



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**

STUDIUM JEVŮ LIMITUJÍCÍCH ŽIVOTNOST SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ NI-ZN

A STUDY OF PHENOMENA THAT LIMIT THE LIFE-SPAN OF NI-ZN SECONDARY CELLS

ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE

SHOTR VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. LADISLAV CHLADIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, Ph.D.

BRNO 2014

Klíčová slova

Alkalické akumulátory, Ni-Zn, životnost, hydroxid nikelnatý, elektrodepozice, dendrity, EQCM

Key words

Alkaline accumulators, Ni-Zn, life-span, nickel hydroxide, electrodeposition, dendrites, EQCM

Název pracoviště

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie

Obsah

1 Úvod	4
2 Cíle disertace	5
3 Experimentální část	6
3.1 Vlivu aditiv snižujících rozpustnost ZnO na dekompoziční kinetiku supersaturovaných elektrolytů	6
3.2 Vliv elektrolytů a aditiv na cyklovatelnost kladné hmoty	7
3.2.1 Vliv zinečnatanových iontů na cyklovatelnost kladné elektrody	7
3.2.2 Stabilizace elektrodové hmoty cyklované v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO	10
3.2.3 Vliv aditiv potlačujících růst dendritů	12
3.3 Studium vylučování zinku na záporné elektrodě	14
3.3.1 Tvorba depozitu při nízkých proudových hustotách	14
3.3.2 Vliv aditiv na tvorbu dendritického růstu	14
3.3.3 Vliv aditiv na korozi a vývin vodíku	17
3.3.4 Vliv pulsní depozice na potlačení mechového depozitu	21
3.3.5 Vliv pulsní depozice na potlačení dendritického růstu	22
4 Závěr	24
5 Použitá literatura	27
6 Seznam použitých zkratk a symbolů	28

1 Úvod

Oblast akumulace elektrické energie pomocí sekundárních článků nachází uplatnění všude tam, kde není možnost přímého spojení mezi její výrobou a koncovou spotřebou. Týká se to především případů, kde je třeba, byť krátkodobě, kompenzovat nespolehlivost tohoto spojení tzv. záložními systémy. Prudký rozvoj různých typů drobných přenosných zařízení, která vyžadují ke své funkci elektrickou energii, tvoří již pomyslný standard životní úrovně ve vyspělých zemích. Spolu se zvýšenou poptávkou po spolehlivých záložních systémech jsou tyto faktory významnou hnací silou ve vývoji různých typů akumulátorových systémů, z nichž největší uplatnění v současnosti mají právě sekundární články. Obecně mezi jejich hlavní výhody patří především konstrukční jednoduchost s absencí mechanicky pohyblivých částí a dále například vysoká účinnost uložení energie, která může být uložena i po delší časový úsek. V současné době je používáno široké spektrum těchto článků, a to s ohledem na specifické požadavky jednotlivých aplikací.

Ni-Zn alkalické články lze z důvodu jejich příznivých parametrů (napětí baterie 1,73 V, hustota naakumulované energie až 80 Wh/kg) a nízké ceny elektrodových materiálů [1] zařadit do oblasti s vysokým potenciálem využití jak pro elektrická či elektronická přenosná zařízení, tak i např. pro aplikaci v automobilovém průmyslu. Dalším klíčovým faktorem, který dnes hraje významný vliv na rozvoj jakéhokoli zdroje elektrické energie, je otázka jeho vlivu na životní prostředí. Zde Ni-Zn články nabízí další přínos oproti konvenčním Ni-Cd, Ni-MH či Li-ion bateriím. Přes všechny uvedené výhody k jejich komerčnímu využívání dochází velice pomalu, a to především z důvodu velkého množství nevyřešených technologických překážek, které brání zajištění stabilních parametrů po dlouhou dobu jejich života (tzv. cyklovatelnost). Mezi hlavní problémy, které v konečném důsledku omezují životnost Ni-Zn článků, patří především dendritický růst a dále redistribuce aktivní hmoty uvnitř Zn elektrody, která způsobuje tzv. tvarové změny v průběhu cyklování [2], [3]. Oba tyto jevy jsou způsobeny rozpustností produktů oxidace záporné Zn elektrody v alkalickém elektrolytu a postupně vedou ke snížení kapacity akumulátoru nebo dokonce ke vzniku zkratu elektrod. V současnosti existuje více přístupů k řešení těchto otázek, nicméně žádný z nich zatím nepřinesl konečné řešení, které by zajistilo vysokou cyklovatelnost (>1000 cyklů) a zároveň zachovalo všechny výše uvedené výhody Ni-Zn článků.

2 Cíle disertace

I přes nesporné výhody, které nabízí Ni-Zn sekundární články, dochází k jejich komerčnímu využívání velmi pozvolna. Největšího pokroku z hlediska životnosti zaznamenaly Ni-Zn baterie v průběhu 90. let při pokusech s elektrolyty se sníženou rozpustností Zn (LSE – z angl. Low Solubility Electrolyte), které potlačily tvarové změny záporné elektrody a pomohly významně prodloužit životnost akumulátorů [4]. Přes dílčí úspěchy s uvedenými typy elektrolytů bylo málo pozornosti věnováno detailnímu studiu vlivu LSE na cyklovatelnost kladné hmoty. Také chybí studie posuzující vliv LSE elektrolytů na depozici zinku v různých fázích nabíjení Ni-Zn článku. Další oblastí, která nebyla v dostupné literatuře blíže zkoumána je studie, posuzující vliv těchto aditiv na rychlost dekompozice tzv. supersaturovaných elektrolytů. Hledání nových povrchově aktivních látek, které by mohly příznivě ovlivňovat proces nabíjení zinkové elektrody, je další nezbytnou oblastí, které je třeba věnovat náležitou pozornost.

Hlavní cíle disertační práce jsou:

- Studium vlivu přísadků snižujících rozpustnost ZnO na dekompoziční kinetiku supersaturovaných elektrolytů
- Studium vlivu zinečnatanových iontů na stabilitu kladné hmoty v elektrolytech na bázi KOH, NaOH a LiOH
- Studium vlivu elektrolytů se sníženou rozpustností zinečnatanových iontů na cyklovatelnost kladné elektrody
- Posouzení možností stabilizace elektrodové hmoty vlivem primární a sekundární kobaltace a přísadkem stabilizačních aditiv
- Vliv nových organických aditiv využívaných pro potlačení dendritického růstu na cyklovatelnost kladné elektrody
- Studium nových, komerčně dostupných organických látek inhibujících dendritický růst na záporné elektrodě a jejich vliv na parametry zinkové elektrody
- Možnosti pulsních režimů při elektro-depozici Zn z vybraných typů LSE elektrolytů s ohledem na požadovanou tvorbu porézního depozitu bez dendritických výrůstků.

Pro možnost posouzení cyklovatelnosti materiálu kladné elektrody v elektrolytech LSE bude využita potenciostatická metoda cyklické voltametrie (CV) ve spojení s měřicí metodou křemenných mikrovah EQCM (z angl. Electrochemical Quartz Crystal Microvawe), která byla využita již při studiu degradace α -fáze různě dopovaných nikl-hydroxidových struktur [5], a která umožňuje nejen stanovení základních elektrochemických parametrů nabíjecího/vybíjecího procesu, ale také přesné měření hmotnostních změn elektrodového materiálu. Z těch lze usuzovat jak na degradační přechody uvnitř materiálu, tak také na povahu interkalačních/adsorpčních aniontových/kationtových skupin, účastnících se oxidačně-redukčních reakcí.

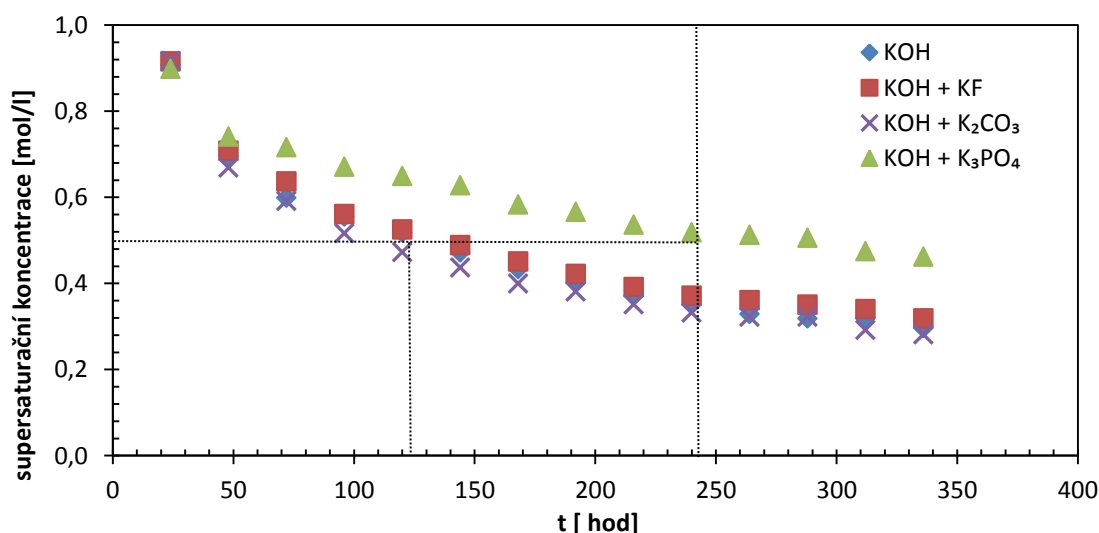
3 Experimentální část

3.1 Vlivu aditiv snižujících rozpustnost ZnO na dekompoziční kinetiku supersaturovaných elektrolytů

Při anodickém vybíjení zinkové elektrody bylo zjištěno, že alkalické elektrolyty mohou přijmout až trojnásobně větší množství rozpuštěného Zn(OH)_4^{2-} , než je jeho rovnovážná koncentrace. Tento elektrolyt se nazývá tzv. supersaturovaný elektrolyt - SZS. Takovýto stav vede na postupnou precipitaci ZnO v objemu elektrolytu a tím na pokles rozpuštěného zinečnanu až k úrovni rovnovážného stavu. Rychlost precipitace je závislá na teplotě, koncentraci základního elektrolytu, stupni nasycení elektrolytu v počátku dekompozice a také se výrazně liší pro různé alkalické elektrolyty [6]. Cílem uvedené kapitoly je posoudit vliv aditiv KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 , které snižují rozpustnost ZnO na rychlost dekompozice zinečnanových iontů.

Vyhodnocení naměřených výsledků

Naměřené časové závislosti supersaturační koncentrace (koncentrace zinečnanu nad úroveň rovnovážného saturevaného stavu) jsou zaznamenány na Obr. 3.1. Z grafu je patrné, že aditiva KF a K_2CO_3 nemají výrazný vliv na rychlost precipitace zinečnanových iontů, zatímco přídavek K_3PO_4 proces dekompozice zpomaluje. Hodnota supersaturační koncentrace dosažená v případě aditiva K_3PO_4 po 240 h měření byla u čistého KOH dosažena již v polovině času, tj. při 120 h. Tato vlastnost je výhodná vzhledem k udržení supernasyceného stavu v elektrolytu baterie, čímž je možné eliminovat srážení ZnO (produkt vybíjení) mimo oblast záporné elektrody. Uvedená vlastnost může vést na snížení poklesu kapacity akumulátoru, a to především v akumulátorech s přebytkem elektrolytu.



Obr. 3.1 Časová změna koncentrace zinečnanů v supersaturovaném stavu pro 6 mol/l KOH a 6 mol/l KOH s přídavkem aditiv snižujících rozpustnost ZnO.

3.2 Vliv elektrolytů a aditiv na cyklovatelnost kladné hmoty

Posouzení vlivu LSE na kladnou hmotu bylo prováděno s využitím metody EQCM. Aktivní hmota $\text{Ni}(\text{OH})_2$ či $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$ byla nanášena srážecím elektrodepozičním mechanismem z roztoku dusičnanu nikelnatého popř. směsi dusičnanu nikelnatého a kobaltnatého na křemenný krystal s pozlaceným elektrodovým systémem. Tato metoda je vhodná z důvodu vysoké reprodukovatelnosti nanesení aktivní hmoty, když hmotnost testovaného materiálu lze přesně nastavit omezením doby depozice. V průběhu měření lze také sledovat hmotnostní změny materiálu a usuzovat z nich na případné deformace struktury aktivní hmoty či na probíhající interkalační/deinterkalační mechanismy.

