediska vlastností základního materiálu za velmi vhodný.

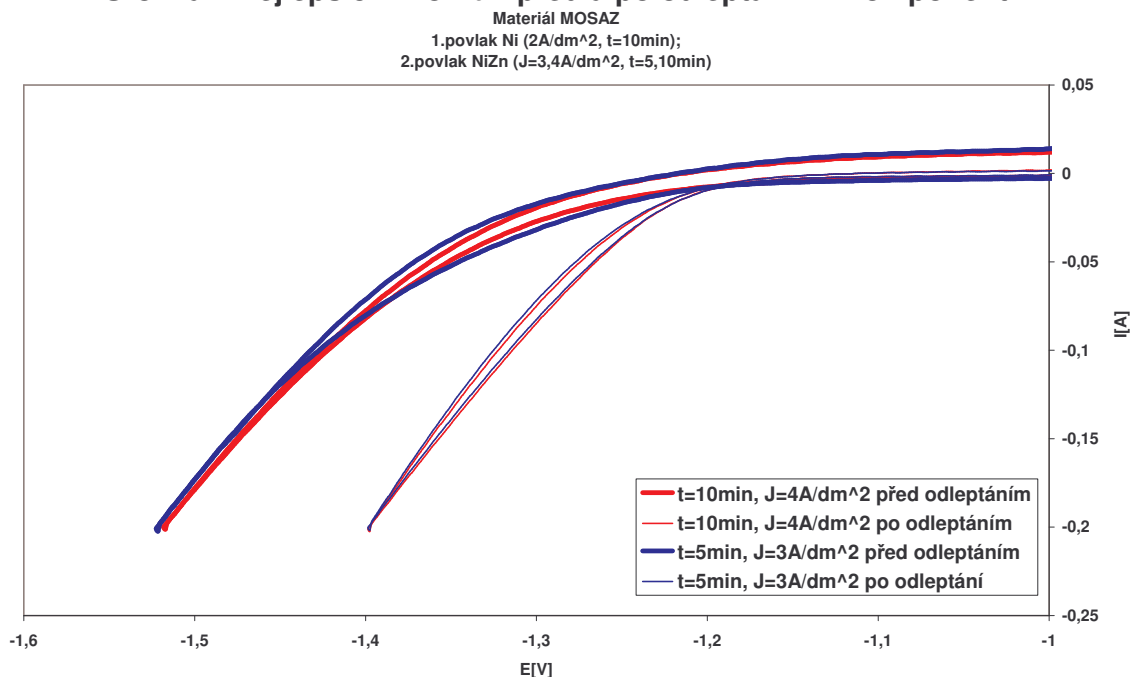
NiZn povlaky jsem dále vytvářel podle podmínek v tabulce 7 (při různých proudových hustotách různých časech pokovování na podkladu z mosazi s niklovým povrchem).

Tabulka 7: Podmínky pro vytváření NiZn povlaků

| | | | | | | | | |
|------------------------|---|----|---|----|---|----|---|----|
| doba pokovování | 5 | 10 | 5 | 10 | 5 | 10 | 5 | 10 |
| J [A/dm ²] | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |

Srovnání všech vzorků $t=5\text{min}$ Materiál MOSAZ, 1.povlak Ni ($2\text{A}/\text{dm}^2$, $t=10\text{min}$); 2.povlak NiZn ($J=1-4\text{A}/\text{dm}^2$, $t=5\text{min}$)Obrázek 17: NiZn povlak $t=5\text{min}$, před a po odleptání Zn komponentSrovnání všech vzorků $t=10\text{min}$ Materiál MOSAZ, 1.povlak Ni ($2\text{A}/\text{dm}^2$, $t=10\text{min}$); 2.povlak NiZn ($J=1-4\text{A}/\text{dm}^2$, $t=10\text{min}$)Obrázek 18: NiZn povlak $t=10\text{min}$, před a po odleptání Zn komponent

Srovnání nejlepších vzorků - před a po odleptání Zn komponent



Obrázek 19: Srovnání nejlepších vzorků z předchozích dvou obrázků (17 a18)

5.4 Srovnání dosažených výsledků

Jak je z obrázku 19 patrné, výsledky obou vzorků se téměř shodují (jak před odleptáním Zn komponent, tak i po něm). Je na dalším výzkumu která kombinace bude lépe vyhovovat. Ze srovnání všech dosažených výsledků vyplývá, že nejvhodnějším materiálem je „čistý“ nikl. Avšak i použitím méně vhodných materiálů (mosaz, železo, ...) s kvalitní povrchovou úpravou, se jeho vlastnostem dokážeme dostatečně přiblížit (alespoň do jisté míry) a dosáhnout podobných elektrokatalytických vlastností jako má nikl samotný.

