

## **Oponentský posudek na disertační práci**

Autor: Ing. Ladislav Chladil

Školitel: Doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

Název: Studium jevů limitujících životnost sekundárních článků Ni-Zn

Oponent: Prof. RNDr. Petr Vanýsek, CSc., FECS

Bylo mi ctí být požádán o vypracování posudku na odbornou práci ing. Ladislava Chladila, „Studium jevů limitujících životnost sekundárních článků Ni-Zn.“ Tato práce je předložena jakožto dizertační práce k obhájení doktorského titulu. Úprava, vazba a celkový vzhled při prolistování působí velmi dobrým profesionálním dojmem a bez pochyb autor vynaložil nutný čas k tomu, aby práce do tohoto stadia dospěla.

Práce je rozdělena do několika kapitol, které vysvětlují a shrnují výsledky experimentů a jejich vyhodnocení, jež měly za úkol přispět k objasnění jednotlivých cílů této dizertační práce. Obecný problém dlouhodobé životnosti sekundárních článků je fyzické narušení pevných elektrod. Zde může dojít k uvolnění a rozpadu aktivní hmoty, k rozpouštění aktivní hmoty v elektrolytu, ke snížení aktivního povrchu rekrystalizací a ztrátou porozity, což jsou jevy vedoucí k postupnému snižování kapacity. Při opakovaném vybíjení a nabíjení je také možné, že kov elektrody se znovu deponuje v podobě dendritů, jejichž vodivost, pokud rostou ve směru protielektrody, může způsobit elektrický zkrat a katastrofické znehodnocení článku.

Pokud se ve článku oxid zinečnatý rozpouští, pak tento proces vede ke ztrátě zinkové aktivní hmoty. Proto je vhodné studovat aditiva, která by rozpouštění potlačovala. V této práci byl pro tuto roli zkoumán fluorid draselný, fosforečnan draselný a uhličitán draselný. Při vyhodnocování výsledků byla měřena jak rozpustnost oxidu zinečnatého, tak vodivost roztoků před a po přidání aditiv a rovněž vliv aditiv na hustotu roztoků a na jejich dynamickou viskozitu. Všechna tato aditiva vedla k jistému snížení rozpustnosti oxidu zinečnatého. Proto byl dále studován vliv těchto aditiv na dekompoziční kinetiku supernasycených roztoků zinečnatanových iontů. Tato část práce je dobře popsána a výsledky a jejich vyhodnocení odpovídají očekávanému standardu. Jedna otázka, týkající se této části, souvisí s hodnotami výsledků uvedenými v Tabulce 5-1. Kupříkladu hustota pro první zkoumaný roztok je uvedena jako

1.1199 g/cm<sup>3</sup>. Jaká je experimentální chyba tohoto měření a kolik platných cifer, vzhledem k chybě experimentálního měření, je oprávněně možno uvést?

V následující kapitole je sledován vliv elektrolytů a jejich aditiv na cyklovatelnost kladné aktivní hmoty, jíž je buďto hydroxid nikelnatý a nebo směs hydroxidů nikelnatého a kobaltnatého. V této podkapitole bych vytknul několik stylistických problémů. Na začátku kapitoly 5.2.1 se nejprve hovoří o redukčních reakcích dusičnanových iontů bez toho, že by byla zřejmá souvislost. Celá tato diskuse by měla být uvedena stručnou větou, že oxidy/hydroxidy niklu a kobaltu jsou deponovány ze svých dusičnanových solí. Druhý nedostatek je, že k uváděným rovnicím 19 a 20 není poskytnuta náležitá citace zdroje. Třetí úvaha je poněkud filosofická. I když jsou rovnice 19 a 20 správné, jejich informace není nikterak použita v následujícím textu. Pozitivní v této kapitole jsou nejenom vlastní výsledky, ale i to, že autor použil některé neelektrochemické analytické metody, k nimž měl přístup a s nimiž se tedy měl možnost seznámit (kupříkladu prvková analýza).

Autor provedl řadu experimentů, jejichž účel byl studovat efekt kobaltace na stabilitu elektrodové hmoty. Dva přístupy, primární a sekundární kobaltace, byly použity. Při primární kobaltaci dochází k zabudování atomů kobaltu do krystalové mřížky na místo atomu niklu, zatímco při sekundární kobaltaci se povrch niklové aktivní hmoty pokrývá vrstvou hydroxidu kobaltnatého. Kontrolní pokusy bez dopovaných materiálů byly provedeny a vlastnosti těchto materiálů byly adekvátně porovnány s vlastnostmi materiálů dopovaných.

Autor dále použil několik aditiv (8 uvedených v tabulce) k tomu, aby studoval jejich vliv, pokud možno prospěšný, na potlačování růstu dendritů, které mohou vést k eventuálnímu zkratu elektrochemického článku. Tato aditiva jsou rozdělena na dvě skupiny, na aditiva používaná jako povrchově aktivní látky a na aditiva používaná v galvanickém průmyslu. Toto rozdělení je podle mě nevhodné a zbytečné, protože i ta aditiva pro galvanický průmysl patří do kategorie povrchově aktivních látek. V textu popisujícím dosažené výsledky je určitá nedůslednost. Jeden odstavec je věnován účinku aditiva Spolapon 252/0, jež v tabulce materiálů uvedené není.