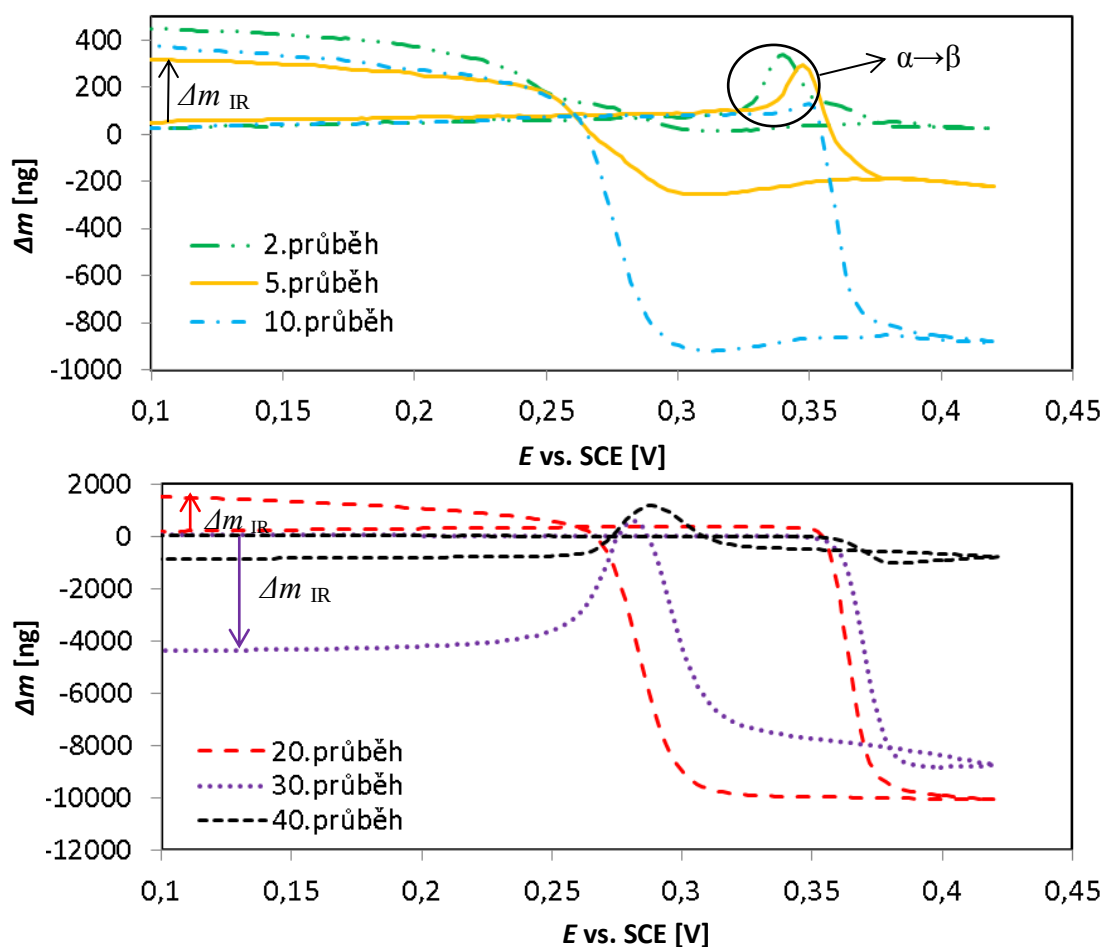
3.2.1 Vliv zinečnatanových iontů na cyklovatelnost kladné elektrody

Vliv zinečnatanových iontů na činnost kladné elektrody byl zkoumán pomocí saturace základních elektrolytů práškovým ZnO. Množství rozpuštěného ZnO se zvyšovalo podle použitého elektrolytu v pořadí KOH, NaOH a LiOH.

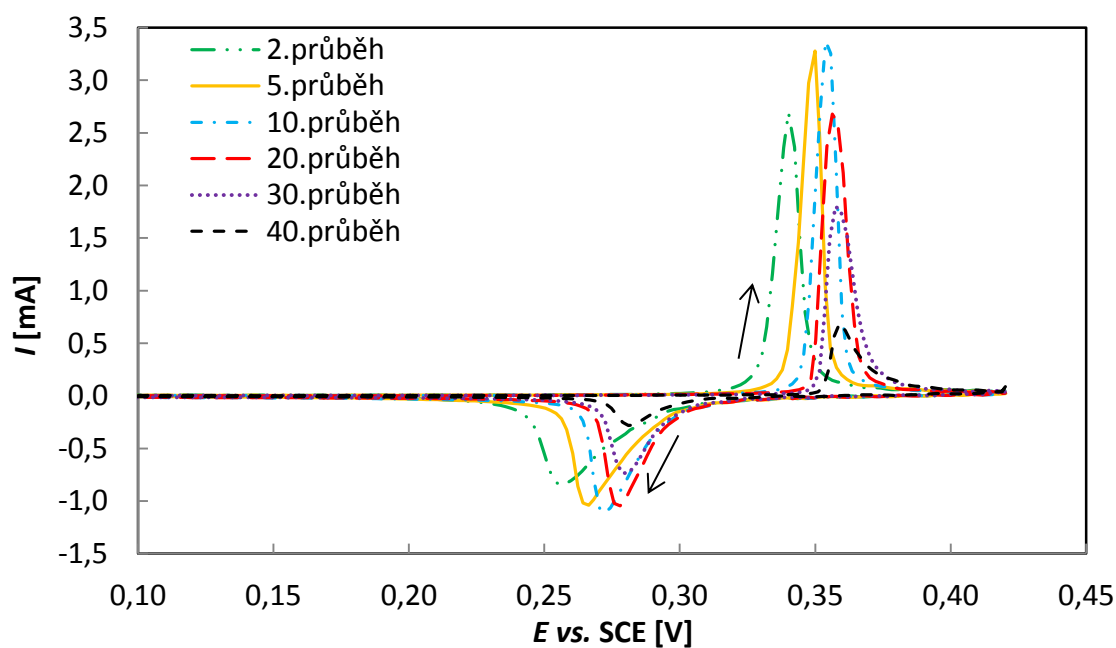
Po ponoření elektrodového systému do měřicího elektrolytu byla hmota na 30 minut ponechána v bezproudém stavu, z důvodu ustálení elektrodového potenciálu a hmotnosti vrstvy. Tato je závislá jak na případné výměně iontů mezi elektrolytem a elektrodovým materiálem, tak na postupné adsorpci iontů na povrch aktivního materiálu. Po ustálení bylo provedeno 100 cyklů metodou cyklické voltametrie rychlostí 1,05 mV/s v potenciálových mezích 0 - 0,42 V vs. SCE. V průběhu cyklování byla sledována změna hmotnosti elektrodového materiálu, která byla zaznamenána do tzv. massogramu (závislost hmotnosti na elektrodovém potenciálu).

Popis chování elektrodové hmoty cyklované v KOH sat. ZnO

Na Obr. 3.2 jsou zaznamenány vybrané průběhy z cyklické voltametrie s odpovídajícími hmotnostními změnami na Obr. 3.3 pro nedopovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cyklovaný v 3 mol/l KOH sat. ZnO. Massogramy jsou z důvodu větší přehlednosti rozděleny do dvou grafů (viz Obr. 3.3) s různým měřítkem osy y. Z průběhu cyklické voltametrie je patrné, že během prvních deseti cyklů dochází k významnému posunu potenciálu oxidačních a redukčních píků ke kladným hodnotám, spolu s nárůstem hodnot proudových maxim I_{ox} a I_{red} . Během těchto deseti cyklů, dochází k postupné přeměně α -fáze na β -fázi hydroxidu nikelnatého, která je patrná z postupného vymizení nárůstu hmotnosti v odpovídajících massogramech (Obr. 3.3 nahoře, vyznačeno $\alpha \rightarrow \beta$). Současně je na massogramech patrný výrazný ireverzibilní nárůst hmotnosti během každého cyklu, v grafu označený jako Δm_{IR} . Mezi 10. a 20. cyklem je pozorován extrémní pokles hmotnosti při přechodu z vybitého do nabitého stavu, který je roven téměř polovině hmotnosti deponované vrstvy a také nejvyšší ireverzibilní nárůst hmotnosti Δm_{IR} . Mezi 20. a 30. průběhem již dochází k postupnému snižování poklesu hmotnosti při nabíjení, který je doprovázený výrazným ireverzibilním úbytkem hmotnosti na konci každého cyklu a současně poklesem jak nabíjecí, tak vybíjecí kapacity elektrodového materiálu. To ukazuje na postupnou degradaci elektrodového materiálu a jeho uvolňování z pracovní elektrody.



Obr. 3.2 Vybrané průběhy z cyklické voltametrie hmoty $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v 3 mol/l KOH saturovaném ZnO.



Obr. 3.3 Naměřené massogramy hmoty $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cyklované v 3 mol/l KOH saturovaného ZnO odpovídající voltametrickým průběhům z Obr. 3.2.

Porovnání vlivu zinečnatanových iontů v elektrolytech KOH, NaOH a LiOH

Na průbězích měrných vybíjecích kapacit byl patrný počáteční nárůst vybíjecí kapacity, ke kterému dochází mezi 1. a 5. vybíjecím cyklem a který lze připsat příznivému vlivu zinečnatanových iontů na cyklování α -fáze hydroxidu nikelnatého. Mezi 5. a 25. cyklem je patrný pokles měrné vybíjecí kapacity, ke kterému dochází v souvislosti s postupnou transformací α -fáze na fázi β . Celková hmotnost elektrody (měřená pro nabitý stav) vykazuje při této transformaci mírně rostoucí tendenci pro všechny tři typy měřených elektrolytů. V této fázi však dochází k prudkému nárůstu výměnné molekulové hmotnosti M_w , která dosahuje pro KOH a 24. cyklus hodnoty 52. Toto vysoké číslo naznačuje, že v průběhu nabití/vybití dochází k významné interkalaci či adsorpci zinečnatanových iontů. Od 25. cyklu již elektrodové hmoty vykazují výrazně odlišné chování v závislosti na měřeném elektrolytu. V KOH a NaOH saturovaných ZnO dochází k postupnému poklesu hmotnosti elektrodového materiálu, který se dále projevuje na klesajících vybíjecích kapacitách hmoty. Odlišné chování vykazuje elektrodová hmota, cyklovaná v LiOH sat. ZnO. Ta v průběhu měření vykazuje kladné ireverzibilní hmotnostní přírůstky a mírně klesající elektrodovou kapacitu, která pro 90. cyklus dosahuje hodnoty srovnatelné s měřením v čistém 3 mol/l LiOH.

Souhrn elektrochemických parametrů pro jednotlivé redoxní páry $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ a $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ cyklované ve výše uvedených typech elektrolytů saturovaných ZnO je uveden v Tab. 3-1. Hodnoty oxidačních a redukčních potenciálů vykazují významný nárůst (v průměru o 56 mV) ve srovnání s potenciály nesaturovaných elektrolytů. Dále lze při saturaci ZnO pozorovat výrazný nárůst oxidačních i redukčních proudů redoxního páru $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ jak při cyklování v 3 mol/l KOH, tak, v menší míře, i pro 3 mol/l NaOH. U redoxního páru $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ došlo vlivem nasycení ZnO ke snížení reverzibility (zvýšení hodnoty $E_{\text{ox-red}}$) o 12-22 mV, u redoxního páru $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ byla reverzibilita výrazně zvýšena u všech třech typů elektrolytů o hodnoty v úzkém rozmezí 28 - 32 mV.

Tab. 3-1 Elektrochemické parametry oxidačních a redukčních píků pro redoxní páry α/γ a β/β elektrodového materiálu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cyklovaného v 3 mol/l KOH, 3 mol/l NaOH a 3 mol/l LiOH saturovaných ZnO, $\Delta E_{\text{ox-red}}$ vyjadřuje změnu potenciálové reverzibility ve srovnání s elektrolyty bez přídavku ZnO.

Fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Elektrolyt	E_{ox} [V]	E_{red} [V]	$E_{\text{ox-red}}$ [V]	I_{ox} [mA]	I_{red} [mA]	$\Delta E_{\text{ox-red}}$ [V]
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})^1$	3 mol/l KOH	0,345	0,256	0,089	2,94	0,85	0,019
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})^2$	sat. ZnO	0,358	0,282	0,076	-	-	-0,028
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})^1$	3 mol/l NaOH	0,337	0,252	0,085	2,3	0,75	0,012
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})^2$	sat. ZnO	0,347	0,273	0,074	-	-	-0,031
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})^1$	3 mol/l LiOH	0,344	0,251	0,093	1,75	0,44	0,022
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})^2$	sat. ZnO	0,363	0,263	0,100	-	-	-0,032

¹ Elektrochemické parametry pro pár $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ byl odečten z 2. průběhu

² Elektrochemické parametry pro pár $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ byl odečten ze 40. průběhu

Měření v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO

Jako základní aditiva snižující rozpustnost ZnO v elektrolytech byly vybrány sloučeniny KF, K₂CO₃ a K₃PO₄. V následujících měřeních byla snaha posoudit jejich vliv na cyklovatelnost a elektrochemické parametry redoxního chování elektrodové hmoty Ni(OH)₂.

V průběhu měření bylo zjištěno, že chování v LSE elektrolytech je shodné s chováním elektrodové hmoty Ni(OH)₂ v čistém 3 mol/l KOH, kde byla degradace připsána vlivu zinečnatanových iontů Zn(OH)₄²⁻. Aditiva snižující rozpustnost ZnO, která obsahují alternativní aniontové skupiny (F⁻, CO₃²⁻ a PO₄³⁻), zrychlují zmíněný proces degradace elektrodového materiálu vlivem zinečnatanových iontů a vedou na rychlou ztrátu funkčnosti tenkovrstvé elektrodové hmoty.

3.2.2 Stabilizace elektrodové hmoty cyklované v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO

Pro stabilizaci elektrodového materiálu bylo využito procesu kobaltace a to jak primární tak sekundární. Primární kobaltace byla prováděna v roztoku s následujícím složením: 0,095 mol/l Ni(NO₃)₂ + 0,005 mol/l Co(NO₃)₂ a 0,09 mol/l Ni(NO₃)₂ + 0,01 mol/l Co(NO₃)₂. Sekundární kobaltace byla provedena dodatečnou kobaltací z roztoku o koncentraci 0,1 mol/l Co(NO₃)₂.

Bylo zjištěno (kap. 3.2.1), že proces degradace kladné hmoty je v elektrolytech NaOH a LiOH částečně, či plně inhibován. Z toho důvodu byla prověřena také možnost stabilizace elektrodové hmoty přidavkem uvedených elektrolytů a to v koncentraci 10 g/l. Tato relativně nízká koncentrace aditiva může ovlivnit chování elektrodového materiálu, přičemž vliv na zvýšení rozpustnosti ZnO nemusí být kritický.

Použití LiOH jako stabilizačního aditiva bylo při přípravě elektrolytu vyloučeno v kombinaci s aditivou KF a K₃PO₄ vzhledem ke srážení LiF respektive Li₃PO₄, které jsou ve vodě téměř nerozpustné. V těchto elektrolytech je však možné provést přidavek elektrolytu NaOH, který alespoň částečně může potlačit projevy zinečnatanových iontů.

Stabilizace kladné hmoty v KOH + KF

Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že zatímco primární kobaltace s 10 % kobaltu nepřispívá zvýšení životnosti elektrodové hmoty, dopování elektrodového materiálu 20 % Co(OH)₂ již vede na stabilní průběh měrných vybíjecích kapacit, které v průběhu měření 100 cyklů klesly z hodnoty 212 mAh/g při druhém cyklu na 210 mAh/g. V průběhu cyklování došlo pouze k malému zvýšení elektrodové hmotnosti o 4 µg a výměnná molekulová hmotnost M_w postupně klesla na hodnotu -0,85. Tato hodnota poukazuje na vynikající dlouhodobou stabilitu.

Sekundární kobaltace, obdobně jako v případě 3 mol/l KOH sat. ZnO bez přidavku aditiva snižujícího rozpustnost, způsobuje pozvolný nárůst měrné vybíjecí kapacity až na hodnotu 297 mAh/g. Tato hodnota je srovnatelná s výchozí hodnotou nedopovaného elektrodového materiálu Ni(OH)₂, který v prvních cyklech obsahuje vysoké procento α -fáze. Negativem uvedeného způsobu stabilizace je významný nárůst elektrodové hmotnosti v průběhu cyklování, který lze připsat vylučování ZnO na povrchu elektrodového materiálu. Průběh výměnné molekulové hmotnosti M_w vykazuje v druhé polovině cyklování mírný pokles na hodnotu $M_w = -4,5$, který by mohl značit

snížení dlouhodobé stability ve srovnání s primárně kobaltovanou hmotou $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$.

Přídavek NaOH, který byl proveden při cyklování primárně kobaltované hmoty $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, přispívá k stabilizaci elektrodové hmoty. Počáteční měrná kapacita 270 mAh/g téměř lineárně klesá v průběhu cyklování na 226 mAh/g při 100. cyklu. Elektroda v průběhu cyklování vykázala nárůst hmotnosti o 10,6 μg a průběh výměnné molekulové hmotnosti klesá, podobně jako v případě sekundárně kobaltované hmoty, na hodnotu $M_w = -5,7$.

Základní elektrochemické parametry oxidačních a redukčních píků na začátku a na konci cyklování jsou shrnuty v Tab. 3-2. Ze všech tří stabilizovaných hmot, u kterých bylo možné odečíst parametry i při 100. cyklu, vykazuje nejvyšší hodnotu redukčního potenciálu ($E_{\text{red}} = 237 \text{ mV}$) elektroda s 10% sekundární kobaltací. Ve srovnání s ostatními elektrodami bude mít zmíněná elektroda vyšší energetickou hustotu, která je závislá právě na hodnotě redukčního potenciálu. Z hlediska potenciálové reverzibility vykazuje sekundárně kobaltovaná hmota hodnotu 76 mV, která je téměř shodná s hodnotou primárně kobaltované hmoty se stejným (10%) podílem kobaltu a pouze o 11 mV vyšší, ve srovnání s primárně kobaltovanou hmotou s dvojnásobkem $\text{Co}(\text{OH})_2$. Elektrodová hmota s 10% primární kobaltací, cyklovaná se stabilizačním přídavkem 10 g/l NaOH, vykazuje podobnou hodnotu redukčního proudu jako sekundárně kobaltovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avšak redukční potenciál je významně snížen na hodnotu 196 mV. Nejnižší hodnotu redukčního potenciálu, spolu s nízkými oxidačními a redukčními proudy vykazuje primárně kobaltovaná hmota s 20 % kobaltu.

Tab. 3-2 Parametry oxidačních a redukčních píků ve 2. a 100. cyklu pro kobaltem stabilizované hmoty měřené v 3 mol/l KOH + 1 mol/l KF sat. ZnO a stabilizační přídavek 10 g/l NaOH.

Hmota/ stabilizace	Cyklus	E_{ox} [V]	E_{red} [V]	$E_{\text{ox-red}}$ [V]	I_{ox} [mA]	I_{red} [mA]
Ni(OH)₂	2. cyklus	0,305	0,217	0,088	2,49	0,51
	100. cyklus	-	-	-	-	-
Ni_{0,9}Co_{0,1}(OH)₂	2. cyklus	0,267	0,201	0,066	0,44	0,25
	100. cyklus	-	-	-	-	-
Ni_{0,8}Co_{0,2}(OH)₂	2. cyklus	0,265	0,215	0,050	0,32	0,25
	100. cyklus	0,252	0,187	0,065	0,23	0,23
Ni(OH)₂ + 10% SK	2. cyklus	0,288	0,201	0,087	1,82	0,57
	100. cyklus	0,313	0,237	0,076	1,16	0,7
Ni_{0,9}Co_{0,1}(OH)₂ + 10g/l NaOH	2. cyklus	0,259	0,194	0,065	0,72	0,4
	100. cyklus	0,273	0,196	0,077	0,49	0,67

Stabilizace kladné hmoty v KOH + K₂CO₃ a v KOH + K₃PO₄

Obdobně jako v případě aditiva KF byla zkoumána stabilizace kladné elektrody v elektrolytech na bázi K₂CO₃ či K₃PO₄.

V případě aditiva K₂CO₃ byla stabilizace dosažena při všech třech způsobech kobaltace, zatímco aditivum K₃PO₄ vykazovalo stabilní chování pouze při 20% primární

kobaltaci a 10% sekundární kobaltaci. Přídavek 10 g/l NaOH způsobil pouze částečné navýšení životnosti elektrody s 10% primární kobaltací. Nejvyšší redukční potenciál elektrody s 10% sekundární kobaltací byl naměřen v případě aditiva KF.

3.2.3 Vliv aditiv potlačujících růst dendritů

Vliv povrchově aktivních látek na cyklovatelnost kladné hmoty byl studován na sekundárně kobaltovaném Ni(OH)_2 s 10 % Co(OH)_2 , u kterého je možné provést vyhodnocení vlivu aditiv také na vylučování ZnO na povrchu hmoty.

Do skupiny zkoumaných aditiv byly vybrány sloučeniny, které jsou komerčně dostupné a jsou využívány buď přímo v galvanickém průmyslu jako leskutvorné přísady do zinkovacích lázní (od firem Basf, Pragochema) nebo jako komerčně dostupné tenzidy, které vynikají dobrou biologickou odbouratelností a tedy kompatibilitou se životním prostředím. Níže je uveden soupis použitých aditiv včetně základních dostupných informací.

Vybraná aditiva používaná jako povrchově aktivní látky

Spolapon AES 242 - Anionaktivní tenzid, jedná se o laurylethersulfát sodný, smáčedlo používané pro výrobu pracích a čistících prostředků, biologicky odbouratelný.

Slovasol 2520/2 - Alkylpolyglykoether – neionogenní tenzid využívaný jako smáčedlo a korozní inhibitor.

TWEEN 20 - Neionogenní detergent na bázi kyseliny laurové, používá se v mycích prostředcích a kosmetice.

Alfonal K - Neionogenní tenzid, jedná se diethanolamid kyseliny kokosové a je využíván v textilním či kožedělném průmyslu jako smáčedlo. Má také schopnost zvyšovat viskozitu tenzidových roztoků. Biologicky snadno odbouratelný.

Vybraná aditiva používaná při galvanickém pokovování:

Lugalvan P - Vodný roztok polymerních amoniových skupin od firmy BASF, využívaný jako základní leštidlo zinkovacích lázní a korozní inhibitor.

Lugalvan G35 - Jedná se o látku ze skupiny polyethyleniminů, používá se jako leštící přísada v zinkovacích lázních a také jako korozní inhibitor. Přesné složení je know-how firmy BASF.

3401 - Přísada zinkovacích lázní od firmy Pragochema.

CTAB - Cetyltrimethylammonium bromid, využívaný jako kationaktivní surfactant, využívaný při syntéze zlatých nanočástic, dostupný v sortimentu firmy Sigma-Aldrich.

V případě neionogenního aditiva Tween 20 vykazuje elektrodový materiál podobné chování, jako bylo naměřeno v případě použití elektrolytů se sníženou rozpustností ZnO. Po počátečním poklesu měrné vybíjecí kapacity na hodnotu 231 mAh/g v 13. cyklu byl zaznamenán opětovný nárůst na konečných 281 mAh/g

při 100. cyklu. V průběhu cyklování byl však zaznamenán nárůst hmotnosti elektrodové hmoty o 11,7 μg , což je zhruba poloviční hodnota ve srovnání s hmotnostním nárůstem naměřeným u 3 mol/l KOH sat. ZnO. Průběh výměnné molekulové hmotnosti byl stabilní během celého měření.

