



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

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. LADISLAV CHLADIL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, Ph.D.

BRNO 2014

Abstrakt

Tato disertační práce se zabývá studiem vlivu vybraných aditiv na kladnou a zápornou elektrodu Ni-Zn sekundárních článků. První skupinu aditiv tvoří anorganické přísady, které umožňují snížení rozpustnosti ZnO v elektrolytu a tím potlačení objemových změn. Druhá skupina aditiv je tvořena organickými látkami, které ovlivňují tvorbu depositu na záporné elektrodě a umožňují potlačení dendritického růstu. Všechna aditiva byla posuzována s ohledem na kompatibilitu s kladnou elektrodou, s ohledem na potlačení dendritického růstu a také byl posuzován vliv na korozi zinkové elektrody a na vývin vodíku. Mimo to byla provedena studie vlivu vybraných aditiv na dekompoziční kinetiku supersaturovaných elektrolytů a v závěru také krátká studie možnosti využití pulsních režimů nabíjení s ohledem na potlačení růstu dendritů.

Klíčová slova

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

Abstract

This dissertation is focused on the study of selected additives and their effect on positive and negative electrodes of Ni-Zn secondary cells. The first group of additives consists of the inorganic compounds that reduce zinc oxide solubility and thus prevents shape changes of the zinc electrode. The second group contains organic additives that have the beneficial effect of dendrite growth prevention. All additives were examined in relationship to their compatibility with the positive electrode and to their effect on the zinc electrode - dendrites inhibition, hydrogen evolution and corrosion inhibition. Moreover, the study of decomposition kinetics of supersaturated zincate solution with the first group of additives was performed. Finally, a short study of pulse regime charging mode with regard to dendrites inhibition was performed and evaluated.

Key words

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

Bibliografická citace

CHLADIL, L. Studium jevů limitujících životnost sekundárních článků Ni-Zn. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 118 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Studium jevů limitujících životnost sekundárních článků Ni-Zn“ vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce doc. Ing. Vítězslava Nováka, Ph.D. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 22.8.2014

.....
Ing. Ladislav Chladil

Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. Ing. Vítězslavu Novákovi, Ph.D. za cílené vedení při plnění úkolů disertační práce. Dále děkuji Ing. Petru Dvořákovi za věcné připomínky a cenné rady, Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí nezbytného vybavení k realizaci experimentů a v neposlední řadě také mé manželce Terezce a celé mé rodině za morální podporu a trpělivost při zpracovávání předkládané disertační práce.

Obsah

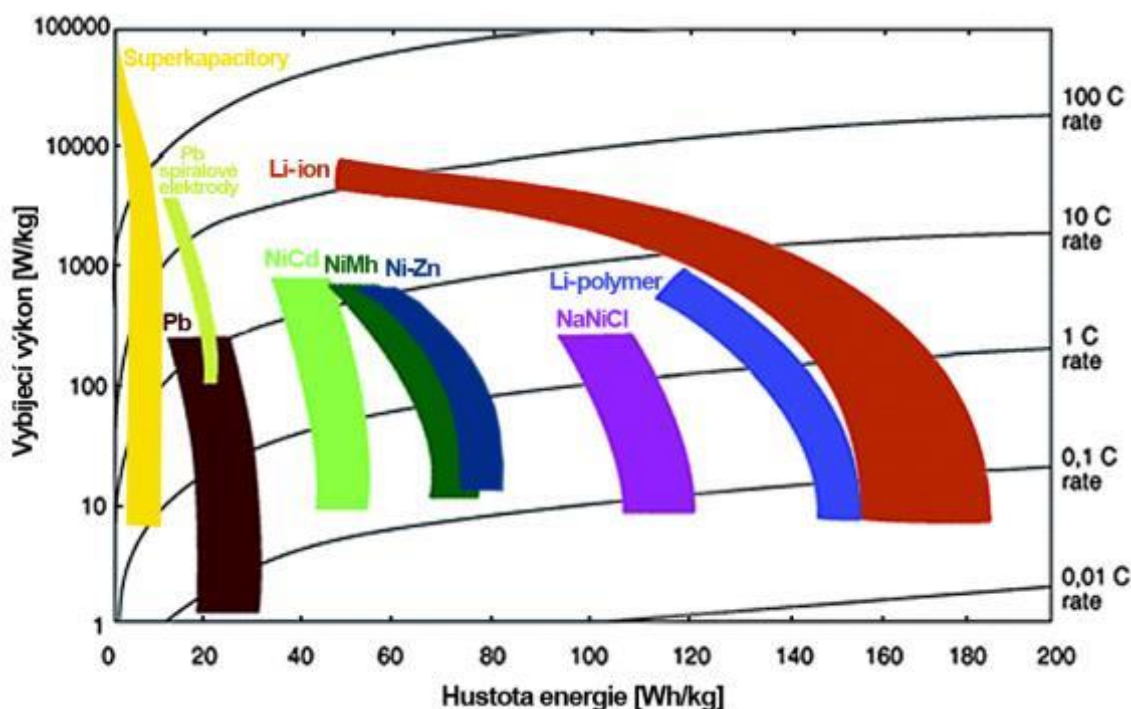
1 Úvod	9
1.1 Historie výzkumu Ni-Zn sekundárních článků	10
2 Elektrochemické procesy Ni-Zn sekundárních článků	12
2.1 Princip činnosti Ni-Zn článku	12
2.2 Zinková elektroda	13
2.2.1 Anodická polarizace Zn elektrody	16
2.2.2 Katodické polarizace Zn elektrody	19
2.2.3 Tvarové změny zinkové elektrody	24
2.3 Kladná elektroda na bázi Ni(OH) ₂	28
2.3.1 Elektrochemické procesy	29
2.3.2 Aditiva do hmoty kladné elektrody	31
2.3.3 Vliv zinečnatanových iontů na kladnou elektrodu	33
3 Shrnutí a cíle disertace	34
4 Použité analytické metody	36
4.1 Křemenné krystalové mikrováhy EQCM	36
5 Experimentální část	39
5.1 Obecná charakterizace použitých elektrolytů	39
5.1.1 Hustota, viskozita, vodivost a rozpustnost ZnO	39
5.1.2 Vlivu aditiv snižujících rozpustnost ZnO na dekompoziční kinetiku supersaturovaných elektrolytů	43
5.2 Vliv elektrolytů a aditiv na cyklovatelnost kladné hmoty	46
5.2.1 Depozice hydroxidu nikelnatého a prvková analýza	46
5.2.2 Měření v elektrolytech LiOH, NaOH, KOH	49
5.2.3 Vliv zinečnatanových iontů na cyklovatelnost kladné elektrody	54
5.2.4 Vliv kobaltace na stabilitu hmoty v elektrolytech syčených ZnO	59
5.2.5 Měření v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO	64
5.2.6 Stabilizace elektrodové hmoty cyklované v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO	66

5.2.7	Vliv aditiv potlačujících růst dendritů	73
5.2.8	Shrnutí	78
5.3	Studium vylučování zinku na záporné elektrodě	80
5.3.1	Tvorba depozitu při nízkých proudových hustotách	80
5.3.2	Vliv aditiv na tvorbu dendritického růstu	88
5.3.3	Vliv aditiv na korozi a vývin vodíku	93
5.3.4	Vliv pulsní depozice na potlačení mechového depozitu	100
5.3.5	Vliv pulsní depozice na potlačení dendritického růstu	103
6	Závěr	107
7	Bibliografie	111
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	117

1 Úvod

Oblast akumulace elektrické energie pomocí sekundárních článků nachází uplatnění všude tam, kde není možnost přímého spojení mezi její výrobou a koncovou spotřebou. Či tam, 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. Na Obr. 1.1 je patrné porovnání Ni-Zn sekundárních článků s dalšími konvenčně využívanými zdroji elektrické energie z hlediska hustoty uložené energie a dosažitelného vybíjecího výkonu. 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. 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.

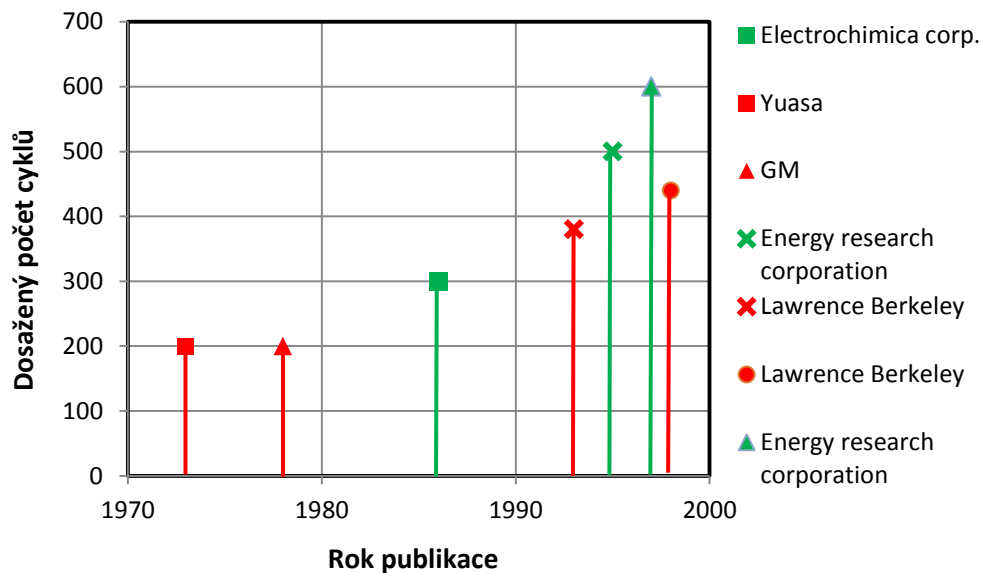


Obr. 1.1 Ragonův graf - zařazení používaných elektrochemických zdrojů energie z hlediska jejich parametrů hustoty energie a dosažitelného vybíjecího výkonu. Převzato z [2], upraveno dle [3], [4]

1.1 Historie výzkumu Ni-Zn sekundárních článků

První dva patenty na spojení niklové a zinkové elektrody jsou datovány již do roku 1901 (Edison [5] a Michaelowski [6]), nicméně první intenzivnější vývoj těchto článků byl prováděn v průběhu 30. let 19. století vědci T.A. Edisonem a J.J. Drummem, kteří pracovali na výkonném zdroji energie pro pohon železničního vozu [7]. Na přelomu 50. a v průběhu 60. let minulého století vývoj Ni-Zn baterií dále pokračoval jak na území bývalého Sovětského svazu, tak následně na území USA. Avšak k realizaci rozsáhlejších výzkumných programů došlo na území Spojených států Amerických až po naftovém embargu v roce 1973, a to s cílem vyvinout Ni-Zn baterii vhodnou pro automobilový průmysl [8]. Od této doby byl výzkum kontinuálně prováděn různými organizacemi prakticky po celém světě. Z českých vědeckých pracovníků, kteří sledovali výzkum a vývoj tohoto typu sekundárních článků, lze jmenovat např. RNDr. Jiřího Jindru CSc., který ve třech rozsáhlých review [9, 10, 11] popsal hlavní směry vývoje uzavřených Ni-Zn sekundárních článků v letech 1970-1998, přičemž čerpal z patentů a článků špičkových vědeckých institucí a firem na území USA a Japonska (General Motors, Electrochimica Corp., Toshiba Corp., Yuasa Battery Co., Sanyo a další). Na Obr. 1.2 je zaznamenán vývoj dosaženého počtu cyklů Ni-Zn akumulátorů na různých vývojových pracovištích v průběhu let 1970 – 2000. Od konce devadesátých let došlo k přesunu vývoje Ni-Zn akumulátorů do komerčního sektoru. Aktuálně jsou běžně k dispozici Ni-Zn akumulátory od firem PowerGenix a Conrad, a to jak pro přenosné zařízení – články typu AA, tak vysokokapacitní akumulátory pro

automobilové aplikace. U nízkokapacitních sekundárních článků však nejsou k dispozici přesná data o jejich životnosti. K dispozici jsou pouze testy velkých baterií v režimech mělkého cyklování, které dosahují desítek tisíc cyklů, ale které nelze porovnat s testy při hlubokém cyklování na Obr. 1.2.