6 ZÁVĚR

6.1 Současný stav

Vypracováním zadání diplomové práce jsem se podrobněji seznámil s podstatou elektrolýzy a elektrolytickými procesy. Ověřil jsem si elektrochemické vlastnosti různých materiálů při elektrolýze, resp. galvanickém pokovování. Podrobně jsou popsány jednotlivé kroky postupu přípravy Zn, Zn-Ni povlaků. Získal jsem cenné zkušenosti z přípravy a výroby tenkých kovových povlaků v laboratorním prostředí a také z měření a interpretace výsledků. Naznačeny jsou i další směry ve vývoji nových kombinací povrchů a materiálů

Perspektivní výsledky byly dosaženy u posledních dvou vzorků s Ni/NiZn povlakem a odleptanými Zn komponenty na mosazném plechu (viz Obr. 19).

6.2 Shrnutí nových poznatků a jejich přínos

Závěrečné výsledky experimentů provedených na jednotlivých vzorcích dokazují, že je možné vytvořit povrch elektrod s větší aktivní plochou při nezměněných rozměrech.

Vzhledem k výsledným grafům, které jsou pro posouzení zhotovených elektrod klíčové, je patrné, že ne všechny povrchy jsou elektrochemicky stabilní. Je zapotřebí další optimalizace postupu při vytváření povrchů podle chemických, elektrických a fyzikálních faktorů uvedených v kapitole 5.2.2.

Celkem bylo provedeno velké množství „relativně“ přesných měření, jejichž výsledky mohou významně přispívat k dalšímu průběhu výzkumu a tím ho nasměrovat konstruktivním směrem.

6.3 Návrh dalšího postupu

Vhodným postupem by do budoucna mohla být již zmiňovaná optimalizace chemických, elektrických a fyzikálních parametrů, týkajících se pokovovacího děje, uvedených v kapitole 5.2.2. Dalšími materiály, o kterých se dovidáme dobré výsledky z odborné literatury by mohly být titan a platina. Avšak u těchto materiálů hraje nemalou roli jejich cena. Nicméně by stálo za to, ověřit naše postupy i na těchto materiálech, abychom získali co nejvíce výsledků k porovnání.

Dále by mohl být prověřen jiný poměr kovů a podpurných látek (SLOTOLoy) v pokovovací lázni, po případě přidání jiného kovu. Tím by výchozí slitina mohla dosáhnout zajímavých výsledků. Z toho můžeme vhodnou kombinací s proudovou hustotou a časem optimalizovat také tloušťku vrstvy, počet vrstev, vlastnosti vrstvy, apod.

Dle způsobů naznačených v [12] bych do budoucna navrhoval zaměřit se i na způsob umístění vzorků v lázni při galvanické pokovování, tzn. jejich poloha vůči anodám.

Také teplota hraje nemalou roli v galvanickém procesu. Zajímavý by mohl být výsledek vlivu teploty galvanické lázně na vlastnosti elektrod. Dále by bylo vhodné zhotovené povlaky vypálit v peci, při vysoké teplotě, z důvodu odstranění zbylého vodíku ze slitiny.

Jinou možnou variantou zvětšování obsahu povrchu, by mohlo být zdrsňení povrchu Ni elektrody laserem, u kterého jsme dosáhli obstojných výsledků.

Velmi vhodná by také mohla být vizuální kontrola povrchů, například elektronovým mikroskopem.

Současné amatérské, ale i některé profesionální badatelské skupiny se při konstrukci elektrolyzérů zabývají využitím elektrolyzéro se soustřednými trubkovými elektrodami. Současně při napájení takového elektrolyzéro využívají tzv. „pulsního zdroje“. Tato varianta by také mohla přinést spoustu nových možností.