Anionaktivní aditivum Slovasol AES 242 vykazuje stabilní hodnotu měrné vybíjecí kapacity, která je od 15. cyklu na hodnotě 230 mAh/g. Nárůst hmotnosti v průběhu cyklování byl snížen, v případě tohoto aditiva, na 5 μg a průběh M_w byl stabilní s maximální hodnotou -1,8.

Neionogenní aditivum Spolapon 252/0 vykazovalo nízkou hodnotu měrné vybíjecí kapacity na začátku cyklování – 152 mAh/g. V průběhu cyklování však došlo k výraznému nárůstu na hodnotu 198 mAh/g. Nárůst měrné kapacity byl obdobně jako v případě aditiva Tween 20 doprovázen nárůstem hmotnosti o 12,5 μg .

V případě neionogenního tenzidu Alfonalu K byla naměřena velice nízká měrná vybíjecí kapacita, u které navíc došlo od 20. cyklu ke ztrátě soudržnosti hmoty a k jejímu odpadnutí od elektrody. V průběhu výměnné molekulové hmotnosti M_w byl pozorován opět výrazný pík, jehož maximální hodnota leží v oblasti nejstrmějšího poklesu hmotnosti elektrody.

Aditiva CTAB a Lugalvan P vykazují dobrou stabilitu vybíjecích kapacit v průběhu cyklování. Průběhy jsou od 10. cyklu téměř shodné, když měrná vybíjecí kapacita v 15. cyklu je 207 mAh/g a téměř linárně narůstá na konečných 240 mAh/g. Výrazný rozdíl je však v nárůstu hmotnosti při působení jednotlivých látek. Zatímco v případě aditiva Lugalvan P došlo k nárůstu hmotnosti o 34 μg , v případě aditiva CTAB došlo k nárůstu o 7,8 μg . Průběh výměnné molekulové hmotnosti byl u obou měřených aditiv stabilní s maximální hodnotou -2,6 pro aditivum CTAB.

Aditiva Lugalvan G-35 a 3401 vykazují nestabilní chování vybíjecích kapacit. Opět dochází k poklesu hmotnosti elektrodového materiálu doprovázeného výrazným píkem ve výměnné molekulové hmotnosti. V případě aditiva 3401 dochází ke ztrátě aktivního materiálu již od 5. cyklu, v případě aditiva Lugalvan G-35 je pokles hmotnosti pozorován od 15. cyklu. Maximální hodnota M_w (v absolutní hodnotě) dosáhla hodnoty -96 u aditiva 3401 a u aditiva Lugalvan G-35 byla naměřena maximální hodnota -170. V tomto případě lze, vzhledem k velmi vysoké hodnotě maximální výměnné hmotnosti, předpokládat také částečnou účast molekul aditiva Lugalvan G-35.

3.3 Studium vylučování zinku na záporné elektrodě

Cílem kapitoly je posouzení vlivu vybraných aditiv na morfologii Zn depositu v oblasti nízkých proudových hustot a v oblasti vysokého přepětí. Mezi zkoumaná aditiva jsou zařazeny jednak přísady snižující rozpustnost ZnO (KF, K_2CO_3 , K_3PO_4) a dále anionaktivní (Spolapon AES 242), kationaktivní (CTAB) a neionogenní (Slovasol 2520/2, Alfonal K, Tween 20) povrchově aktivní látky, které by pomocí adsorpčních procesů mohla inhibovat růst dendritů a tak prodloužit životnost Ni-Zn akumulátorů. Mezi vybraná aditiva jsou zařazeny také látky, bez přesného určení své povahy (Lugalvan P, Lugalvan G-35 a 3401), které jsou průmyslově využívány jako leštící přísady při pokovovacích procesech. Deponované vrstvy budou charakterizovány z morfologického hlediska pomocí elektronového mikroskopu. Dále bude provedeno porovnání vlivu výše zmíněných aditiv na vývin vodíku, který je důležitý především při použití porézních 3-D struktur a na korozní parametry zinkové elektrody. V závěrečné části kapitoly bude provedeno studium možností pulsního nabíjení Ni-Zn akumulátorů (v širokém rozmezí depozičních frekvencí) s ohledem na potlačení tvorby houbovitého depositu a tvorby dendritů.

3.3.1 Tvorba depositu při nízkých proudových hustotách

Z hlediska tvorby mechového depositu v oblasti nízkých proudových hustot, všechna měřená aditiva, mimo Alfonal K, vykazala příznivý vliv. Ten se projevil buď snížením množství mechového depositu (Spolapon AES 242), tvorbou krystalických shluků, které vykazovaly symetrický růst (Slovasol 2520/2, Tween 20, Lugalvan P a 3401), a nebo vytvářením rovnoměrně deponované vrstvy (Lugalvan G-35, CTAB).

3.3.2 Vliv aditiv na tvorbu dendritického růstu

Dendritický růst zinku je klíčovým faktorem, limitujícím životnost Ni-Zn článků. K dendritickému růstu dochází při vysokých proudových hustotách resp. při vysokém katodickém přepětí Zn elektrody. Růst dendritů je upřednostňován v elektrolytech s nízkou koncentrací zinečnanu. Tato nízká koncentrace zinečnanu je v akumulátorech přítomna v závěrečné fázi nabíjení Ni-Zn akumulátoru, kdy většina nabíjecích režimů pracuje v potenciostatickém modu (nabíjení je řízeno přikládaným potenciálem, nikoli vnuceným proudem). Z toho důvodu bylo provedeno srovnání vlivu aditiv na růst dendritů při potenciálově řízené depozici.

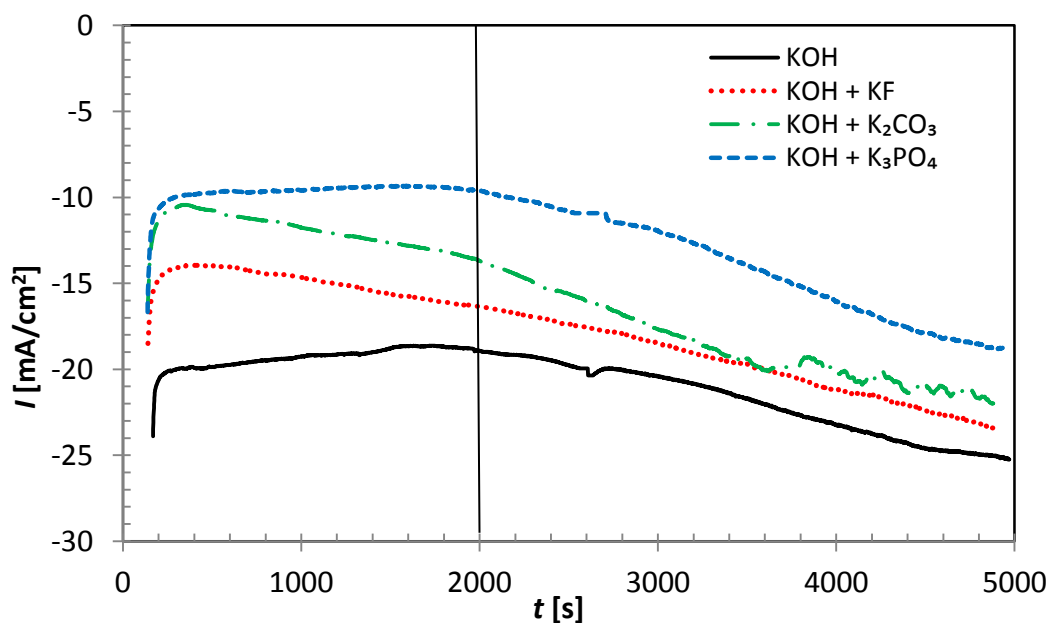
Vliv aditiv na inhibici či propagaci dendritického růstu byl sledován při potenciostatické depozici s katodickým přepětím 120 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody. Depozice probíhala na vyleštěné cínové pracovní elektrodě s velikostí aktivní plochy 2 cm^2 po dobu 80 minut.

Tvorba dendritů z elektrolytů se sníženou rozpustností ZnO

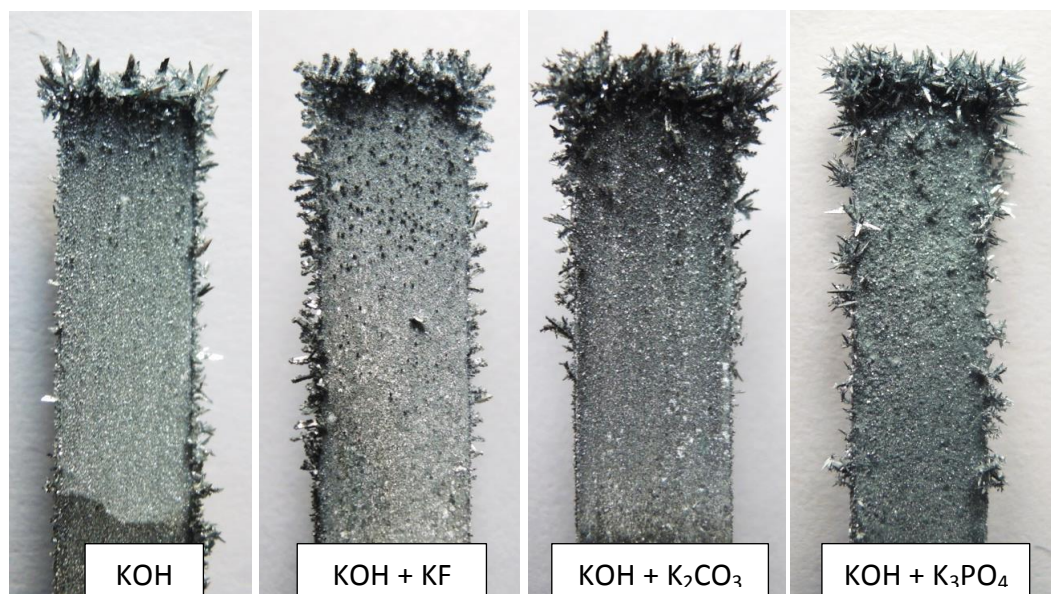
Vývoj proudu při katodickém přepětí 120 mV pro elektrolyty se sníženou rozpustností ZnO je patrný z Obr. 3.4. K ustálení proudu došlo po zhruba 200 s na hodnotách 20 mA/cm^2 pro 6 mol/l KOH, 14 mA/cm^2 pro 1 mol/l přísad KF a cca 10 mA/cm^2 pro přísadky K_2CO_3 a K_3PO_4 . U čistého KOH a KOH s přísadkou K_3PO_4 byl průběh proudu stabilizován do doby 2000 s. Z toho lze usoudit, že během této doby nedocházelo k výraznému zvětšení aktivní plochy depositu především v kontextu tvorby dendritů. Po 30 minutách depozice byl patrný postupný nárůst proudové odezvy, který byl pozorován i u 1 mol/l přísadky K_2CO_3 a KF. To naznačuje výrazné změny

v aktivním povrchu depositu, které lze připsat tvorbě dendritů. Na Obr. 3.5 jsou patrné výrazné shluky vytvořených dendritů, které se vyskytují především na spodní straně elektrody. Hmotnost vyloučených dendritů byla stanovena jejich vážením po otření elektrody polyuretanovou stěrkou. Navážené hmotnosti jsou uvedené v Tab. 3-3. Hmotnost vyloučených dendritů byla podobná i v 6 mol/l KOH a s přidavkem 1 mol/l KF. Rozdíl byl pozorovatelný pouze ve tvaru dendritů. Zatímco v 6 mol/l KOH rostly masivní a ostré dendrity, přidavek KF vedl k tvorbě kratších, rovnoměrněji rozložených dendritů se zakulacenou špičkou. V elektrolytu K_2CO_3 došlo k tvorbě největšího množství dendritů (25,2 mg), které rostly do největší vzdálenosti od povrchu elektrody. Aditivum K_3PO_4 iniciovalo vznik tenkých a ostrých dendritů, jejichž hmotnost byla nejnižší.