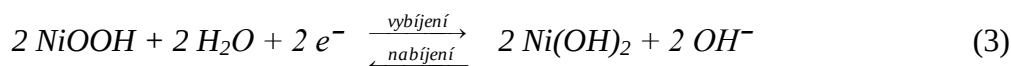
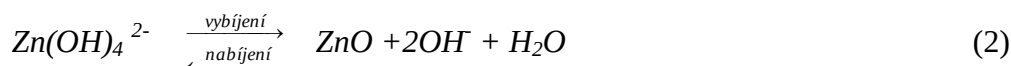
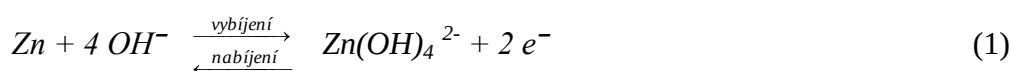


Obr. 1.2 Vývoj cyklovatelnosti akumulátorů mezi roky 1970 a 2000, počet cyklů při dosažení 80% původní kapacity, hloubka cyklování 100 % (červené značky), 80 % (zelené značky). Zpracováno dle [9] [10] [11] [12]

2 Elektrochemické procesy Ni-Zn sekundárních článků

2.1 Princip činnosti Ni-Zn článku

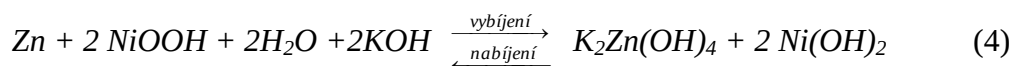
Alkalický Ni-Zn článek sestává z kladné elektrody na bázi hydroxidu nikelnatého $\text{Ni}(\text{OH})_2$, záporné elektrody, která je tvořena buď kovovým zinkem, nebo jeho sloučeninami (ZnO , BaZnO_2 [13]) a separátorem zamezujícím styku elektrod. Tato sestava je ponořena do alkalického elektrolytu nejčastěji na bázi KOH . Při činnosti akumulátoru dochází primárně k následujícím chemickým reakcím, které jsou specifické pro jednotlivé elektrody (rovnice 1 a 2 se vztahují k záporné elektrodě a rovnice 3 k elektrodě kladné):

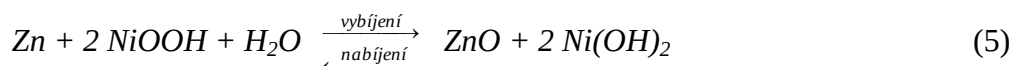


Rovnice 1 vyjadřuje rozpouštěcí reakci Zn na katodě, kdy se při vybíjení slučuje Zn^0 se dvěma hydroxylovými ionty a tvoří se nejprve ve dvou krocích adsorbovaný hydroxid zinečnatý $\text{Zn}(\text{OH})_{2\text{asd}}$, který reakcí s dalšími dvěma OH^- ionty přechází do lehce rozpustné formy tetraedrálního zinečnatanu $\text{Zn}[(\text{OH})_4]^{2-}$ (viz rovnice 1) [14]. Tento komplex může přecházet do elektrolytu, a nebo (pokud je elektrolyt již plně nasycen) dochází k jeho precipitaci (srážecí reakci). V případě jeho rozpouštění do elektrolytu a při použití KOH jako základního elektrolytu lze výsledný produkt zapsat jako $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ (viz popis souhrnné reakce 4). V případě precipitace zinečnatanu vzniká z uvedeného komplexu $\text{Zn}[(\text{OH})_4]^{2-}$ oxid zinečnatý ZnO spolu s odevzdáním dvou skupin OH^- a molekuly vody dle rovnice 2. Detailní popis redoxního chování Zn elektrody lze nalézt v kapitole 2.2.

Rovnice (3) popisuje reakce na kladné elektrodě Ni-Zn sekundárního článku. Reakce je stejná jako reakce na kladné elektrodě v Ni-Cd akumulátoru. Při anodické redukci (vybíjení) se redukuje NiOOH na hydroxid nikelnatý $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a vznikají při tom hydroxidové ionty OH^- . Detailnímu popisu elektrochemických procesů uvnitř kladné elektrody je věnována kapitola 2.3.

Celkovou reakci článku lze tedy zapsat, v závislosti na charakteru výsledného produktu vybíjení Zn elektrody, pomocí následujících rovnic:





V závislosti na produktu reakce anodické oxidace je teoretická specifická hustota energie pro celý Ni-Zn článek rovna buď 234 Wh/kg (v případě uvažování rovnice 4), nebo 326 Wh/kg (Zn(OH)_2 jako produkt). Pro reakci dle rovnice 5 je velikost volné Gibsovy energie $\Delta G^0 = -80,69$ kcal při 298°C, změna Enthalpie $\Delta H^0 = -85,53$ kcal a změna entropie $\Delta S^0 = -16,239$ cal/K. Z uvedených hodnot lze vypočítat thermoneutrální napětí článku 1.854 V. Při normálních pracovních podmínkách se při nabíjení teplota baterie téměř nezvyšuje (neplatí při dosažení tzv. kyslíkového cyklu, ke kterému dochází při přebíjení). Avšak při vybíjení je příspěvek entropie zodpovědný za více než 40 % generovaného tepla. Při vybíjení 150 Ah baterie, proudem 50 A tak lze dosáhnout teploty až 97°C.

2.2 Zinková elektroda

Kompletní popis elektrochemického chování zinku ve vodných roztocích je složité vzhledem k velkému množství zinkových sloučenin (počet všech možných variant oxidů, hydroxidů či hydrolyzovaných zinkových komplexů, které byly v průběhu let zkoumány je více jak 16) [14], [15]. Elektrochemické chování zinku, v širokém spektru potenciálů a pH je popsáno tzv. Pourbaixovým diagramem. Jeho revize z roku 1997 [15] kriticky hodnotí význam jednotlivých variant zinkových částic, které se v elektrochemickém systému mohou vyskytovat. Velká část z nich jsou nestabilní formy, které po krátké době své existence přechází do jiných, již stabilních forem. Při výpočtech bylo tedy vybráno pouze několik stabilních typů zinkových sloučenin (viz Obr. 2.1), které je vhodné při zkoumání zinkové elektrody uvažovat. Z těchto vybraných zinkových částic byl vypočítán Pourbaixův diagram viz Obr. 2.2. Ten je však platný pouze pro nízkou koncentraci rozpuštěných částic $\approx 10^{-6}$ mol. Z toho důvodu také diagram neobsahuje vyznačenou pasivní oblast, která je charakteristická tvorbou stabilní kompaktní vrstvy ZnO na povrchu zinku, která je přítomna až od minimální koncentrace $10^{-5,7}$ mol/l¹. Z diagramu je také patrné, tzv. amfoterní chování zinku, tedy jeho rozpustnost jak v kyselém, tak alkalickém prostředí. S postupným nárůstem pH hydratované ionty zinku podléhají postupné hydrolyze, za vzniku ZnOH^+ , $\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})$, Zn(OH)_3^- a Zn(OH)_4^{2-} .

Standardní tabulkový elektrodový potenciál Zn^{2+}/Zn je stanoven na hodnotu -0,763 V vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode) za normálních tlakových a teplotních podmínek. V oblasti silných alkalických elektrolytů (pH > 14), které se běžně v alkalických bateriích používají (důvodem je především požadavek vysoké iontové vodivosti a mrazuvzdornosti), je potenciál Zn elektrody silně závislý na koncentraci hydroxylových iontů a dosahuje hodnoty až -1,445 V. Je zřejmé, že reversibilní potenciál leží hluboko pod potenciálem vodíkové elektrody, proto zinková

¹ Rozložení zinečnanatových iontů pro koncentraci 10^{-4} s vyznačenou pasivní oblastí je patrné na Obr. 2.3

elektroda bude vždy částečně nestabilní a bude na ní docházet k přímé přeměně kovového zinku na jeho oxid za vzniku plynného vodíku dle reakce:

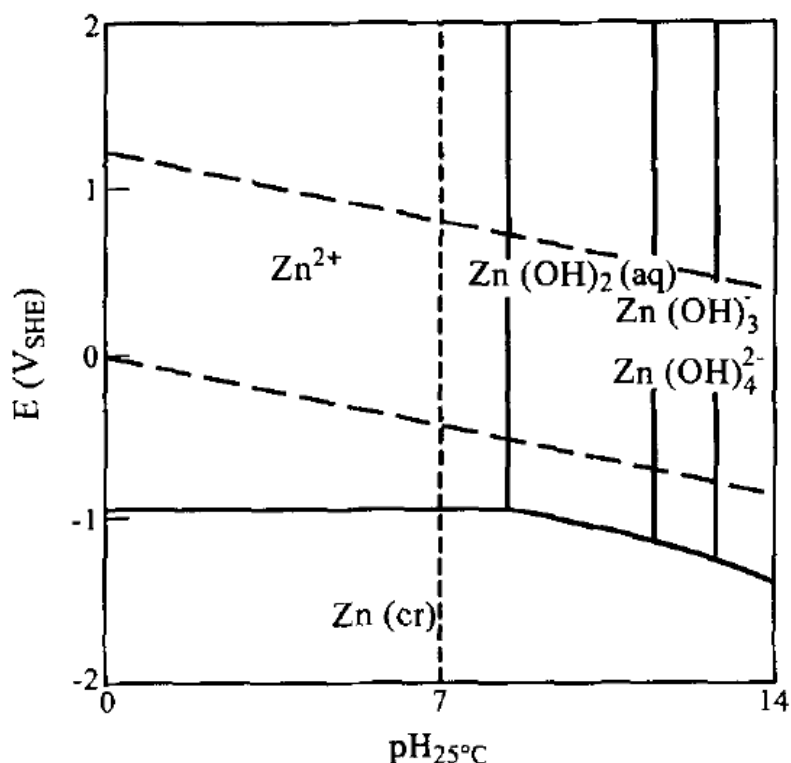


Uvedená vedlejší reakce 6 způsobuje postupný přechod nabitě elektrody charakteristické kovovým zinkem do vybitého stavu a to bez průchodu proudu vnějším obvodem, což přímo určuje tzv. samovybití akumulátoru. Více bude vývin vodíku diskutován v kapitole 2.2.2, která je zaměřena na katodickou polarizaci elektrody (nabíjení).