7 POUŽITÁ LITERATURA A OSTATNÍ ZDROJE

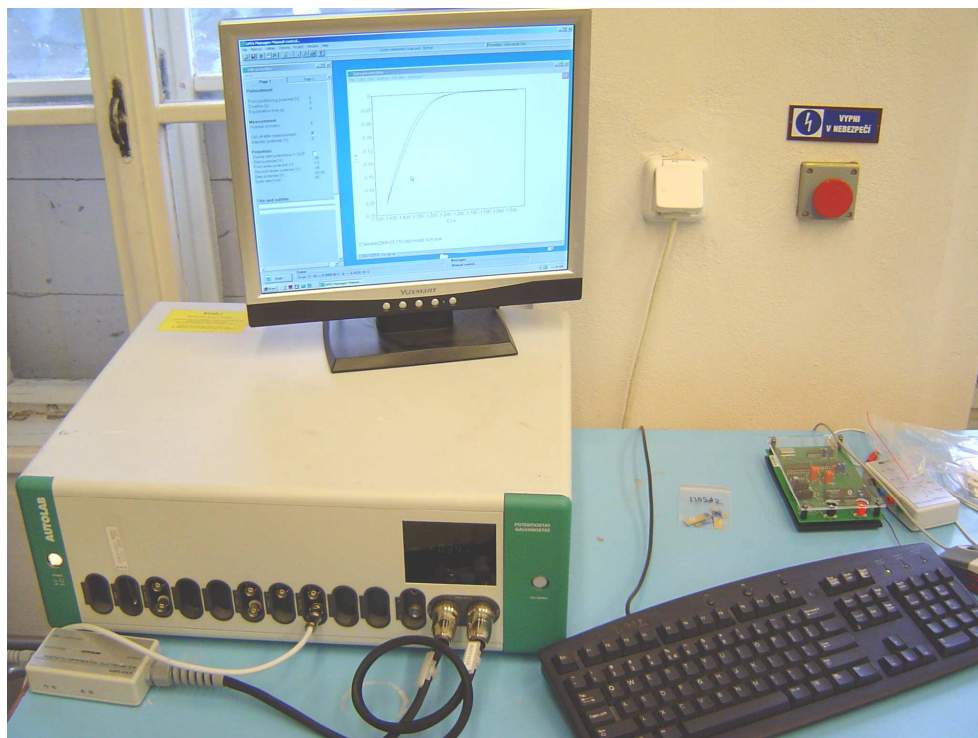
1. Elektrolytické pokusy, *Teorie a praxe elektrolýzy vody*. Dostupné z WWW: <http://fd.getthetruefacts.com/techs/elektrolyza/>
2. HEŘMANSKÝ, B., ŠTOLL, I.: *Energie pro 21. století*, ČVUT '92. Citováno z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrolýza>
3. Navajo - Otevřená encyklopedie, *Elektrolýza*. Dostupné z: WWW: <http://navajo.cz/>
4. TUČEK, M.: *Galvanické pokovování*, Lab02 14.11.2006 4 str. SPŠCH Brno
5. RAMAZAN SOLMAZ, GÜLFEZA KARDAS: *Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coating*, received in revised form 9 December 2005; Dostupné online z WWW: www.sciencedirect.com.
6. FOYET, A., HAUSER, A., SCHÄFER, W.: *Template electrochemical deposition and characterization of zinc-nickel alloy nanomaterial*. received in revised form 12 February 2007; Dostupné online z WWW: www.sciencedirect.com
7. ROUŠAR, I., MICKA, K., KIMLA, A.: *Elektrochemie*, Academia Praha 1982 – 2.doplňující vydání, Tem. skup. 03/6 21-048-81
8. KOUTNÍK, V.: *Anorganická chemie*, SPŠCH Brno 1998 č.2/98
9. BENEŠOVÁ, M., SATRAPOVÁ, H.: *Odmaturuj z chemie*, Didaktis Brno 2002
10. HONZA, J., MAREČEK, A.: *Chemie pro čtyřletá gymnázia*, Nakladatelství Olomouc 1998, ISBN 80-7182-056-3
11. KREJČÍK, V.: *Povrchová úprava kovů I (Pro 2. ročník SOU)*, SNTL Praha 1987
12. KREJČÍK, V.: *Povrchová úprava kovů II (Pro 2. ročník SOU)*, SNTL Praha 1988
13. ŠKEŘÍK, J.: *Technický receptář*, FCC public, PRAHA 1999. ISBN 80-901985-6-2
14. RUML, V., SOUKUP, M.: *Galvanické pokovování*, SNTL, Praha 1981. 04-614-81
15. BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTULÍK, K.: *Elektroanalytická chemie*, Karolinum Praha 2005, ISBN 80-246-1146-5
16. REGNER, A. *Elektrochemické pochody v anorganickém průmyslu* SNTL, Praha 1954, 301-05-113
17. KUNOVJÁNEK, M.: *Elektrolyzér pro výrobu vodíku*, [Diplomová práce]. Vysoké učení technické v Brně, FEKT, Akademický rok: 2007/2008