Nejlepší parametry depositu z posuzovaných aditiv snižujících rozpustnost ZnO vykazala příměs KF, která vytvářela zaoblené dendrity, které dorostly nejkratší vzdálenosti od povrchu elektrody. Naproti tomu aditivum K_2CO_3 způsobovalo růst dlouhých ostrých dendritů, které dorostly do největší vzdálenosti od povrchu elektrody. Hmotnost deponovaných dendritů byla v přítomnosti K_2CO_3 také nejvyšší.



Obr. 3.4 Časový průběh proudu při depozici zinku z 6 mol/l KOH a z elektrolytů snižujících rozpustnost ZnO o koncentraci 1 mol/l (syceno 30 g/l ZnO).



Obr. 3.5 Vliv aditiv snižujících rozpustnost ZnO na morfologie Zn depositu v oblasti dendritického růstu. Použitá koncentrace KOH - 6 mol/l, aditiva – 1 mol/l Deponováno při přepětí 120 mV pod dobu 80 min.

Tab. 3-3 Hmotnost dendritického depositu v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO.

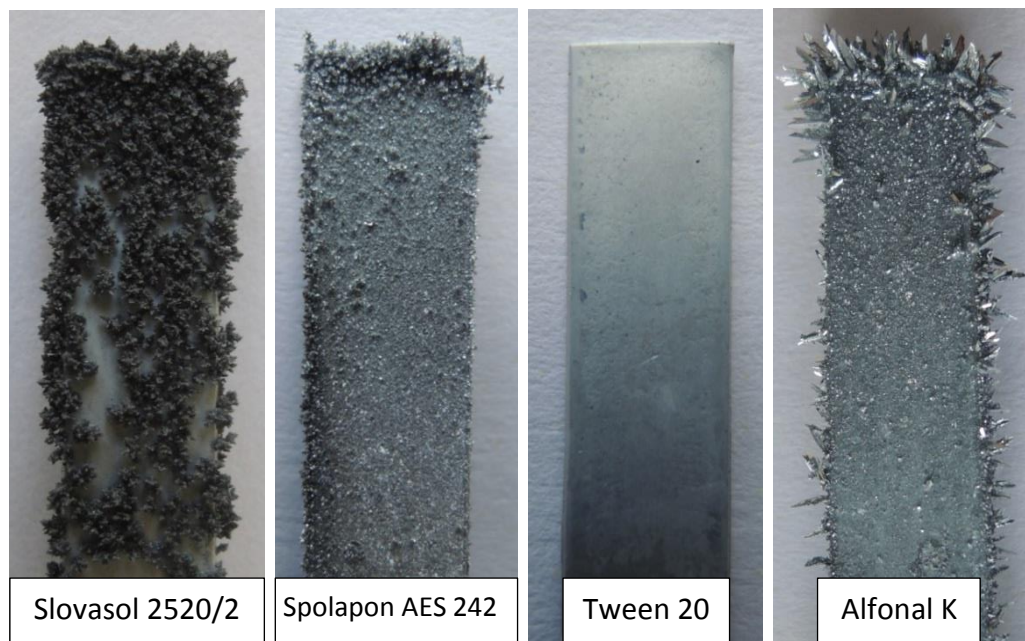
Elektrolyt	6 mol/l KOH	6 mol/l KOH + 1 mol/l KF	6 mol/l KOH + 1 mol/l K ₂ CO ₃	6 mol/l KOH + 1 mol/l K ₃ PO ₄
Hmotnost dendritů [mg]	22,5	23	25,2	17,6

Růst dendritů z elektrolytů s přidávkou anionaktivních a neionogenních aditiv

V případě aditiv Spolapon AES 242 a Alfonal K byla po ustálení naměřena proudová hustota 18 mA/cm², která je blízká hodnotě proudu pro čistý 6 mol/l KOH. Zatímco u aditiva Spolapon nedocházelo v průběhu depozice k výrazným změnám proudové hustoty, v případě aditiva Alfonal K byl pozorován nárůst proudu v oblasti po 30 minutách depozice. Tento nárůst je opět možné pozorovat v souvislosti s propagací dendritického růstu. U aditiva Spolapon AES 242 nedošlo v průběhu depozice k výraznějšímu růstu dendritů, přestože rychlost depozice byla téměř shodná ve srovnání s čistým 6 mol/l KOH.

Použití aditiva Slovasol 2520/2 znamenalo výrazné změny v průběhu depozice v proudové hustotě. Zatímco na počátku depozice byl depoziční proud 4 mA/cm², v konečné fázi dosáhla proudová hustota hodnoty -27 mA/cm², přičemž tato proudová hustota byla téměř konstantní v posledních 20 minutách depozice. Na elektrodě i přes vyšší proudovou hustotu nejsou patrné dendritické výrůstky. Elektroda je pokryta tmavými shluky Zn krystalů, které svojí barvou odpovídají shlukům, které byly pozorovány pod mikroskopem při galvanostatické depozici proudem 10 mA/cm². Nárůst proudu lze připsat postupnému nárůstu aktivní plochy shluků, které v závěrečné fázi depozice pokryly téměř celou plochu elektrody. Z toho důvodu byl nárůst proudu zpomalen v závěrečné fázi depozice.

Aditivum Tween 20 v koncentraci 500 ppm výrazně inhibovalo depoziční proces při přepětí 120 mV vs. $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Depoziční proud byl po ustálení pod $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Na povrchu elektrody není patrné jakékoliv vyloučení Zn povlaku.



Obr. 3.6 Vliv neionogenních aditiv anionaktivního aditiva Spolapon AES 242 na morfologii Zn depositu v oblasti dendritického růstu. Deponováno z 6 mol/l KOH + 30 g/l ZnO při přepětí 120 mV, po dobu 80 min.

Růst dendritů z elektrolytů s přidávkou aditiv využívaných v galvanickém průmyslu

Při přepětí 120 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody byly všechny měřené proudové hustoty sníženy ve srovnání s čistým 6 mol/l KOH. Aditiva 3401 a CTAB dosáhly proudových hustot 14 a $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Při těchto proudových hustotách nebyla patrná tvorba dendritického depositu. V případě aditiva 3401 byl deponován černý deposit, obsahující rovnoměrně rozprostřené shluky krystalů.

Aditiva Lugalvan G-35 a Lugalvan P vytvářela při katodickém přepětí 120 mV šedý deposit, který byl rovnoměrně rozprostřen po celé ploše elektrody. V případě aditiva Lugalvan P došlo v průběhu depozice k navýšení proudové hustoty na $-4,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, zatímco Lugalvan G-35 způsobil pokles depozičního proudu na hodnotu $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

3.3.3 Vliv aditiv na korozi a vývin vodíku

Koroze zinkové elektrody a vývin vodíku přímo určují samovybíjení Ni-Zn článku a z literatury [7] je patrné, že oba procesy jsou výrazně závislé na měřeném prostředí. Z tohoto důvodu bylo provedeno měření potenciodynamických křivek zinkové elektrody v elektrolytech se sníženou rozpustností a s přidávkou aditiv potlačujících dendritický růst. Vzhledem k tomu, že elektrolyt v plně nabitěm stavu akumulátoru obsahuje velice malé množství zinečnatanových iontů, bylo měření potenciodynamických křivek provedeno v elektrolytech bez přidávky ZnO.

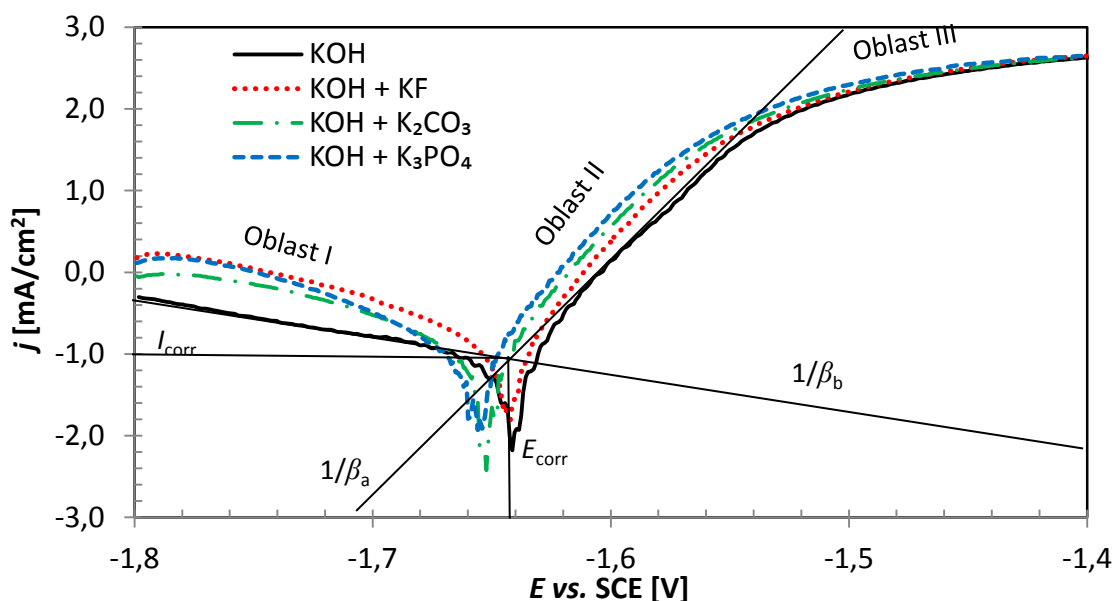
To umožnilo mimo jiné posoudit velikost vývinu vodíku v katodické části potenciodynamických křivek.

Měření bylo provedeno v tří-elektrodevém zapojení. Jako pracovní elektroda byl použit 10 mm dlouhý Zn drát o průměru 2 mm (velikost aktivní plochy $0,659 \text{ cm}^2$) a jako proti-elektroda byl použit platinový plíšek. Z důvodu potlačení difúzních jevů, které by při vyšších rychlostech elektrodevých reakcí limitovaly reakční kinetiku, byl měřený elektrolyt míchán na magnetické míchačce rychlostí $600 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$.

Vliv elektrolytů se sníženou rozpustností

Na Obr. 3.7 jsou zaznamenány potenciodynamické křivky zinkové elektrody měřené v čistém 6 mol/l KOH a elektrolytech s přidávkou 1 mol/l KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 . Na začátku měření (oblast I) je proudová odezva výsledkem reakce vývinu vodíku na zinkové elektrodě. S nárůstem potenciálu jednak klesá reakční rychlost vývinu vodíku a jednak se začíná uplatňovat také reakce rozpouštění zinku. Tato reakce je dominantní vůči reakci vývinu vodíku až v oblasti II, ve které je opět patrná lineární závislost logaritmu proudu na vloženém napětí. Zde je možné opět proložením získat tafelovu směrnicí reakce rozpouštění zinku, která je charakterizována převrácenou hodnotou směrnice β_a . V oblasti mezi reakcí vývinu vodíku a rozpouštění zinku je patrný výrazný pík, který značí průchod měřeného proudu nulovou hodnotou. V místě průchodu proudu nulou (při potenciálu E_{corr}) jsou rychlosti uvedených reakcí v rovnováze a mají určitou hodnotu (I_{corr}), přestože měřená hodnota proudu je nulová. Tuto hodnotu výměnného proudu lze aproximovat pomocí Tafelových směrnic jednotlivých reakcí, které byly získány v oblastech jejich dominance (oblast I a II). Při dalším zvyšování potenciálu dochází k ohybu křivek do oblasti III. Tato nelineární oblast je charakterizována vysokou reakční rychlostí rozpouštění zinku, která je však řízena nikoli pouze aktivační energií, ale rychlost reakce začíná být také limitována konečnou hodnotou difúze rozpuštěného zinku od elektrody do elektrolytu.