Obr. 2.1 Částice které lze uvažovat ve vodném elektrochemickém systému se zinkovou elektrodou dle [15].

Stav	Oxidační číslo	Stabilní	Nestabilní
Krystalický	0	Zn	
	-II		ZnH ₂
	II	ZnO	
	II		α-Zn(OH) ₂ ¹
	II		β-Zn(OH) ₂ ¹
	II		γ-Zn(OH) ₂ ¹
	II		δ-Zn(OH) ₂ ¹
	II	ε-Zn(OH) ₂	
Amorfní	II		Zn(OH) ₂ ¹
Krystalický	III		Zn ₂ O ₃ ·H ₂ O
	II/III		Zn ₃ O ₅
	IV		ZnO ₂
	IV		ZnO ₂ ·H ₂ O
Rozpuštěný	II	Zn ²⁺	
	II	ZnOH ⁺	
	II	Zn(OH) ₂	
	II	Zn(OH) ₃ ⁻	
	II	Zn(OH) ₄ ²⁻	
	II		Zn ₂ (OH) ₃ ⁻
	II		Zn ₂ (OH) ₄ ²⁻

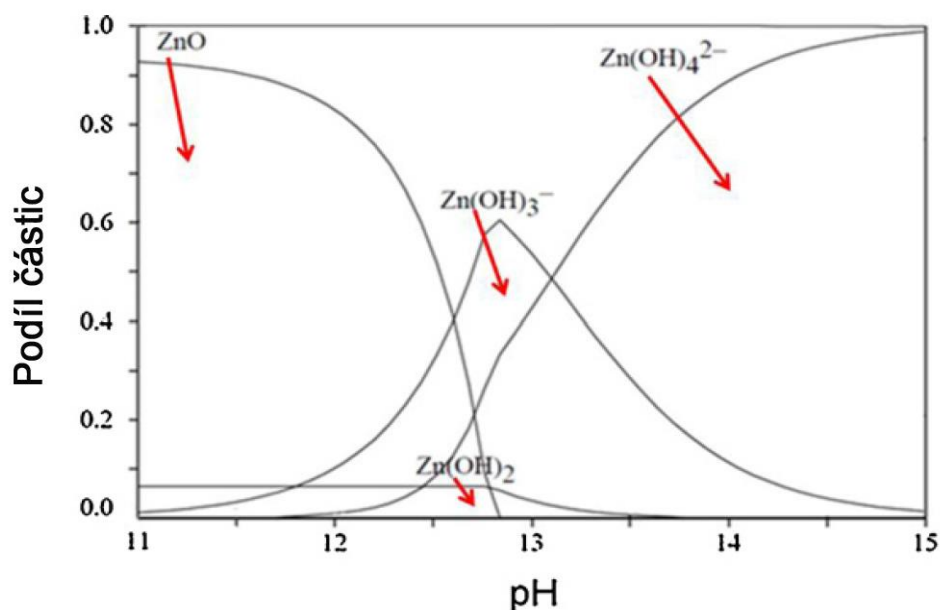
¹ Tyto různé krystalické i amorfní formy jsou nestabilní a všechny přechází do stabilní formy ε-Zn(OH)₂



Obr. 2.2 Pourbaixův diagram pro oblast nízké koncentrace rozpuštěných částic zinku $\approx 10^{-6}$ mol. Převzato z [15]

Chování zinkové elektrody v přechodovém rozmezí pH 11-15, bylo detailně studováno v práci [16]. Rozložení jednotlivých komplexů zinku v závislosti na pH je patrné z Obr. 2.3. Zde je již zřetelná pasivní oblast, která je charakteristická vrstvou ZnO. Tato pasivní oblast je pro činnost záporné elektrody velmi nebezpečná, neboť vytvářená kompaktní vrstva ZnO tvoří bariéru pro přísun reaktantů a může vést v totální inhibici elektrodového děje. Tento proces inhibice je označován jako pasivace zinkové elektrody.

V rovnici 2, charakteristické pro standartní děj vybíjení zinkové elektrody, je jako finální produkt také uveden oxid zinečnatý, avšak ten by měl vznikat především precipitací ze supersaturovaného (přesyceného) roztoku. V tom případě se jedná o tvorbu porézní precipitační vrstvy ZnO/Zn(OH)₂, která je dobře rozpustná a umožňuje transport iontů, a tím zajišťuje dobré difúzní vlastnosti elektrody. Při nízkém pH je formována kompaktní vrstva ZnO s velice malou rozpustností, která je zmiňována právě s ohledem na pasivaci zinkové elektrody a která potlačuje další elektrodové děje (což může být výhodné při tvorbě ochranných pasivačních povlaků). Vzhledem k možnému lokálnímu poklesu pH při rychlém vybíjení Zn elektrody, který bude výraznější právě v přítomnosti precipitační vrstvy ZnO/Zn(OH)₂ (částečné omezení difúze iontů v objemu Zn elektrody) je třeba zabránit náhlým proudovým špičkám, které by mohly vést na pasivaci elektrody. Další diskuzi k jednotlivým typům produktů anodické oxidace lze nalézt v kapitole 2.2.1.



Obr. 2.3 Diagram znázorňující nejstabilnější zinkové fáze v rozmezí pH 11-15. Platný pro koncentraci zinečnatanových iontů 0,0001 M. Převzato z [16]

Z výše uvedených skutečností lze konstatovat, že ve vybitém stavu jsou výchozí reaktanty redukční reakce (nabíjení) přítomny jednak v elektrolytu (tetraedrální ionty Zn(OH)_4^{2-}) a dále ve formě ZnO, který vznikl precipitací na povrchu zinkové elektrody a tvoří porézní vrstvu. Z důvodu přehlednějšího pochopení jednotlivých procesů, ke kterým dochází při nabíjení/vybití (depozici/rozpouštění) na zinkové elektrodě je vhodné se dále odděleně zabývat anodickou a katodickou polarizací, tedy zvláště procesem vybíjení a nabíjení zinkové elektrody.

2.2.1 Anodická polarizace Zn elektrody

Studium anodické oxidace zinkové elektrody, tedy přeměny kovového zinku na oxid/hydroxid, bylo předmětem mnoha studií, a to jak v kontextu výzkumu korozního chování zinku s uvažováním vlivu různých aditiv na zvýšení korozní odolnosti, tak v kontextu činnosti Zn elektrody v aplikaci pro baterii. Postupem času byl zjištěn výskyt nejméně 3 typů pasivačních vrstev produktů ZnO/Zn(OH)_2 (Typ I, II a III), které mají zcela odlišné vlastnosti a které jsou vytvářeny v závislosti na pH elektrolytu, stavu nasycení zinečnatanovými ionty a přiloženém potenciálu. Ne vždy je zcela známo přesné složení těchto vrstev, nicméně v dostupné literatuře se označují jako oxidové vrstvy typu I, II a III.

Rozpouštěcí mechanismus dle Mokaddema a spoluautorů [17] lze seřadit do posloupnosti reakcí 7-10. Po přiložení nízkého kladného přepětí na zápornou elektrodu, dochází na rozhraní elektroda/elektrolyt nejprve ve dvou krocích k přeměně kovového zinku na hydroxid (reakce 7 – 8), který pak při vyšším pH přechází postupně na rozpustný tetraedrální zinečnatan (rovnice 9 a 10). Limitujícím krokem reakčního mechanismu je hydrolýza Zn(OH)_2 na rozpustnou formu zinečnatanu. Při vyšším stupni nasycení elektrolytu a v ustáleném stavu však může být limitujícím faktorem také

difúzní tok zinečnanů do objemu elektrolytu. V první fázi vybíjení baterie, lze předpokládat, že elektrolyt nebude plně nasycen zinkovými ionty, a tak bude docházet především k rozpouštění zinkové elektrody do elektrolytu. Tato reakce je řízena především aktivační energií a je tak téměř nezávislá na koncentraci pH. Směrnice nárůstu proudu určená z Tafelova grafu je přibližně 42 mV/dekádu [14].



Precipitace oxidové vrstvy typu I nastane ve chvíli, kdy se koncentrace zinečnanů v elektrolytu blíží supernasycenému stavu. Nutno podotknout, že supernasycený stav je charakteristický až trojnásobnou koncentrací zinečnanových iontů, než je tomu v případě nasycení roztoku pomocí práškového ZnO. Tento stav, nemusí nastat nutně v celém objemu elektrolytu, ale může se jednat o lokální jev, který přednostně nastává v místě reakce, odkud rozpouštěné zinkové ionty difundují do objemu elektrolytu. Zvýšená koncentrace rozpustných produktů vede k lokálnímu přesycení doprovázeným precipitační reakcí [17]. V tu chvíli dochází na povrchu elektrody (na povrchu zrn aktivního materiálu) k růstu krystalů ZnO, které pokrývají celou plochu elektrody. V důsledku vyšší rozpustnosti malých krystalů, dochází k jejich přeskupování do větších zrn. Tento proces je známý jako Ostwaldovo zrání a je popsáno ostwald-freundlichovou rovnicí, která popisuje závislost rozpustnosti látek v závislosti na velikosti částic. V důsledku uvedeného procesu dochází ke vzniku vrstvy s úzkou distribucí velikosti částic, resp. s dobře definovanou porezitou. Tato porézní vrstva typu I tvoří iontovou bariéru kolem zrn Zn a všechny ionty, účastníci se elektrodových reakcí, musí v průběhu dalšího vybíjení elektrody procházet skrz tuto vrstvu [18], [17]. Z hlediska složení této vrstvy, bylo provedeno více studií a ačkoli některé z nich poukazují na přítomnost pouze ZnO, další z rentgenových x-ray difrakcí usuzují spíše na přítomnost jak ZnO, tak Zn(OH)₂ ve formách jak prizmatického ε-hydroxidu tak i rhombického γ-hydroxidu a to v závislosti na koncentraci KOH a teplotě [14].