18. BRESTOVIČ, T.: *Výroba vodíka elektrolyzou vody pomocou slnečnej energie*, [Diplomová práce]. Technická univerzita, Strojní fakulta, Rok: 2006, Košice
19. KNOTEK, T.: *Galvanické povlaky s elektrokatalytickými vlastnostmi*, [Diplomová práce]. Vysoké učení technické v Brně, FEKT, Rok: 2007
20. VANĚK, J., KŘIVÁK, P., NOVÁK, V.: *Alternativní zdroje energie*, VUT v Brně, FEKT, Brno 2006.
21. VONDRÁK, J., BALEJ, J.: *Influence of Mercury on Hydrogen Overvoltage on Solid Metal Electrodes I. Stationary Polarization Curves of Hydrogen Deposition on Pure and Poisoned Electrodes*. *Electrochim. Acta* 15,1653(1970)
22. VONDRÁK, J., BALEJ, J., PASEKA, I.: *Způsob výroby aktivních elektrod s nízkým přepětím*. čs. pat. c. 125479, 15.12.1967

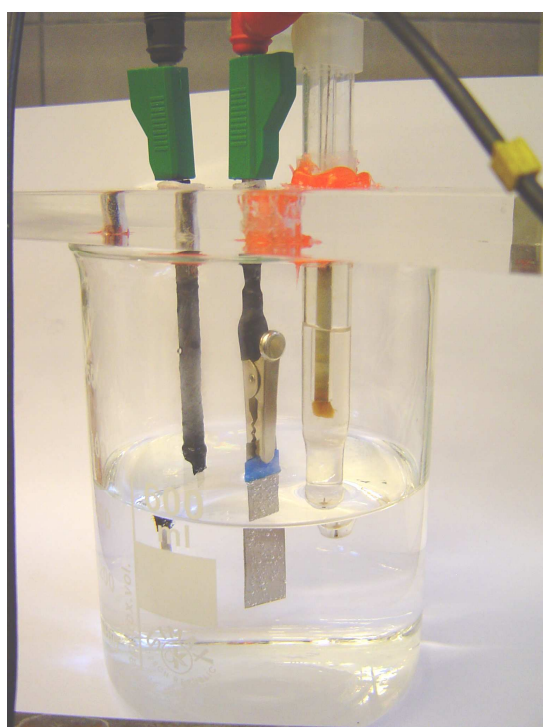
Zkratky

| | | |
|-----|---|-------------------------|
| AAO | – | anodic aluminium oxide |
| AFM | – | atomic force microscopy |