Hodnoty korozních potenciálů E_{corr} , korozních proudů I_{corr} a parametrů β_a a β_b , včetně vypočtené korozní rychlosti CR pro 6 mol/l KOH a LSE elektrolyty, lze nalézt v Tab. 3-4. Hodnoty koeficientu β_a , který je charakteristický pro reakci rozpouštění zinku, se pohybují v rozmezí 35,9 – 39,6 mV/dec, přičemž v literatuře jsou uváděny hodnoty $42 \pm 5 \text{ mV/dec}$, získané měřením na rotační diskové elektrodě [7]. Z hodnot uvedených korozních proudů je patrný výrazný nárůst u všech uvedených aditiv. Nejnižší nárůst korozního proudu byl naměřen u přidavku K_3PO_4 , avšak i toto zvýšení je téměř dvojnásobné oproti čistému 6 mol/l KOH. Nejvyšší korozní proud byl naměřen v elektrolytu s přidávkou KF, kde korozní rychlost CR se zvýšila trojnásobně oproti čistému KOH.



Obr. 3.7 Potenciodynamické křivky Zn elektrody v elektrolytu 6 mol/l KOH a elektrolytech s 1 mol/l přísadky KF, K₂CO₃ a K₃PO₄.

Tab. 3-4 Korozní parametry zinkové elektrody v 6 mol/l KOH a v elektrolytech se sníženou rozpustností – 1 mol/l přísadky KF, K₂CO₃ a K₃PO₄.

Elektrolyt	Aditivum	β_a [mV]	β_b [mV]	E_{corr} vs. SCE [V]	I_{corr} [μ A/cm ²]	CR [mm/rok]
6 mol/l KOH	-	35,9	198,1	-1,642	83,6	0,20
	1 mol/l KF	39,6	171	-1,641	254,2	0,60
	1 mol/l K ₂ CO ₃	39,5	154	-1,653	168,5	0,40
	1 mol/l K ₃ PO ₄	37	116	-1,655	153,3	0,40

Ze závislosti proudu v katodické oblasti polarizace elektrod je patrné, že všechna měřená aditiva výrazně urychlují proces tvorby vodíku na záporné elektrodě. Přídavek KF zvyšuje vývin vodíku cca. 4× ve srovnání s čistým 6 mol/l KOH. Z Tab. 3-4 je patrné, že přísadky uvedených aditiv snižují také parametr β_b , který úzce souvisí s aktivační energií reakce vývinu vodíku. Výrazné zvýšení vývinu vodíku v elektrolytech používaných pro redukci objemových změn na bázi KF, K₂CO₃ a K₃PO₄, bude mít negativní vliv na nárůst plynování článku, především v konečné fázi nabíjení, a dále na snížení celkové proudové účinnosti procesu nabíjení.

Vliv neionogenních a anionaktivních tenzidů

Z naměřených potenciodynamických křivek bylo pozorováno, že aditivum Alfonal K vykazuje průběh shodný s průběhem křivky naměřené v čistém 6 mol/l KOH. Z toho lze vyvodit, že ani jedna z probíhajících reakcí (vývin vodíku a rozpouštění zinku) není uvedenou přísadou ovlivněna. Je tedy pravděpodobné, že uvedená přísada neinteraguje s povrchem Zn elektrody. U ostatních aditiv došlo k výrazné změně v chování zinkové elektrody.

U anionaktivního tenzidu Spolapon AES 242 byla zřetelná změna průběhu v anodické části (nad rovnovážným – korozním potenciálem E_{corr}), která obsahuje dvě

linearizované části, ke kterým dochází při reakci rozpouštění zinku (Oblast A_1 a A_2). Reakce v oblasti A_1 vykazuje podobný průběh jako v případě čistého 6 mol/l KOH, avšak je posunuta o rozdíl korozního potenciálu. Tento posun je způsoben vlivem přítomnosti aditiva, které je adsorbováno na povrchu Zn elektrody a brání reakci rozpouštění zinku. Při přechodu z oblasti A_1 do A_2 je velikost anodické polarizace tak velká, že začne překonávat adsorpční sílu povrchově aktivní látky a dojde k desorpci surfaktantu a tím i k plnému otevření povrchu elektrody pro rozpouštěcí reakci. Tím lze uspokojivě vysvětlit strmý nárůst proudu až do úrovně odpovídající rozpouštění zinku v čistém 6 mol/l KOH.

Souhrn odečtených korozních parametrů lze nalézt v Tab. 3-5. Anionaktivní tenzid Spolapon AES 242 zvýšil korozní potenciál o 30 mV na -1,612 V vs. SCE. Hodnota korozního proudu je srovnatelná s hodnotou naměřenou v čistém KOH. Neionogenní tenzidy Slovasol 2520/2 a Tween 20 výrazně zvýšily korozní potenciál, což je při použití v reálné aplikaci nežádoucí v souvislosti s poklesem rovnovážného napětí Ni-Zn článku. Odečtené korozní proudy jsou nižší ve srovnání s 6 mol/l KOH, avšak odečtenou korozní rychlost lze brát pouze informativně.

Z hlediska reakce vývinu vodíku, Alfonal K nevykázal téměř žádný vliv, zatímco aditiva Spolapon AES 242 a Tween 20 jej významně akcelerovala. Neionogenní tenzid Slovasol 2520/2 částečně inhiboval vývin vodíku, avšak parametr β_b se mírně snížil ve srovnání s čistým 6 mol/l KOH.

Tab. 3-5 Korozní parametry zinkové elektrody v elektrolytech na bázi 6 mol/l KOH s přísadky anionaktivních a neinogenních povrchově aktivních látek v koncentraci 500 ppm.

Elektrolyt	Aditivum	β_a [mV]	β_H [mV]	E_{corr} vs. SCE [V]	I_{corr} [$\mu A/cm^2$]	CR [mm/rok]
6 mol/l KOH	Spolapon 2520/2	42	126	-1,607	78,6	0,19
	Slovasol AES 242	27	163,5	-1,531	36,7	0,09
	Tween 20	29,7	144,5	-1,549	59,8	0,14
	Alfonal K	33,3	178,8	-1,641	74,9	0,18

Vliv aditiv pro galvanické pokovování

Aditivum CTAB vykazuje průběh potenciodynamické křivky shodný s průběhem aditiv Slovasol či Tween, kde bylo pozorováno proudové plato způsobené adsorpcí aditiva na povrchu elektrody, které zvýšilo rovnovážný potenciál a oddálilo jej od reakce vývinu vodíku. U ostatních aditiv toto plato není v oblasti katodické polarizace zřetelné. V oblasti anodické polarizace elektrody příměs CTAB vykazovala opět zlom způsobený desorpcí aditiva z povrchu elektrody, který byl následovaný nárůstem proudu na hodnoty proudu naměřené u čistého 6 mol/l KOH. U aditiv Lugalvan P, Lugalvan G-35 a aditiva 3401 byl v oblasti pozorován přídatný proudový pík. Jeho přítomnost je možné vysvětlit v kontextu dynamického chování elektrody v průběhu polarizace. Při desorpci aditiv, která inhibují proces rozpouštění, dojde k prudkému nárůstu koncentrace zinečnanů v okolí elektrody (to je doloženo rychlým nárůstem proudu v první části proudového píku). Pokud není zajištěn dostatečně rychlý odvod zinečnanů do elektrolytu z okolí elektrody, může dojít k jejich adsorpci na povrchu

zinku a tím dojde k částečné inhibici procesu rozpouštění. Po ustálení rovnováhy a vyrovnaní difúzních procesů uvnitř měřeného systému je možné pozorovat další nárůst rychlosti reakce rozpouštění Zn až k hodnotám naměřených pro 6 mol/l KOH bez přídavku aditiv.

Z hlediska odečtených korozních parametrů, které jsou shrnuty v Tab. 3-6, lze říci, že aditiva Lugalvan G-35 a aditivum CTAB snižují korozní proud, zatímco aditivum Lugalvan P jej mírně zvyšuje (ve srovnání s čistým 6 mol/l KOH).

Vývin vodíku je ve srovnání s 6 mol/l KOH částečně inhibován pouze aditivem CTAB, kde byl vývin nižší v rozmezí potenciálu od -1,66 V do -1,76 V. Při vyšším katodickém přepětí byl vývin vodíku v přítomnosti aditiva CTAB urychlen pravděpodobně procesem zrychlené desorpce plynného vodíku z povrchu elektrody. Lugalvan G-35 zvyšoval vývin vodíku pouze částečně ve srovnání s aditivem Lugalvan P a 3401, které reakci významně akcelerovali.

Tab. 3-6 Korozní parametry zinkové elektrody v elektrolytech na bázi 6 mol/l KOH s přídavkem kationaktivního aditiva CTAB a aditiv využívaných v galvanickém průmyslu v koncentraci 500 ppm.

Elektrolyt	Aditivum	β_a [mV]	β_H [mV]	E_{corr} vs. SCE [V]	I_{corr} [$\mu A/cm^2$]	CR [mm/rok]
6 mol/l KOH	Lugalvan P	32	146	-1,567	110,1	0,30
	Lugalvan G-35	59,1	164	-1,615	65,8	0,17
	3401	32,8	162	-1,564	92,4	0,24
	CTAB	32,2	175	-1,574	42,6	0,10

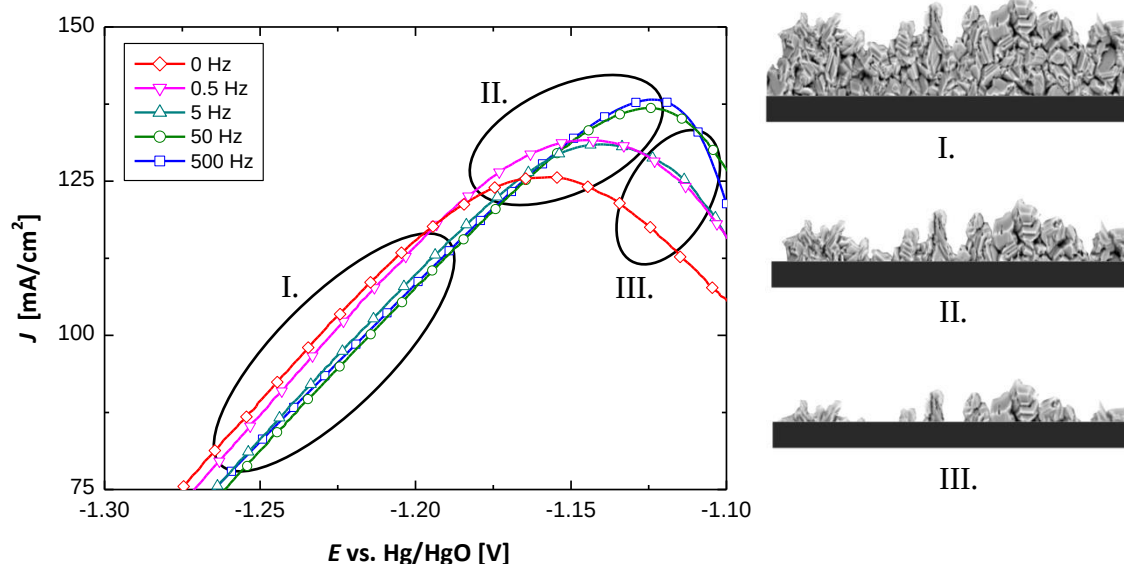
3.3.4 Vliv pulsní depozice na potlačení mechového depozitu

Depozice byla provedena na cínové pracovní elektrodě o ploše 2 cm². Před měřením byla elektroda ponořena do roztoku 0,1 mol/l HCl + 0,1 mol/l H₂O₂ na dobu 10 s, což způsobilo naleptání cínového podkladu a vznik reprodukovatelně hrubého povrchu. Depozice vrstev byla provedena při nižší proudové hustotě 10 mA/cm². Frekvence pulsů f jednotlivých depozic byla 0 Hz (DC mód), 0,5 Hz, 5 Hz, 50 Hz a 500 Hz. Celková doba depozice byla 1 h.

Na Obr. 3.8 je zaznamenán detail vybíjecích křivek, které byly měřeny rychlostí 1 mV/s. Tato hodnota je limitní vzhledem k zajištění stability cínového podkladu elektrody. Přestože elektrody byly vybíjeny v elektrolytu nasyceném ZnO, anodická polarizace měla vždy za následek rozpouštění Zn krystalů a vznik supersaturovaného elektrolytu. V průběhu anodické polarizace docházelo k postupnému navyšování proudové hustoty (oblast I.), až do bodu, kdy došlo v určitých oblastech ke kompletnímu rozpuštění Zn vrstvy a na elektrodě zůstaly „izolované“ Zn krystaly či shluky krystalů. Tato oblast (oblast II.) je charakteristická proudovým maximem, za kterým dochází k postupnému poklesu vybíjecího proudu, který je způsoben zmenšující se plochou zbývajících Zn krystalů na povrchu Sn kolektoru (oblast III.).