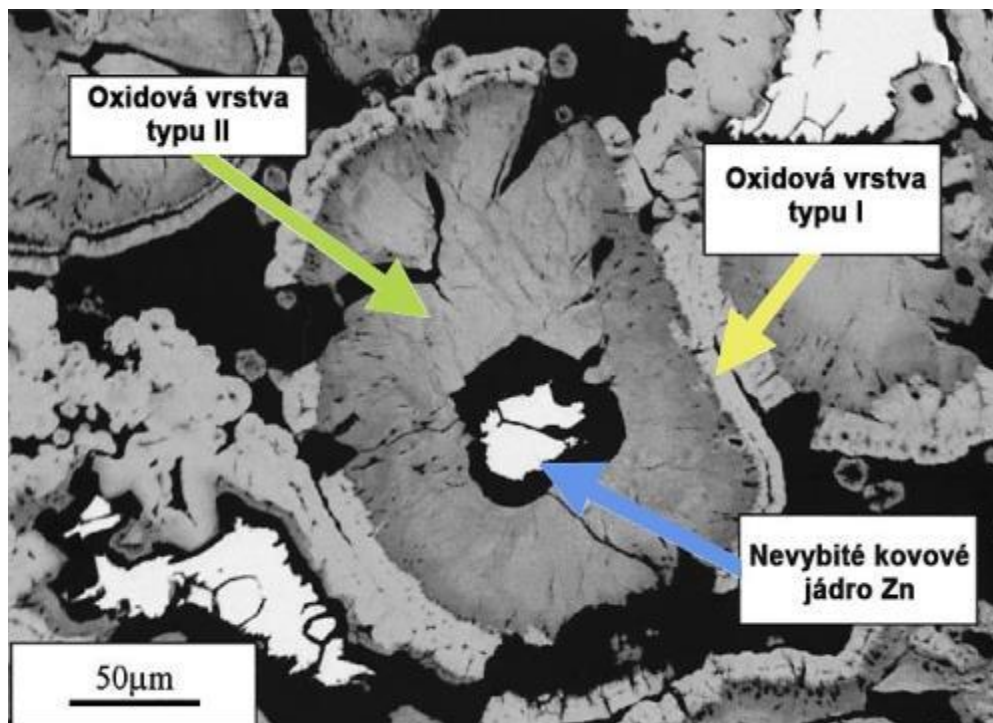
Vznik oxidové vrstvy typu II má obdobný mechanismus jako vznik vrstvy typu I, nicméně jeho tvorba je zvýhodněna v roztocích přesycených ZnO, avšak při snížené koncentraci OH⁻ iontů [18]. Tyto podmínky snížené koncentrace jsou snáze dosažitelné při přítomnosti oxidové vrstvy typu I, která tvoří bariéru pro přenos iontů, a proto se tato vrstva často nachází pod oxidovou vrstvou typu I. Vrstva typu II se při pozorování na elektronovém mikroskopu (SEM – scanning electron microscopy) metodou snímání odražených elektronů (BSE – backscattered electron) vyznačuje tmavší šedou barvou, která je pravděpodobně způsobena buď nanoporézním charakterem vrstvy nebo jejím složením. Tato vrstva je pravděpodobně tvořena oxidem zinečnatým, který je dopovaný

(vykazuje přebytek) zinku. Ve srovnání s vrstvou typu I má tato vrstva vyšší elektrickou vodivost a vykazuje i nižší inhibiční efekt na anodickou oxidaci. Přestože se zpočátku předpokládala přímá chemická reakce pevné fáze, která odpovídala přímému přechodu kovové formy Zn do oxidové vrstvy typu II, nejnovější výzkumy naznačují, že vrstva vzniká také mechanismem rozpouštění s následnou precipitací a to vzhledem k jejímu prostorovému oddělení od kovového zinku viz Obr. 2.4 [18].

Oxidová vrstva typu III je charakteristická pro proces pasivace, ke kterému dochází na rozhraní elektroda elektrolyt při vložení přepětí $> 0,4$ V. Přesná hodnota přepětí, při kterém dojde ke vzniku vrstvy III je závislá na koncentraci použitého elektrolytu. Vznik vrstvy je tedy indukovaný potenciostaticky a vzniká buď na základě adsorpčního modelu dle rovnice 11, nebo modelem nukleačního růstu zahrnující přímou přeměnu povrchu zinku dle rovnice 12 [19].



Uvedenými mechanismy vzniká na povrchu velice tenká vrstva (někteří autoři mluví dokonce o monovrstvě), která kompletně inhibuje jakýkoli další anodický děj. V důsledku povahy této vrstvy (tloušťka řádově nm) je obtížné stanovit přesné složení vrstvy, ačkoli je obecně přijímáno, že se jedná o čistý ZnO [14].



Obr. 2.4 SEM snímek mikrovýbrusu elektrodoých zrn ve vybitém stavu. Převzato z [18]

2.2.2 Katodické polarizace Zn elektrody

Při katodické polarizaci elektrody dochází k přeměně aktivní hmoty elektrody na kovový Zn a současně k depozici zinečnanů obsažených v elektrolytu. K tomu dochází v alkalickém Ni-Zn akumulátoru při nabíjení. Reaktanty této reakce se nachází jednak v roztoku jako rozpuštěné tetraedrální ionty Zn(OH)_4^{2-} a jednak na elektrodě, kde jsou ve stabilní formě precipitovaného ZnO. ZnO přechází na Zn buď přímou oxidací (pokud se nachází v přímém kontaktu s kolektorem), nebo přes uvedenou rozpustnou formu tetraedrálního zinečnanu [20]. Strmost nárůstu proudu kineticky řízené reakce depozice Zn je přibližně 113 mV/dekádu. [14] Zásadním problémem, který v první řadě limituje životnost záporné elektrody, a který zůstává, až do dnešního dne objektem řady studií, je dendritický růst, k jehož propagaci dochází při přechodu do difúzně řízené reakce (při velkých proudových hustotách).

I. Typy deponovaných Zn struktur

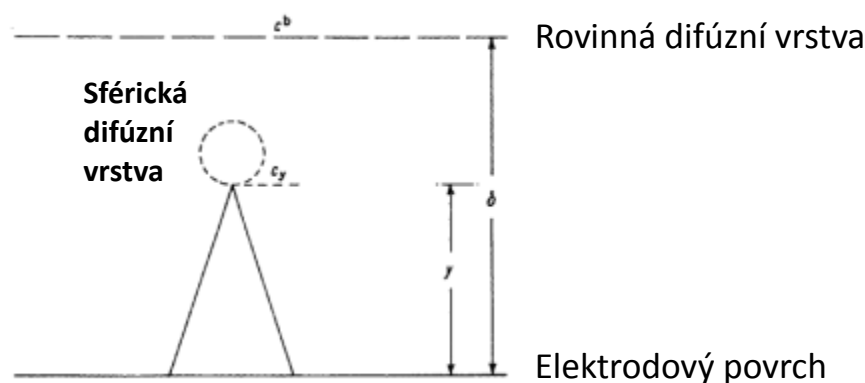
V závislosti na aplikované proudové hustotě a času depozice, byl shledán výskyt pěti typů různých depositů - Obr. 2.6. Tyto deposity jsou výsledkem souběhu více řídicích mechanismů, které ovlivňují výslednou morfologii povrchu [21]. Následná kategorizace dle přibližných proudových hustot platí pro 7 M KOH s 0,7 M ZnO a 25°C.

Při nízkých proudových hustotách ($<15 \text{ mA/cm}^2$) se tvoří buď vrstevnatá epitaxní struktura, která je upřednostňována v prvních minutách depozice, nebo vláknitý deposit s tzv. mechovou strukturou (z angl. mossy deposit). Morfologie vrstev jsou patrné z Obr. 2.6 d) a e). Vrstevnatá struktura je tvořena orientovanými krystaly, které mohou růst epitaxně na podkladovém materiálu s minimální aktivační energií. Proces depozice mechové struktury je řízen vlastní rychlostí reakce přenosu náboje a procesem nukleace a nastává po dosažení tzv. iniciačního času t_i , který je nepřímě úměrný proudové hustotě. Struktura je tvořena jednotlivými cylindrickými whiskery (z angl. whisker - vous, jedná se o cylindrické tenké výrůstky) o průměru 50-200 nm. Ačkoli z makroskopického hlediska je krystalografická orientace nahodilá, výsledky z moderních elektronových mikroskopů ukazují, že jednotlivé whiskery rostou v upřednostňovaném směru $\langle 0001 \rangle$. Aktivní plocha depositu je $5-11 \text{ m}^2/\text{g}$. [22]

Při vyšších proudových hustotách ($15-30 \text{ mA/cm}^2$) dochází ke vzniku koncentračního gradientu zinkových iontů a tím vzniku Nernstovy difúzní vrstvy. V této oblasti je proces tvorby vrstvy souběžně řízen jak procesem difúze, která začíná upřednostňovat růst částic ve směru toku reaktantů (kolmo k elektrodě), tak aktivačním procesem, který zvýhodňuje laterální růst. Výsledkem je balvanitá (z angl. boulder) anizotropně orientovaná struktura - Obr. 2.6 b).

Při překročení proudové hustoty 30 mA/cm^2 , difúze tetraedrálních iontů z hloubi elektrolytu kompletně přebírá řízení elektro-depozičního procesu, přičemž začne docházet k zvýhodnění růstu depositu ve směru kolmém na elektrodu a ke vzniku

dendritů. Zjednodušený model pro propagace zinkových dendritů je patrný z Obr. 2.5. Tento model předpokládá, že u vrcholu dendritu dochází ke vzniku sférické difúzní vrstvy, zatímco planární elektrodový povrch vykazuje lineární difúzní vrstvu. Tok zinečnatanových iontů ke hrotu dendritu se tak lineárně zvyšuje s jeho rostoucí výškou y . Tak dochází k exponenciálnímu nárůstu dendritu v čase (přes lineární koncentrační gradient rovinné difúzní vrstvy).