Rozsáhlá pod-kapitola je věnována studiu vylučování zinku na záporné elektrodě, což je velmi důležitý proces při nabíjení Ni-Zn článků. Morfologie vyloučeného zinku je potom velmi důležitá při následném vybíjení takového článku. Autor se zde naučil pracovat s mikroskopem a předvedl velmi pěkné a významné obrázky.

Další série pokusů byla provedena v zájmu objasnění vlivu již dříve studovaných aditiv na korozi zinkové elektrody a s tím související vývin vodíku. Vývin vodíku byl v této práci sledován elektrochemicky. Z redukčního proudu v systému čistý zinek /elektroda v roztoku KOH bylo usuzováno, že měřený proud odpovídá redukci hydroniových iontů. V principu je tento předpoklad jistě správný, ale vzhledem k průběhu experimentu bych se rád otázel autora jak je zajištěno, že někdy během anodické polarizace a nebo během stání zinkové elektrody v roztoku před zahájením pokusu, nedošlo k určitému spontánnímu rozpouštění zinku, který by se pak během redukce mohl rovněž deponovat, současně s vývojem vodíku, a ovlivňovat tak měřený proud a tím pádem interpretaci tohoto proudu.

V podkapitolách odstavce 5.5 se často píše o potenciodynamických křivkách a jsou také několikrát uváděny. Zde postrádám informaci o tom, jak rychle byla polarizace prováděna. Mám pocit, že to bylo provedeno podle postupu korozního měření ocele, což je jistě dobrý přístup, ale není z popisu patrné, jaké modifikace bylo potřeba provést, aby byl tento pokus aplikovatelný na korozi zinku. V tomto ohledu bych při obhajobě chtěl položit kandidátovi následující otázky: Proč je Tafelova křivka na „obvyklém“ Tafelově digramu lineární a jaký by byl její tvar na grafu proud-napětí; jak si lze počínat, když Tafelova křivka není lineární; a jak je třeba upravit výpočet rychlosti koroze pro zinek, vycházíme-li z rovnice odvozené pro korozi oceli (zeleza).

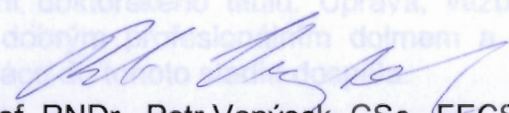
V poslední části autor studuje možnosti průběhu nabíjení (specificky pulzní proud), pro potlačení mechovitého depozitu. Přínos těchto pokusů pro pochopení jevů příznivě (či nepříznivě) ovlivňující cyklovatelnost Ni-Zn článků je opět značný. S přihlédnutím k těmto výsledkům a ostatním výsledkům této práce, bych chtěl doporučit, že po obhajobě by se měl autor soustředit na sepsání těchto výsledků do formy rukopisu (nebo rukopisů) do odborných časopisů. Výsledky se zatím objevily v ECS Transactions, což je chvályhodné. Nicméně, v této práci je tolik užitečných výsledků, že by bylo vhodné, aby byly dostupné širší odborné veřejnosti i v běžných časopisech.

Nemohu zanechat bez kritiky češtinu práce, neboť gramatických chyb je tam k nalezení množství větší než malé. Nejsem si zcela jist, že chyby byly způsobeny samotnou neznalostí jazyka. Kupříkladu na jedné stránce najdeme „...aditiva zvýšily...“, ač by mělo být „...aditiva zvýšila...“, a je docela dost možné, že se autor někdy ztratil ve složitosti vět, spíše, než že by neznal princip shody podmětu a přísudku. Další častou chybou v práci jsou buď chybějící interpunkční čárky a nebo, překvapivě, čárky navíc. Zmiňuji tyto chyby proto, že podle mého názoru správné použití jazyka je často vizitka pracovníka nebo firmy. A právě jazykové chyby v popisu odborné práce mohou být tím prvním, co může budoucího zákazníka zviklat.

Rád bych zde zmínil, jak se dizertační práce obhájí ve Spojených státech. Tam se oponentům práce nepředkládá svázaná. Kandidát má potom po obhajobě příležitost, poněkud časově omezenou, během které může opravit drobné chyby, které jeho komise našla. Pokud je tedy v amerických dizertacích, jež jsou k dispozici v knihovnách, méně chyb, není to nezbytně proto, že tamní kandidáti by uměli lépe psát.

V závěru bych rád shrnul, že předložená práce je vysoké kvality a že ing. Chladil prokázal nejenom schopnost systematicky, samostatně a kvalitně pracovat. Z jeho diskusí výsledků je rovněž patrné, že o problémech dokáže přemýšlet. Rovněž pak je patrné, že ho věda zajímá a je jistě na dobrém počátku vědecké kariery. Ing. Chladil splnil všechny úkoly své doktorské práce a proto doporučuji, aby tato práce byla předložena k obhajobě. Zároveň navrhuji, aby mu po úspěšné obhajobě této práce byl udělen akademický titul doktor filozofie (PhD.).

V Brně, 13. listopadu 2014

  
prof. RNDr., Petr Vanýsek, CSc., FECS