Při uvažování výše uvedeného procesu vybíjení elektro-deponovaných vrstev lze z jednotlivých průběhů usuzovat na makroskopickou homogenitu depozice. V případě vybíjení stejnosměrně deponované Zn vrstvy je patrný široký vybíjecí pík, který dosahuje proudového maxima I_{max} již při potenciálu $E_p = -1,16$ V vs. Hg/HgO a je

následovaný pozvolným poklesem proudu. Depozit vytvořený pulsní depozicí s frekvencí 0,5 Hz vykazuje podobnou odezvu na přiložený potenciál v oblasti I. jako stejnosměrný depozit ale dosahuje vyššího proudového maxima při vyšším potenciálu, což naznačuje lepší homogenitu depozice. Nejvyšší proudové odezvy v oblasti I., ale nejvyšší hodnoty proudové hustoty následované strmým poklesem proudu, vykazují elektrody deponované s frekvencí 50 Hz a 500 Hz. Tyto elektrody dosahují proudového maxima při nejvyšším stupni vybití. To poukazuje na velice dobrou a homogenně deponovanou vrstvu, která se vybíjí po celé ploše stejnoměrnou rychlostí.



Obr. 3.8 Detail vybíjecích křivek elektrod deponovaných v 6 mol/l KOH sat. ZnO měřených lineární anodickou polarizací (vpravo) a odpovídající znázornění povrchu elektrody ve vyznačených oblastech I, II a III (vlevo).

3.3.5 Vliv pulsní depozice na potlačení dendritického růstu

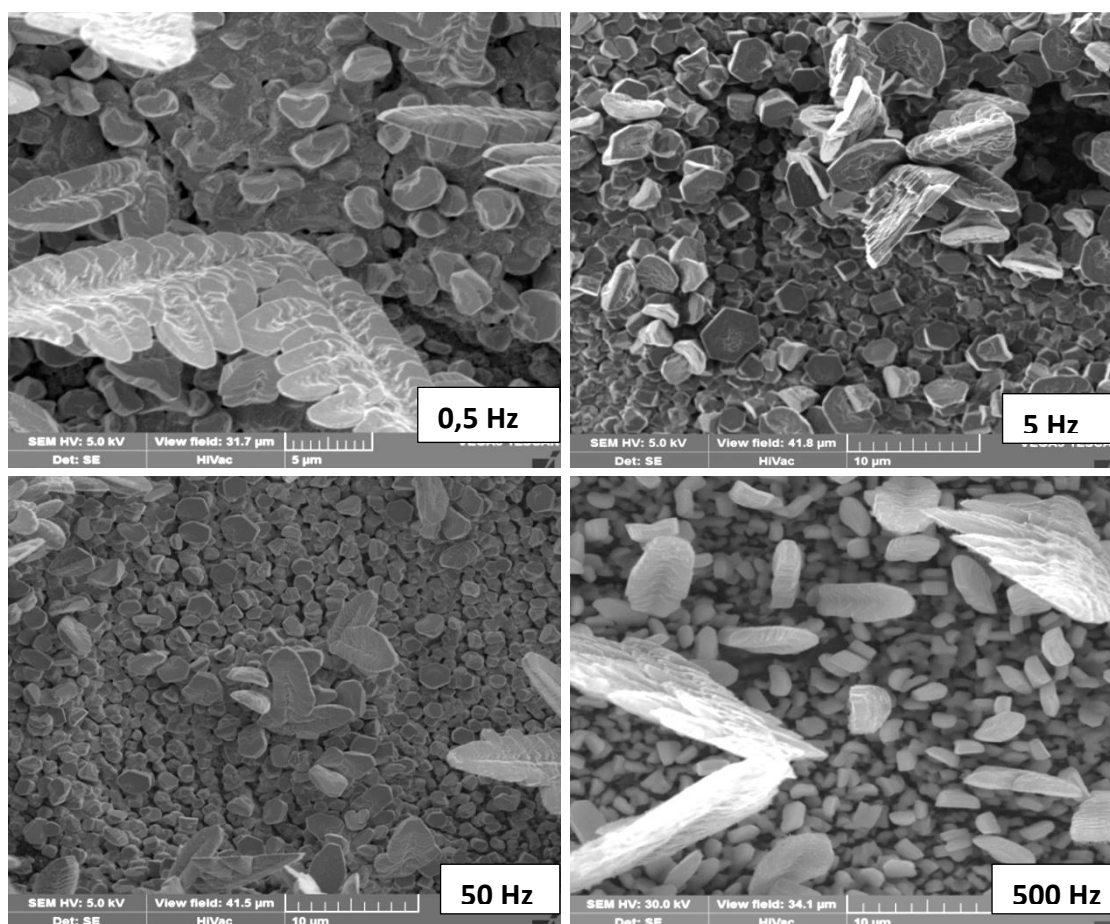
Vliv pulsní depozice na potlačení dendritického růstu a morfologii depositu byl zkoumán v elektrolytu se sníženou rozpustností ZnO složeného z 6 mol/l KOH + 1,8 mol/l KF + 1,8 mol/l K₂CO₃ saturovaného ZnO. Průměrná hodnota proudové hustoty depozice byla vzhledem k nízké koncentraci rozpuštěného ZnO nastavena a udržována pro všechny depozice na hodnotě 2 mA/cm². Při této proudové hustotě došlo u stejnosměrné depozice k nárůstu potenciálu na hodnotu -1,7 V vs. Hg/HgO. Při takto vysokém depozičním potenciálu docházelo při stejnosměrné depozici k růstu tlustých dendritů, které tvoří převážnou část depositu.

Depozice při frekvenci 0,5 Hz byla prováděna s dvojnásobnou hodnotou proudové hustoty pulsu (4 mA/cm²) pro zachování konstantního poměru náboje Q za čas t . Při této depozici potenciál vzrůstal až k hodnotě 2 V vs. Hg/HgO, avšak elektroda měla mezi jednotlivými pulsy dostatečný čas k obnově reaktantů v difúzní vrstvě. Výsledkem je výrazné potlačení dendritického růstu při zachování konstantní průměrné proudové hustoty. Vyloučená vrstva v těsné blízkosti elektrody byla složena z cca. 5 μm velkých částic, které byly navzájem propojené.

Následující depozice s frekvencí 5 Hz, byla upravena tak, že proudová hustota během pulsu byla navýšena na 6 mA/cm² a po 1 s pulsní depozice bylo zařazeno 0,5 s stání. Průměrná proudová hustota byla opět zachována na hodnotě 2 mA/cm².

V průběhu pěti po sobě jdoucích pulsů docházelo k postupnému nárůstu depozičního potenciálu až k hodnotě $-1,9$ V vs Hg/HgO. Následná doba stání po dobu 0,5 s opět způsobila vyrovnaní koncentrace zinečnanů v difúzní vrstvě v okolí elektrody. Z mikroskopických snímků je zřejmé, že deposice v uvedeném režimu téměř zcela potlačila růst dendritů při zachování konstantní hodnoty průměrné proudové hustoty. Povrch elektrody je kompletně pokryt hexagonálními krystaly zinku o průměru 1 - 5 μm . Tyto částice již nejsou navzájem propojené do kompaktní vrstvy.

Depozice při frekvencích 50 Hz a 500 Hz probíhala ve stejném režimu jako přechází depozice při frekvenci 5 Hz, pouze došlo k navýšení frekvence pulsů. Z makroskopických snímků povrchů elektrody při 50 Hz a 500 Hz depozici byl zřetelný opětovný nárůst dendritů pro obě uvedené frekvence. Významné změny byly pozorovány z mikroskopických snímků na Obr. 3.9. Deposit při depoziční frekvenci 50 Hz byl tvořen opět hexagonálními částicemi, které měly ve srovnání s depositem vytvářeném při frekvenci 5 Hz menší průměr (1-3 μm). Při přechodu do pulsní depozice frekvencí 500 Hz byly rozměry vytvářených Zn krystalů dále sníženy na velikost 500 - 1500 nm. Při této frekvenci byla také pozorována postupná separace částic. Tento jev je výhodný vzhledem k dobrým difúzním vlastnostem depositu, které v případě, že uvedený deposit bude vylučován na kolektoru záporné elektrody, zajistí jeho rychlé rozpuštění. V případě tvorby depositu uvnitř aktivní hmoty lze předpokládat, že nebude docházet k tzv. densifikaci, tedy ke zhutňování porézní Zn elektrody, které vede ke ztrátě schopnosti rychlého vybíjení/nabíjení elektrodové hmoty.



Obr. 3.9 Změny morfologie zinkové vrstvy ve vztahu k různým frekvencím pulsní depozice.

4 Závěr

Závěrečné zhodnocení je provedeno přímo s ohledem na vytyčené cíle disertační práce, které byly deklarovány v kapitole 2.

- Studium vlivu přísadků snižujících rozpustnost ZnO na dekompoziční kinetiku supersaturovaných elektrolytů

Při studiu vlivu příměsí snižujících rozpustnost ZnO na rychlost dekompozice ze supersaturovaných elektrolytů bylo zjištěno, že zatímco aditiva KF a K_2CO_3 nemají významný efekt na rychlost srážení zinečnatu, přísadka K_3PO_4 tuto rychlost snižuje zhruba na polovinu.

- Studium vlivu zinečnatanových iontů na stabilitu kladné hmoty v elektrolytech na bázi KOH, NaOH a LiOH

V průběhu cyklování elektrodeponované kladné hmoty na EQCM krystalu byly elektrochemicky charakterizovány redoxní páry $\alpha(II)/\gamma(III)$ a $\beta(II)/\beta(III)$ v základních elektrolytech na bázi KOH, NaOH a LiOH a při nasycení ZnO. Bylo zjištěno, že zinečnatanové ionty významně ovlivňují stabilitu elektrodové hmoty a v případě elektrolytu KOH (částečně i NaOH) dochází k postupné ztrátě soudržnosti elektrodového materiálu a jeho odpadávání z elektrody. Z naměřených hodnot výměnné molekulové hmotnosti bylo zjištěno, že zinečnatanové ionty v průběhu cyklování adsorbují na povrch elektrodového materiálu při přechodu z nabitého do vybitého stavu. Tato interakce vede nejprve na ireverzibilní hmotnostní přírůstky a postupně na rozpad elektrodového materiálu. Uvedený proces je nejpatrnější v elektrolytu KOH následovaný elektrolytem NaOH a naopak v elektrolytu LiOH saturovaným ZnO elektrodová hmota vykázala vyšší měrné vybíjecí kapacity a lze tedy usuzovat spíše na příznivý vliv zinečnatanových iontů na cyklovatelnost elektrodové hmoty. Pozitivní efekt zinečnatanových iontů je patrný ze zvýšených vybíjecích potenciálů, které vedou k dosažení vyšší hodnoty uložené energie a také ke zlepšení potenciálové reverzibility, která přímo souvisí s účinností uložení elektrické energie.

- Posouzení možností stabilizace elektrodové hmoty vlivem primární a sekundární kobaltace

Stabilita $Ni(OH)_2$ byla zvýšena přísadkou hydroxidu kobaltnatého, který byl proveden jak procesem primární tak sekundární kobaltace. Bylo zjištěno, že primární kobaltace zvyšuje cyklovatelnost elektrodové hmoty, avšak také výrazně ovlivňuje elektrochemické parametry redoxních reakcí. Především bylo naměřeno snížení vybíjecího potenciálu, čímž došlo k potlačení příznivého efektu zinečnatanových iontů. Sekundární kobaltace také vykázala výrazný pozitivní efekt na stabilizaci elektrodové hmoty, přičemž došlo pouze k částečnému potlačení redukčního potenciálu. Z naměřených měrných vybíjecích kapacit bylo zjištěno, že sekundární kobaltace ve spojení s přítomností zinečnatanových iontů umožňuje dosáhnout vyššího oxidačního stupně elektrodové hmoty, čímž dochází k nárůstu měrné vybíjecí kapacity. Hlavním negativem sekundární kobaltace byl výrazný nárůst hmotnosti elektrodové hmoty, který byl experimentálně přisouzen vylučování ZnO na povrchu aktivního materiálu.