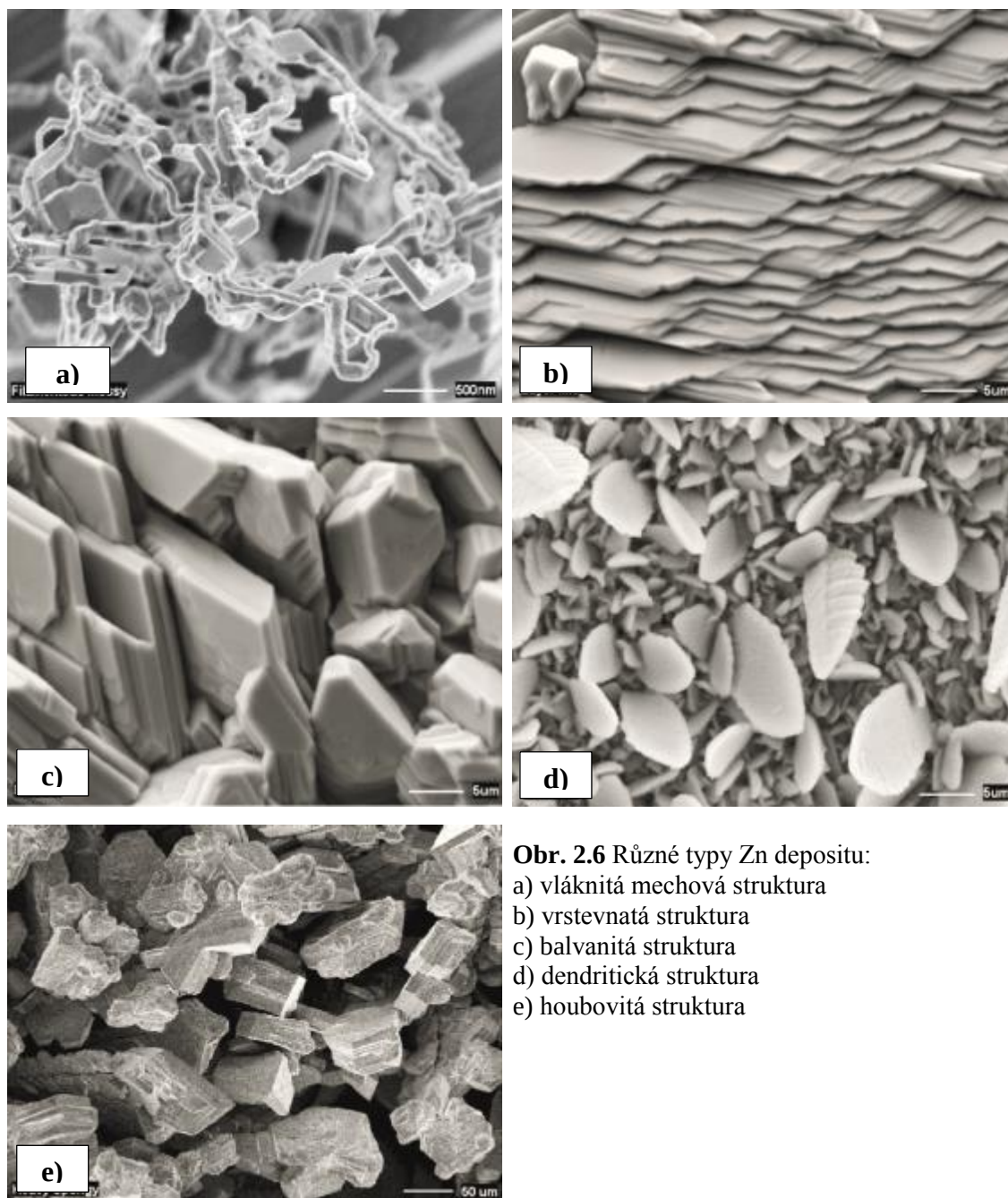


Obr. 2.5 Model pro dendritický růst dle [23], c^b – koncentrace zinkových iontů v objemu elektrolytu, c_y – koncentrace Zn iontů ve vzdálenosti y od povrchu, δ – tloušťka difúzní vrstvy. Převzato z [14]

Při velmi vysokých proudových hustotách vynucených vyšší hodnotou přepětí se začíná uplatňovat zvýšená reakce vývinu vodíku, která způsobí konvektivní tok elektrolytu. To naruší ustálené difúzní řízení procesu elektrodopozice a vzniknou lokální oscilace koncentračního gradientu. Tímto způsobem vznikne anizotropně orientovaná těžká houbovitá (z angl. heavy spongy) struktura - Obr. 2.6 a) [21].

Z výše uvedeného rozdělení, je zřejmé, že na strukturu deponované zinkové vrstvy má vliv více jevů. Zatímco dendritická struktura je tvořena výhradně pod vlivem difúzně řízené reakce, vrstevnatá struktura vzniká pod standardním aktivačně řízeným mechanismem. Balvanitá struktura vzniká při působení obou jevů současně a těžký houbovitý deposit vzniká v souběhu difúzně řízené reakce a reakce vývinu vodíku. Z toho důvodu je obtížné přesně predikovat výslednou strukturu deponované vrstvy a vždy je třeba brát v úvahu jak parametry ovlivňující aktivačně řízenou reakci jako je teplota či přepětí tak i parametry ovlivňující tok částic přes Nernstovu difúzní vrstvu, mezi které patří viskozita elektrolytu či koncentrace zinkových částic v objemu elektrolytu.

Z výše uvedené diskuze je patrné, že potlačení či oddálení dendritického růstu je možné za pomoci faktorů podporujících transport zinkových iontů. Mezi ně patří vysoká koncentrace zinkových iontů v elektrolytu, vysoká teplota a nízká viskozita elektrolytu. Další metodou jak ovlivnit růst dendritů, je buď pomocí pulsních metod depozice, které mohou měnit koncentrační gradient skrz Nernstovu difúzní vrstvu, nebo za pomoci aditiv. Obě tyto metody jsou diskutovány v dalších dvou podkapitolách.



Obr. 2.6 Různé typy Zn depositu:

- a) vláknitá mechová struktura
- b) vrstevnatá struktura
- c) balvanitá struktura
- d) dendritická struktura
- e) houbovitá struktura

II. Aditiva potlačující dendritický růst

Mezi významná aditiva ovlivňující strukturu depositu patří jak kovy jako Pb [24] [25], Sn [26], Cd tak i další anorganické či organické sloučeniny TEA (Tetraethylammonium) [26], a surfaktanty [27] (Triton X-100, CTAB, SDS, perfluorosurfaktanty).

Přídavek olovených iontů způsobuje přechod monokrystalických dendritů do jemnozrnější struktury. [24] Při katodickém přepětí do 100 mV je zvýhodněn pyramidální růst. Příznivý je také vliv na vývin vodíku, který se přídavkem olovených iontů snižuje a tím je pravděpodobně oddálen vznik těžké houbovitě struktury [21] Podobný je efekt přídavku cínových iontů, které také významně potlačují vznik dendritického růstu [26]. Mechanismus změny morfologie deponované struktury spočívá v souběžné depozici iontů zinku spolu s aditivem, které ovlivňuje elektrokrytalizační mechanismus. Experimentálně bylo zjištěno, že depozice Zn na oloveném či kadmiovém podkladu vykazuje nižší depoziční kinetiku než na podkladu kovového Zn. [28]

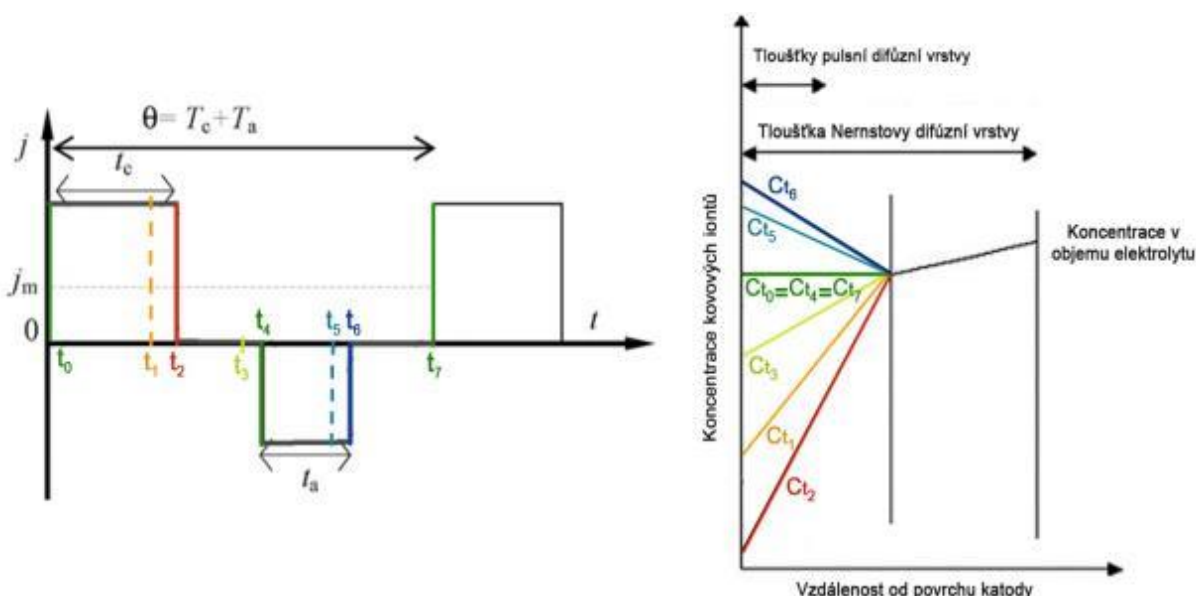
V případě použití povrchově aktivních látek tzv. surfaktantů jako aditiv na potlačení dendritického růstu, se očekává, že adsorbované molekuly surfaktantů budou konkurovat adsorbovaným částicím zinkových iontů a tím zpomalovat kinetiku elektro-depozičního procesu. Vzhledem k různé povaze jednotlivých typů surfaktantů - aniontové, kationtové či neiontové je třeba uvažovat také elektrostatické interakce mezi elektroaktivními částicemi (Zn ionty) a adsorbovanými molekulami surfaktantů. Adsorbované molekuly brání další adsorpci zinkových iontů, což snižuje reakční kinetiku. Tím způsobem dochází k omezení difúzního řízení elektro-depoziční reakce a tedy potlačení růstu dendritů [27].

III. Pulsní depozice

Pulsní depozice přináší řadu nových možností, jak lze kontrolovat proces depozice. Zatímco stejnosměrný proud umožňuje pouze depozici za ustálených podmínek difúze, procesu nukleace a daného přepětí odpovídajícího proudové hustotě, pulsni depozice umožňuje neustálou obnovu koncentrace reaktantů u povrchu elektrody a jejich depozici při vyšším přepětí (v počátku pulsu nezmenšeného o úbytek na difúzní vrstvě), čímž zajišťuje vyšší rychlost nukleace. Výsledkem je jemnozrná až nanokrystalická [29] struktura. Lineární koncentrační profil ustálené Nernstovy difúzní vrstvy se změní a dle parametrů pulsni depozice se objeví nová pulsni difúzní vrstva (viz Obr. 2.7).

V případě aplikace záporného proudového pulsu lze navíc redistribuovat již vyloučený deposit. V tomto případě bude sférická difúzní vrstva u vrcholu dendritu zvýhodňovat jeho rozpouštění a tím bude docházet k potlačování aktivního povrchu depositu. Další výhoda záporných pulsů je, že potlačují přítomnost adsorbovaného vodíku. V případě souběhu pulsni depozice za přítomnosti aditiv, byl navíc sledován příznivý vliv záporného pulsu na stabilitu složení elektrolytu resp. na snížení spotřeby

aditiv. Z hlediska funkce akumulátoru je však nutné uvážit skutečnost, že v případě použití záporného (reversního) proudu, klesne (dle parametrů proti-pulsů) celková efektivita depozice, což povede na celkové snížení účinnosti uložení elektrické energie. Další nebezpečí spočívá v rychlé pasivaci, ke které může dojít při překročení bezpečné úrovně anodické polarizace během reversního pulsu. Tento proces byl blíže popsán v kapitole 2.2.1.