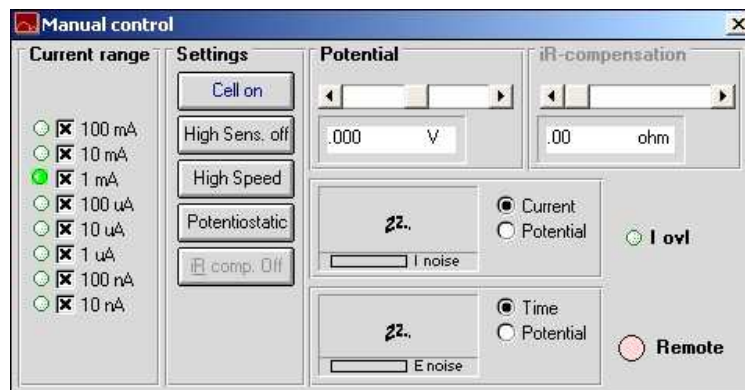
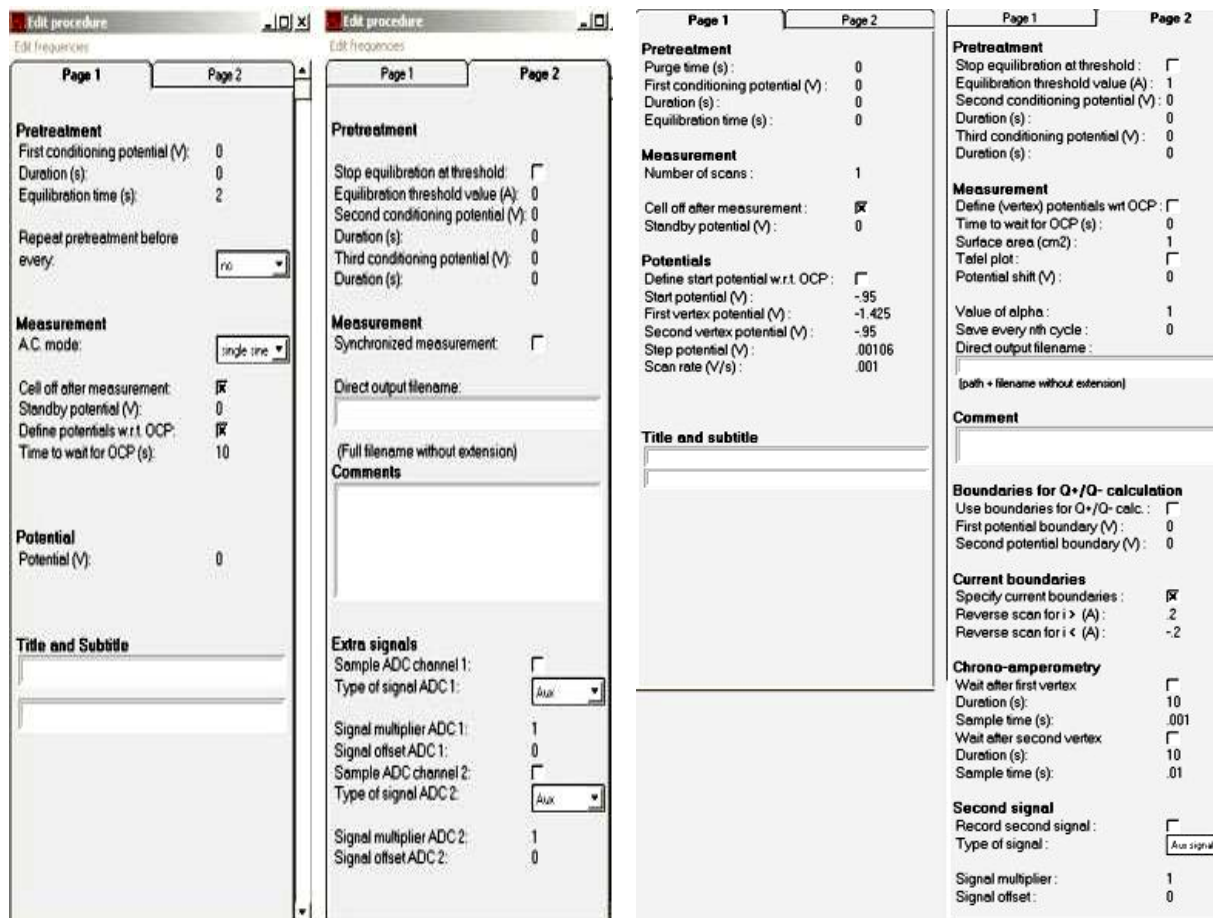
8 PŘÍLOHY



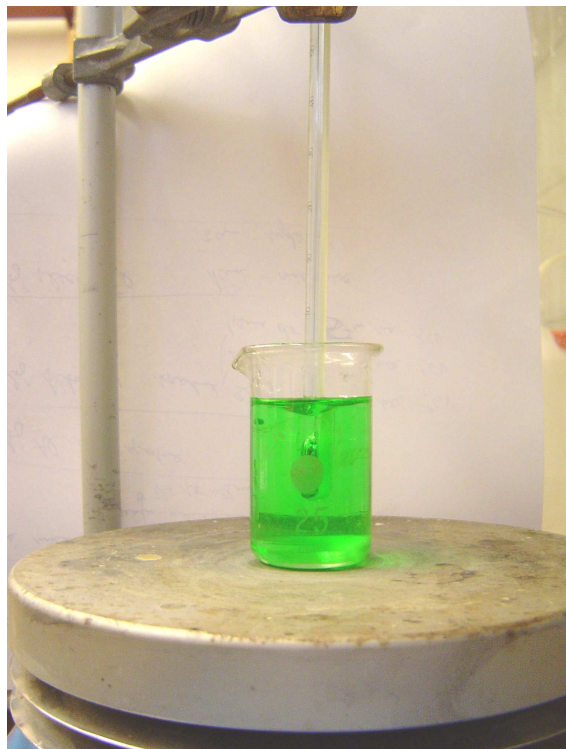
Obrázek 8-1: Foto pracoviště s obslužným PC a potenciostatem



Obrázek 8-2: Foto měřícího tříelektrodeového systému



Obrázek 8-3: Nastavení SW Autolab



Obrázek 8-4: Foto přípravy galvanické lázně



Obrázek 8-5: Foto elektrolytického odmašťování vzorku



Obrázek 8-6: Foto galvanického pokovování



Obrázek 8-7: Foto vyloučeného a znehodnoceného povlaku při nečření lázně



Obrázek 8-8: Foto vyloučeného a znehodnoceného povlaku při dlouhé době pokovování



Obrázek 8-9: Foto vzorku s povlakem NiZn a Ni samotný