- Vliv elektrolytů se sníženou rozpustností zinečnatanových iontů na cyklovatelnost kladné elektrody a použití stabilizačních aditiv NaOH a LiOH

Při cyklování kladné hmoty v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO byl sledován negativní vliv přidaných aniontových skupin (F^- , CO_3^{2-} a PO_4^{3-}), který se projevil zrychlením degradačního procesu způsobeným zinečnatanovými ionty. Zvýšení stability v případě aditiva KF bylo dosaženo pomocí 10% sekundární kobaltace a 20% primární kobaltace. V případě 10% primární kobaltace byla nestabilita vyřešena přidávkou 10 g/l NaOH. V případě aditiva K_2CO_3 byla stabilizace dosažena při všech třech způsobech kobaltace, zatímco aditivum K_3PO_4 vykazovalo stabilní chování pouze při 20% primární kobaltaci a 10% sekundární kobaltaci. Přídavek 10 g/l NaOH způsobil pouze částečné navýšení živostnosti elektrody s 10% primární kobaltací. Nejvyšší redukční potenciál elektrody s 10% sekundární kobaltací byl naměřen v případě aditiva KF.

- Vliv nových organických aditiv využívaných pro potlačení dendritického růstu na cyklovatelnost kladné elektrody

Při cyklování sekundárně kobaltované hmoty v 3 mol/l KOH saturovaném ZnO s přidávkou povrchově aktivních látek bylo zjištěno, že neionogenní aditiva Spolapon 2520/2 a Tween 20 zajišťují stabilní hodnotu výměnné molekulové hmotnosti a částečně potlačují precipitaci ZnO vysráženého na povrchu elektrodového materiálu. Anionaktivní tenzid Slovasol AES 242 významně stabilizoval jak měrnou vybíjecí kapacitu, tak výměnnou molekulovou hmotnost a navíc plně inhiboval vylučování ZnO na povrchu hmoty. Z aditiv používaných pro pokovování jsou s kladnou hmotou kompatibilní aditiva Lugalvan P a kationaktivní aditivum CTAB, které však ve srovnání s Lugalvanem P částečně potlačuje vylučování ZnO na povrchu aktivního materiálu.

- Studium nových, komerčně dostupných organických látek inhibujících dendritický růst na záporné elektrodě a jejich vliv na parametry zinkové elektrody

Z hlediska tvorby dendritů při konstantním přepětí bylo zjištěno, že aditivum snižující rozpustnost ZnO K_2CO_3 urychlilo jejich růst, zatímco u aditiv KF a K_3PO_4 dorůstaly dendrity do podobné vzdálenosti jako v případě čistého KOH, pouze tvar dendritů byl pozměněn. Organická aditiva výrazně inhibují tvorbu dendritů mimo aditivum Alfonal K. Dobré výsledky zaznamenala aditiva Slovasol AES 242, Spolapon 2520/2, 3401 a CTAB, která potlačila růst dendritů, přičemž zůstala zachována vyšší proudová odezva při vloženém katodickém přepětí. Z hlediska vlivu aditiv na korozní parametry bylo zjištěno, že vlivem adsorpce došlo převážně ke snížení korozních parametrů mimo přídavek aditiva Lugalvan P. Z hlediska vývinu vodíku bylo zjištěno, že aditiva snižující rozpustnost a převážná část organických aditiv výrazně akcelerovala vývin vodíku mimo aditiva CTAB, Alfonal K a Slovasol 2520/2, která vývin vodíku naopak snížila.

Souhrnný přehled vlivu všech výše uvedených aditiv na jednotlivé procesy limitující činnost Ni-Zn sekundárního článku je zaznamenán v Tab. 4-1. Z tabulky je patrné, že v případě použití elektrolytů s přidávkou KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 bude kritickým faktorem zvýšená koroze Zn elektrody a akcelerovaný vývin vodíku. Z organických aditiv se nejlépe jeví aditivum CTAB a aditivum Slovasol AES 242. Anoinaktivní aditivum Spolapon 2520/2 také splnil většinu požadavků, avšak vedl na zvýšení vývinu vodíku.

Tab. 4-1 Závěrečné zhodnocení měřených aditiv z hlediska jednotlivých procesů uvnitř Ni-Zn sekundárního článku. Pokud není uvedeno jinak, byla koncentrace aditiv 500 ppm.

Aditivum	Kompatibilita s kladnou elektrodou	Potlačení mechového depositu	Potlačení dendritů	Vliv na korozi zinku	Vliv na vývin vodíku
-				1,0 ¹	1,0 ¹
1 mol/l KF	✓			3,0	4,0
1 mol/l K ₂ CO ₃	✓	X	X	2,0	2,6
1 mol/l K ₃ PO ₄	✓	X	X	1,8	3,7
Spolapon 2520/2	✓	✓	✓	0,9	3,7
Slovasol AES 242	✓	✓	✓	0,4	0,7
Tween 20	✓	✓	✓	0,7	2,2
Alfonal K	X	✓		0,9	1,0
Lugalvan P	✓	✓	✓	1,4	7,1
Lugalvan G-35	X	✓	✓	0,8	1,6
3401	X	✓	✓	1,1	5,7
CTAB	✓	✓	✓	0,5	1,1

Legenda: Příznivý Bez vlivu Mírně negativní Negativní

- Možnosti pulsních režimů při elektro-depozici Zn z vybraných typů LSE elektrolytů s ohledem na požadovanou tvorbu porézního depositu bez dendritických výrůstků.

V průběhu měření bylo zjištěno, že pulsní režimy mohou efektivně potlačovat růst mechového depositu při nízkých proudových hustotách a při velkém stupni nasycení elektrolytu zinečnatany. Pulsní režim umožňuje zvýšení depozičního potenciálu při snížené hustotě, což vede na více-dimenzionální nukleaci a tvorbu rovnoměrného depositu. Použitím vyšších depozičních frekvencí nad 50 Hz se dosáhlo snížení selektivity vytvářeného depositu a tvorby malých, těsně uspořádaných krystalů, které byly homogenně rozprostřeny po celé ploše elektrody bez ohledu na její podkladovou orientaci.

Z hlediska tvorby dendritů v elektrolytu se sníženou rozpustností bylo zjištěno, že vhodně sestavený nabíjecí režim umožňuje významnou redukci tvorby dendritů. Nejvyššího potlačení dendritického růstu bylo dosaženo kombinovaným režimem s frekvencí pulsů 5 Hz. Další zvyšování frekvence pulsní depozice na jednu stranu vede na opětovnou akceleraci růstu dendritů (tu lze potlačit nižší hodnotou proudové hustoty), avšak na druhou stranu dochází k významnému zvýšení porozity deponované vrstvy a ke snížení průměru vytvářených Zn částic.

¹ Srovnávací hodnota pro 6 mol/l KOH

5 Použitá literatura

- [1] S. Karásek, Vliv zinečnanových iontů na kladnou hmotu Ni-Zn akumulátorů, Brno, 2013, s. 93
- [2] J. Jindra, „Progress in sealed Ni-Zn cells, 1991–1995,“ Journal of Power Sources, sv. 66, č. 1-2, s. 15-25, 1997.
- [3] J. Jindra, „Sealed Ni–Zn cells, 1996–1998,“ Journal of Power Sources, sv. 88, č. 2, s. 202-205, 2000.
- [4] J. McBreen, „Zinc Electrode Shape Change in Secondary Cells,“ Journal of The Electrochemical Society, sv. 119, č. 12, s. 1620-1628, 1972.
- [5] P. Špičák, Studium hydroxidů a oxidů kovů ve vodných roztocích: Study of Metal Oxides and Hydroxides in Aqueous Solutions, Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011, elektronický optický disk [CD-ROM / DVD].
- [6] C. Debiemme-Chouvy a J. Vedel, „Supersaturated Zincate Solutions: A Study of the Decomposition Kinetics,“ Journal of The Electrochemical Society, sv. 138, č. 9, s. 2538-2542, 1991.
- [7] R. D. Armstrong a M. F. Bell, „The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution,“ Electrochemistry, s. 17, 1974.

6 Seznam použitých zkratek a symbolů

BSE – Zpětně odražené elektrony	Δm_{IR} – Ireverzibilní změna hmotnosti
c – Koncentrace	Δm_{red} – Změna hmotnosti při přechodu z nabitého do vybitého stavu
c_{zn} – Koncentrace zinečnatanových iontů	M – Molární hmotnost
C – Měrná kapacita	M_w – Výměnná molekulová hmotnost
CR – Korozní rychlost	NOE – Nikl hydroxidová/oxyhydroxidová elektroda
CTAB – Cetyl trimethylammonium bromid	SCE – Standartní kalomelová elektroda
E - Potenciál	SEM – skenovací elektronová mikroskopie
E_{corr} – Korozní potenciál	SHE – Standardní vodíková elektroda
E_{ox} – Potenciál oxidačního píku	SK – Sekundární kobaltace
$E_{\text{ox-red}}$ – Potenciálová reverzibilita	t – Čas
E_{red} – Potenciál redukčního píku	T – Perioda
EQCM – Elektrochemické krystalové křemenné mikrováhy	TEA – Tetraethylamonium
f – Frekvence	V – Objem
I - Proud	β_a – Tafelova směrnice rozpouštění zinku
I_{corr} – Korozní proud	β_H – Tafelova směrnice pro vývin vodíku
I_{ox} – Maximální proud oxidačního píku	η_L - Viskozita kapaliny
I_{red} – Maximální proud redukčního píku	η_q – Viskozita křemene
j – Proudové hustota	ρ – Hustota
LSE – Elektrolyt se sníženou rozpustností	$\Delta\rho$ – Změna hustoty
m – Hmotnost	ρ_g – Hustota vzduchu
m_u – Atomová hmotností jednotka	ρ_L – Hustota kapaliny
Δm – Změna hmotnosti	ρ_q – Hustota křemene

ŽIVOTOPIS

Osobní data

Jméno a příjmení: Ladislav Chladil, Ing.
Bydliště: Skrchov 36, Letovice, 67961
Datum narození: 8.5.1986
E-mail: xchlad10@stud.feec.vutbr.cz



Vzdělání

2010 – (2014): VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, doktorské studium, obor Mikroelektronika a technologie
2008 – 2010: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, navazující magisterský obor Mikroelektronika
2005 – 2008: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, bakalářský obor Mikroelektronika a technologie
2001 – 2005: SOŠ a SOU André Citroëna, Boskovice

Kvalifikace

Ing. v oboru Elektrotechnická výroba a management (červen 2007)
Bc. v oboru Mikroelektronika a technologie (červen 2005)

Znalosti

Jazyky: Angličtina – pokročile
Němčina – začátečník
PC: Microsoft Office, Photoshop, tvorba HTML, CSS, Pspice
Řidičský průkaz: skupiny B, A, T

Praxe

od 01.01.2013 Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: výzkumný asistent
od 01.01.2011 Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: technický pracovník

Zahraniční stáže

27.9.2013 - 2.11.2013 - Pracovní stáž - Northern Illinois University, DeKalb, USA
24.7.2012 - 27.7.2012 - Kurz Elektrochemické Impedanční Spektroskopie - University of Bath, GB

Řešené projekty

- FR-TI3/485 - Sledování stavu stavebních konstrukcí pomocí elektricky vodivých prvků s modifikovanou cementovou matricí (2011-2015, MPO/FR).
- FR-TI3/198 - Výzkum nových elektrod pro alkalické akumulátory (2011-2012, MPO/FR).
- 4 × HS s firmou AMG Mining A.G (DE) – měření uhlíkových materiálů pro kladné elektrody alkalických akumulátorů.
- HS s firmou Kompozitum s.r.o. (SK) – Vývoj anodových materiálů pro Li-ion akumulátory