Obr. 2.7 Zjednodušená ilustrace difúzního systému v těsné blízkosti povrchu elektrody při aplikaci pulsního reversního proudu upraveno dle [30] a [31].

IV. Vývin vodíku

K vývinu vodíku může docházet buď v bezproudém stavu dle rovnice 6, která je charakteristická pro proces koroze zinku který určuje rychlost samovybíjení, nebo může dojít k rozkladu vody na povrchu Zn elektrody dle reakce 13.



Uvedená reakce je za účasti proudu a může vést na snížení účinnosti nabíjecího procesu. Obě reakce jsou řízeny potenciálem záporné elektrody a je třeba je uvažovat jak při katodické polarizaci zinkové elektrody, tak v bezproudém stavu.

Z experimentálních výsledků na rotační prstencové elektrodě bylo zjištěno, že při depozici zinku elektrochemický vývin vodíku narůstá s klesající koncentrací zinkových iontů a s klesající koncentrací základního elektrolytu (změna pH). Celková hodnota elektrochemicky vyvíjeného vodíku během elektroděpozičního procesu je v rozmezí proudů 2 - 50 mA/cm² velice malá. Snížení účinnosti depozice vlivem vývinu vodíku tak může být pouze v řádu desetin procenta. Hlavním procesem odpovědným za vývin vodíku v reálném Ni-Zn článku tak je především bezproudá korozní přeměna Zn na ZnO dle rovnice 6 [32], [33].

Významné potlačení koroze, lze docílit buď vytvořením kompaktní oxidové vrstvy na povrchu zinku, což však vede k celkové inhibici elektrodových dějů, jak bylo diskutováno v kapitole 2.2.1, nebo přidavkem anorganických či organických aditiv. Ty mohou zvyšovat korozní odolnost buď tím, že jsou samy zabudovávány v průběhu depozice a svou ušlechtilostí chrání povrch elektrody (Pb, Cd, Sn) nebo vytvořením ochranného obalu kolem aktivního povrchu např. pomocí adsorpce. Při výběru těchto aditiv je cílem, aby bylo na jednu stranu dosaženo pasivace zinku v bezproudém stavu, ale současně aby aditiva nebránila elektrodovým reakcím a nedocházelo tak k pasivaci povrchu elektrody v průběhu cyklování. Jako vhodné organické inhibitory koroze splňující obě podmínky byly měřeny např. DPG (α -diphenylglyoxime) či PEG (polyethylen glycol) [34]

Přestože zinek má vysoké přepětí vývinu vodíku, jak bylo uvedeno výše, určité nečistoty kovů jako Pt, Pd, Ni, Fe i Cu, mohou významně akcelarovat jeho vývin. Z toho důvodu, je třeba dbát na vysokou čistotu materiálů použitých jak pro elektrody, tak i pro výrobu elektrolytu a vyhnout se tak jakékoli kontaminaci.

Otázka vývinu vodíku je také klíčovým faktorem ovlivňujícím výběr materiálu pro elektro-svodný kolektor (proudový sběrač). Celková aktivní plocha těchto kolektorů může při použití tlustých porézních 3-D struktur (FOAM, FELT) dosáhnout až 100 násobku ve srovnání s rozměry výsledné elektrody. Z toho důvodu je nutné sledovat vývin vodíku jak materiálu aktivní hmoty (zinku), tak také podkladového nosiče. V průběhu let bylo studováno velké množství podkladových materiálů pro kolektor katody Ni-Zn článku. Z posuzovaných materiálů zahrnujících Cu, Au, Cd [35], Zn, Pb [28] či Sn se jako nejlepší jeví použití olova a kadmia jednak z důvodu vysoké adherence vrstvy elektro-deponovaného zinku a také z důvodu vysokého přepětí pro vývin vodíku. Při studiu adherence zinku na různé podkladové materiály bylo zjištěno, že při depozici zinku na olovo a měď dochází k formaci komplexů, zatímco depozice zinku na kadmium se děje bez vzniku intermetalických sloučenin. Nevýhodou uvedených materiálů (olovo, kadmium) je však jejich toxicita, která nutí přesunout pozornost na další materiály, mezi které patří především měď a cín.

2.2.3 Tvarové změny zinkové elektrody

Stále aktuálním problémem, se kterým se Ni-Zn baterie v současnosti potýkají, jsou tvarové změny zinkové elektrody, ke kterým dochází při procesu opětovného nabíjení a vybíjení. Tyto tvarové změny způsobují densifikaci (zhušťování) aktivního materiálu v určitých částech elektrod, což způsobuje ztrátu porozity elektrody, nerovnoměrné proudové zatížení v koncových částech nabíjení či vybíjení a vyúsťuje v postupnou ztrátu cyklovací (reverzibilní) kapacity Ni-Zn článku. Ve snaze charakterizovat proces tvarových změn vznikly postupně tři následující modely, které popisují jejich původ:

A. Model koncentračního článku

McBreen [36] při svých experimentech pozoroval, že v průběhu cyklování dochází přesunu aktivní hmoty z horní strany i obou boků na střed elektrody. Navržený model koncentračního článku vychází z naměřeného proudového zatížení jednotlivých částí elektrod, přičemž byla stanovena primární proudová hustota, která je vyšší u hran elektrody. V důsledku toho dojde při vybíjení v okrajových oblastech elektrody k primární saturaci elektrolytu zinečnatanem a vznikne tak koncentrační gradient (popsaný koncentračními články) ve směru působení ke středu elektrody, který je zodpovědný za transport iontů v uvedeném směru.

B. Membránový-čerpací model

Choi a spol. navrhl matematický model založený na objemových tocích elektrolytu, které jsou důsledkem osmotických a elektro-osmotických sil. Elektroosmotické síly jsou důsledkem transportu kationtů draslíku, které jsou obklopeny molekulami vody, přes membránu směrem ke kladné elektrodě, ke kterému dochází při vybíjení sekundárního článku. Navíc na straně zinkové elektrody dochází k úbytku hydroxylových iontů. To generuje osmotickou sílu, která iniciuje vodní transport ve směru shodném s elektro-osmotickým tokem. Během vybíjení budou toky v opačném směru. Objemová výměna způsobuje (vzhledem ke konstantním rozměrům anodické a katodické komory baterie) při vybíjení sestupný tok na záporné elektrodě a vzestupný na kladné. Pokud uvažíme, že při vybíjení je transportovaný elektrolyt saturovaný zinkovými ionty, výsledkem bude transport aktivního materiálu od horní strany elektrody na spodní [20] [37].

C. Model gradientu hustoty

Einerhand [37] mapoval pohyby radioaktivního ZnO v různých částech elektrody. Na základě experimentálních dat pak prezentoval model tvarových změn, který je svým průběhem podobný membránovému-čerpacímu modelu. Spouštěcí mechanismus tvarových změn byl připsán lokálním změnám hustoty v těsné blízkosti elektrody, v důsledku lokálně se měnícího nasycení elektrolytu zinečnatanovými ionty. Vyšší hustota elektrolytu v těsné blízkosti elektrody, s ohledem na gravitační pole země, způsobuje tok nasyceného elektrolytu ve vertikálním směru dolů (v případě vybíjení) či nahoru (v případě nabíjení). Rozdílné koncentrace zinkových iontů v elektrolytu v jednotlivých směrech toku vyúsťují, stejně jako v předchozím modelu, k postupnému přenosu aktivního materiálu z horní části elektrody na spodní a vzniká tzv. hruškovitý tvar elektrody. Densifikace středu elektrody byla připsána objemovým změnám elektrolytu uvnitř elektrody, které způsobují konvektivní transport elektrolytu z okrajů do středu a zpět. Různá koncentrace v jednotlivých směrech je opět odpovědná za přenos aktivní hmoty do středu elektrody. Je zřejmé, že tvarové změny elektrody budou závislé především na rozdílu hustot nasyceného a čistého elektrolytu, uspořádání elektrodového systému, celkovém objemu elektrolytu a také na poloze elektrod vůči gravitačnímu poli země.

Možné přístupy k redukci objemových změn

Z principu výše uvedeného modelu gradientu hustoty, je zřejmé, že se metody směřující k potlačení tvarových změn zaměřují zejména na následující body:

1. Minimalizace koncentračního gradientu
2. Potlačení pohybu elektrolytu
3. Pokles rozpustnosti zinkových iontů

Ad. 1 Minimalizace koncentračního gradientu lze docílit pomocí nucené konvekce, která má navíc příznivý vliv na elektro-depoziční proces a zabraňuje růstu dendritů. Byly provedeny různé pokusy s mechanicky pohyblivými elektrodami, nicméně tento přístup vždy vede na technologicky složitá řešení, která zvyšují komplexitu celého systému a navíc snižují jeho účinnost. Z toho důvodu jsou v praxi v podstatě neaplikovatelná.

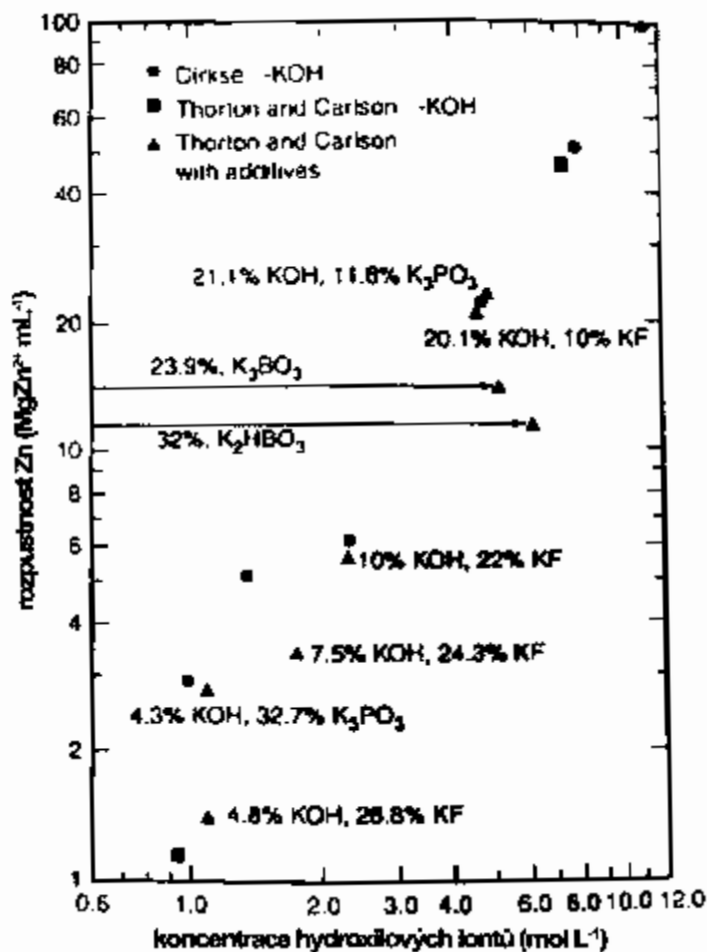
Ad. 2 Potlačení pohybu elektrolytu lze docílit použitím gelového elektrolytu, nebo jeho impregnací v adsorbentu což však vždy vede na nezanedbatelné zvýšení vnitřního odporu. Další možnost jak omezit pohyb elektrolytu, je vhodné konstrukční řešení baterie s těsným uložením elektrod a redukováným, vhodně umístěným zásobníkem elektrolytu.

Ad. 3 Snížení rozpustnosti zinku bylo předmětem mnoha studií. V zásadě se využívají dva přístupy, z nichž jeden je zaměřen na omezení rozpustnosti aktivního materiálu zinkové elektrody a druhý na použití vhodného elektrolytu se sníženou rozpustností iontů.

Omezení rozpustnosti aktivního materiálu lze docílit přidávkou komplexotvorného aditiva do hmoty záporné elektrody, které se naváže na aktivní hmotu a tím potlačí její rozpustnost. Silným komplexotvorným činidlem je rtuť, která spolu se zinkem vytváří stabilní amalgám. Přídavek Hg má také pozitivní efekt na zvýšení schopnosti redukce kyslíku na záporné elektrodě, nicméně kvůli své toxicitě bylo od jeho používání rychle upuštěno. Mezi další testovaná aditiva patří např. Bi_2O_3 , CdO , PbO , In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$, Tl_2O_3 , $\text{Tl}(\text{OH})_3$ [9]. Některá z uvedených aditiv navíc potlačují vývin vodíku a zlepšují krystalizační proces během elektrodpozice, nicméně převážně se opět jedná o buď toxické (Pb, Cd), nebo relativně drahé kovy (In, Tl). Nejnadějnějšími aditivy z hlediska ceny a dostupnosti, které má také významně příznivý efekt na tvarové změny elektrody je hydroxid vápenatý [8] [10] [38] [39] [40], který se váže na hydroxid zinečnatý a vytváří zinečnatan vápenatý s molekulovou strukturou $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Potlačení rozpustnosti však platí pouze do koncentrace 34 % KOH, a již nad úroveň 25 % KOH je kinetika tvorby zinečnatanu vápenatého velmi pomalá. Podobně byly snahy použít přídavek $\text{Ba}(\text{OH})_2$, který má podobný efekt a zvyšuje cyklovatelnost záporné hmoty [13].

Elektrolyty se sníženou rozpustností zinečnatanových iontů jsou již dlouhou dobu využívány při redukci tvarových změn záporné elektrody. Z hlediska vodivosti,

mrazuvzdornosti a s ohledem na kladnou elektrodu se jako nejvýhodnější jeví použití 30% (hmotnostní) roztoku KOH. Tento roztok však vykazuje vysokou rozpustnost zinečnanů, která je úměrná (narůstá se čtvercem) koncentraci hydroxylových iontů OH^- . Metodou jak udržet parametry jako vyšší hustota a s ní spojená mrazuvzdornost, vodivost atd. a přitom zachovat nízkou úroveň rozpustnosti zinečnanových iontů, je doplnit základní (sníženou) koncentraci roztoku KOH o aditivum poskytující odlišné skupiny aniontů jako F^- , CO_3^{2-} , PO_3^{3-} , BO_3^{3-} . Mezi nejvíce používaná aditiva patří K_2CO_3 , KF , K_3PO_3 a K_3BO_3 . V případě doplnění o anionty F^- a CO_3^{2-} bylo zjištěno, že tyto aditiva zможou akcelarovat tvarové změny, které jsou však v opačném směru k typickým tvarovým změnám zinkové elektrody popsanych výše modely A, B a C. Hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lze také použít jako aditivum do elektrolytu (i když primárně je uváděn jako aditivum do hmoty elektrody). Jeho použití je však vyloučeno v kombinaci s anionty CO_3^{2-} , které by vedly na formaci nerozpustného uhličitanu vápenatého. Rozpustnost zinečnanových iontů v různých typech elektrolytů je patrné z Obr. 2.8. Anionty CO_3^{2-} jsou také často diskutovány jako nepřiliš vhodné z hlediska jejich negativního působení na cyklovatelnost kladné elektrody, což bylo předmětem řady studií již v systémech Ni-Cd. To potvrzují i pokusy prováděné ve finálním akumulátorovém systému Ni-Zn [12]. V nich bylo dosaženo kapacitní ztráty pod 0,1 %/cyklus přičemž tento pokles byl limitován spíše kapacitou kladné NiOOH elektrody [41].



Obr. 2.8 Závislost rozpustnosti zinku s ohledem na různé typy používaných elektrolytů. Elektrolyty byly syceny ZnO. Převzato z [41]

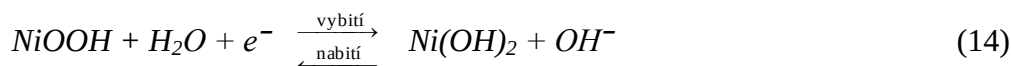
2.3 Kladná elektroda na bázi Ni(OH)₂

Hydroxid nikelnatý je dobře známý a dlouhou dobu detailně studovaný elektrodový materiál. Oblast jeho využití byla především v sekundárních člancích s kadmiovou či metal-hydridovou zápornou elektrodou, kde byl (a v mnoha aplikacích je i dnes) dlouhou řadu let komerčně využíván. Z uvedeného důvodu, je jeho elektrochemické chování již relativně dobře popsáno navzdory tomu, že tento materiál může při své činnosti přecházet mezi různými typy vnitřní struktury, které se od sebe výrazně liší svými elektrochemickými parametry (kapacita, vodivost, absorpce iontů, atd.). Nicméně jeho potenciální využití v Ni-Zn akumulátorech přináší mnoho nových aspektů a vlivů, které je třeba pro jeho práci uvažovat. Tím je myšlen především výzkum vlivu různých aditiv používaných pro správnou činnost záporné hmoty, dále vliv odlišného složení elektrolytu (nižší koncentrace KOH, použití odlišných aniontových skupin), vliv odlišného cyklovacího režimu (snížené přebíjení atd.) popřípadě vliv zinečnatanových iontů, kterými je elektrolyt v průběhu vybíjení plně saturován. V následující části je jednak proveden popis základního chování nikl

hydroxidové/oxyhydroxidové elektrody (NOE) a také souhrn provedených analýz jeho chování s ohledem na jeho použití v Ni-Zn akumulátorech.

2.3.1 Elektrochemické procesy

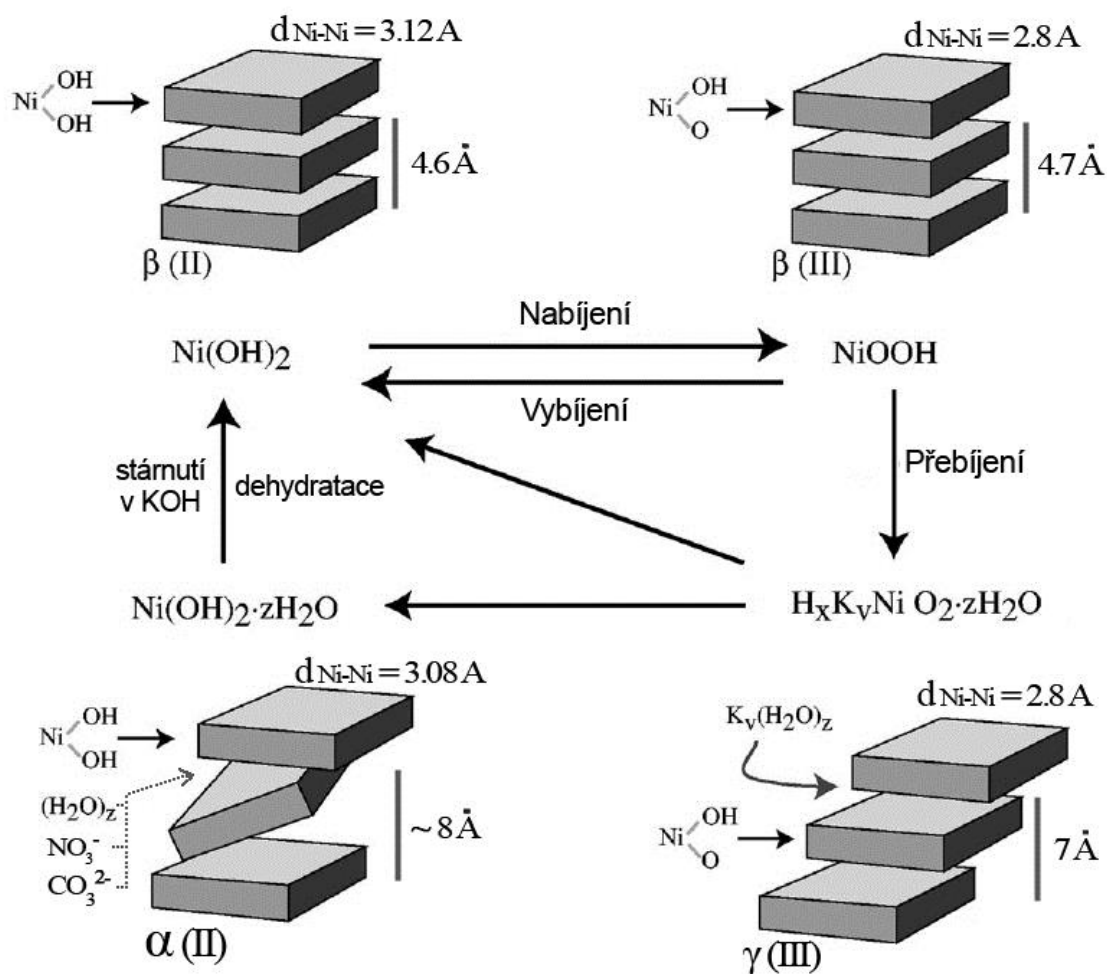
Hlavní proudotvornou reakci probíhající při cyklování NOE lze zjednodušeně zapsat následovně:



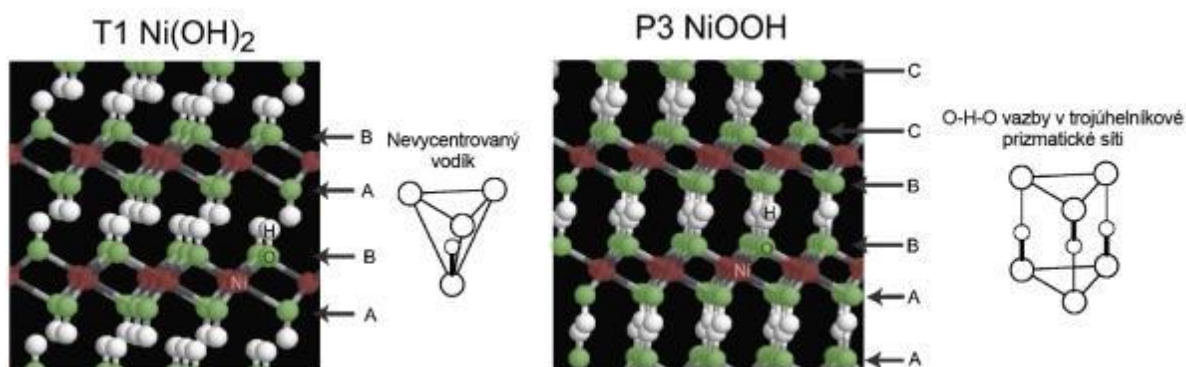
Při vybíjení dochází standardně k redukci NiOOH na hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂ za vzniku hydroxylového iontu OH⁻, který přechází elektrolytem přes separátor a oxiduje zápornou elektrodu. Ve skutečnosti jsou procesy na kladné elektrodě mnohem složitější a to především s ohledem na možnou existenci čtyř různých strukturních modifikací (fází) elektrodového materiálu, které se mohou objevit v průběhu cyklování NOE. Chování NOE lze názorně popsat pomocí Bodeho diagramu, který je znázorněn na Obr. 2.9 a který popisuje přechody mezi jednotlivými fázemi.

Při standartním cyklování komerčně využívaných materiálů, dochází k přechodu mezi fázemi β(II) a β(III). Jednotlivé aktivní vrstvy β(II)-Ni(OH)₂ jsou dle Obr. 2.10 tvořeny NiO₂ a vodíkem, který je vázaný v mezirovinných prostorách pomocí vodíkového můstku. Jednotlivé vrstvy jsou vázány pomocí slabých Van der Walsových sil. Valenční stav niklu je +2. Při přechodu do β(III) se zvýší valenční stav niklu na +3 (prakticky kolem +2,9), což při uvedené jedoelektronové výměně odpovídá teoretické měrné kapacitě 289 mAh/g. Z Obr. 2.9 je patrné, že při tomto přechodu dojde k poklesu vzdálenosti mezi jednotlivými atomy niklu z 3,12 Å na 2,8 Å. To je doprovázeno poklesem objemu až o 15 % [42].

Při dalším nabíjení již nabitě formy β-NiOOH v přítomnosti silně alkalického elektrolytu dochází k další oxidaci (teoreticky až na čtvrté mocenství niklu) procesem deinterkalace protonu vodíku a k vzniku fáze γ-NiOOH, která prakticky dosahuje maximálního oxidačního stavu +3,67. Z hlediska zachování elektro neutrality daného materiálu je nutné, aby vodíkové vakance byly uvnitř mřížky kompenzovány kationty základního elektrolytu (K⁺, Li⁺, Na⁺) a spolu s kationty dochází k interkalaci molekul vody. Dojde k oddálení jednotlivých vrstev což je doprovázeno nárůstem měrného objemu až o 44 % [43]. Přestože přítomnost γ-NiOOH je odpovědná za další nárůst kapacity elektrodové hmoty, nárůst objemu může vést na zhoršení kontaktu mezi jednotlivými zrny aktivního materiálu a proudovým kolektorem i mezi zrny navzájem. Tím dochází k deformaci elektrody a v konečném důsledku ke snížení cyklovatelnosti (životnosti) NOE. Další nepříznivou vlastností této fáze je, že u ní dochází k přednostnímu vybíjení a tak může její výskyt vést na nehomogenní vybíjení elektrody. K uvedenému procesu přeměny β(III) na γ(III) s výhodou dochází především při nízkých provozních teplotách.



Obr. 2.9 Bodeho diagram popisující transformace mezi jednotlivými fázemi kladné niklové elektrody včetně základních mřížkových parametrů charakterizujících jednotlivé fáze. Převzato z [44], upraveno dle [45]



Obr. 2.10 Krystalová struktura β-Ni(OH)₂ vykazující T1 řazení kyslíkových atomů (ABAB) a β-NiOOH mající řazení P3 (AABBCB) spolu se zobrazením lokální koordinace vodíku s kyslíkem. Převzato z [44]

Fáze α -Ni(OH)₂ se může v NOE vyskytovat buď v důsledku vybíjení fáze γ (III) nebo může být připravena záměrně pomocí různých syntetizačních procesů [46] [47]. Na rozdíl od β (II) je tato struktura neuspořádaná, turbostatická, mezi jejímiž rovinami jsou interkalované molekuly vody a dalších aniontů. V závislosti na typu interkalovaných aniontů je mezivrstvá vzdálenost mezi 8-13 Å [45], což ještě navyšuje objem ve srovnání s γ (III). Tato fáze je elektrochemicky aktivnější, nicméně z termodynamického hlediska je nestabilní a při jejím cyklování, či stárnutí v silně alkalických elektrolytech, přechází na stabilní špatně krystalovanou formu β (II)_{bc} (index bc z angl. badly crystallized). Vzhledem k vysoké teoretické kapacitě cyklování fází α (II)/ γ (III) (až 480 mAh/g při reálně dosažitelné 1,66 elektronové výměně), je snaha o stabilizaci α -Ni(OH)₂ pomocí dopace různých kovových příměsí jako Zn, Al, Mn a dalších [47] [48]. Další úspěšně testovanou možností pro zvýšení stability α -Ni(OH)₂ je precipitační pokrytí zrn syntetizovaného α (II) hydroxidu vrstvou standardní fáze β (II), která blokuje deinterkalační/dehydratační procesy zodpovědné za postupnou degradaci α -fáze [47].

2.3.2 Aditiva do hmoty kladné elektrody

Jak bylo uvedeno výše, při přeměně β (II) na β (III) se aktivuje proton H⁺, který difunduje k rozhraní pevné a kapalné fáze, kde dochází ke slučování se skupinou OH⁻. Při této reakci dochází k vytvoření vody, která poté proniká do elektrolytu, a uvolnění elektronu, který musí být odveden proudovým sběračem do vnějšího obvodu. Rychlost reakce je řízena především deinterkalací vodíkového protonu uvnitř krystalové mřížky aktivního materiálu [49]. Pro správnou činnost kladné elektrody je tedy třeba primárně zajistit dobrý elektrický kontakt na povrchu zrn aktivního materiálu a přes celou tloušťku elektrody a sekundárně urychlit difúzi vodíkového protonu přes co nejkratší vzdálenost aktivního materiálu. Oba uvedené parametry musí být dostatečně zajištěny jak v nabitém, tak i vybitém stavu NOE, přičemž kritická je především elektronová vodivost vybité fáze β (II). Tyto dva aspekty lze řešit jak z hlediska technologie přípravy elektrod, tak přidavkem aditiv, které zlepšují uvedené vlastnosti.

Jako nejčastěji používaná aditiva pro zvýšení elektronové vodivosti jsou zmiňovány přídavky uhlíku (grafit, nanotrubice, vlákna) [50], kobaltu (Co, CoO či Co(OH)₂) [51] [52] [53] [54], baria – Ba(OH)₂ [55], kadmia – Cd(OH)₂, zinku – ZnO [56] [57] či bezproudově vyloučený nikl [58].

Přídavek grafitu jednak zvyšuje kontakt mezi jednotlivými zrny aktivní hmoty, ale také poskytuje mechanicky flexibilní materiál, který je schopný pohlcovat objemové změny elektrodového materiálu. Nevýhodou je možnost jeho oxidace při přebíjení elektrody, ke které dochází především při zvýšených teplotách. Uvedený proces vede na tvorbu uhličitánů, která je doprovázena velkou spotřebou hydroxylových iontů. Vzhledem k tomu, že přednostně oxidující otevřené vazby, které se na uhlíkovém

povrchu nachází především na jeho hranách, je doporučeno využívat grafitové částice s velkým poměrem plochy ke hranám [42]. Jeho použití nachází uplatnění především při výrobě tlustých (cca. 5 mm) kapsovitých elektrod, kdy je třeba zajistit dobrý kontakt mezi zrny aktivní hmoty a proudovým kolektorem. Vynikající výsledky byly také dosaženy přidavkem uhlíkových nanočástic – nanotubic do aktivní hmoty [50]. Toto aditivum je však vzhledem k vysoké ceně nanotubic (přesto, že byly použity levnější víceštěnné nanotrubice s větším rozměrovým rozptylem) neekonomické.

Kobalt je na rozdíl od pasivního uhlíku označován jako aktivní vodivostní aditivum, které během formačního cyklu přejdu z vybitého stavu Co(OH)_2 do stavu nabitého CoOOH a následně se již cyklování (v běžně používaném potenciálovém okně) neúčastní. Jeho adici lze provést buď při výrobním procesu srážení aktivní hmoty Ni(OH)_2 , pak mluvíme o primární kobaltaci, nebo lze provést jeho přidavek do směsi aktivní hmoty před finálním zavedením do proudového kolektoru, pak se jedná o sekundární kobaltaci. Z přechodných proudových analýz [59] bylo zjištěno, že inkorporovaný Co(OH)_2 usnadňuje uvolnění zachyceného vodíku při nabíjení, což vede na homogenní vybíjení elektrodového materiálu a také na snížení nabíjecího napětí. Snížené nabíjecí napětí je příznivé z hlediska nižšího energetického požadavku nabíjecího procesu a také z důvodu zřetelnějšího oddělení fáze nabíjení a fáze vývinu plynu. Dalším benefitem tohoto aditiva je, že při jeho vyloučení na povrch zrn (sekundární kobaltace) dochází k vytvoření elektronově vodivé stopy, čímž se zlepšuje elektrické propojení sloužící pro dobrý odvod/přívod elektronů. Přídavek kobaltu tak jednak stabilizuje cyklování fází $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ (brání přechodu do $\gamma(\text{III})$, což snižuje objemové změny) a jednak významně zvyšuje reverzibilní kapacitu (využitelnost) elektrody. Při jeho použití je však třeba brát ohled na skutečnost, že při hlubokém vybíjení dochází k jeho přeskupování na proudový kolektor, čímž se jeho efekt postupně ztrácí [54].

Podobný efekt jako kobalt vykazuje i přídavek hydroxidu barnatého, který příznivě působí na nábojovou využitelnost NOE a současně zvyšuje potenciál pro vývin kyslíku.

Bezprudé vyloučení niklu na hmotě aktivního materiálu také výrazně zlepšuje elektrický kontakt mezi jednotlivými zrny a tím přispívá k nízké impedanci elektrody ve vybitém stavu. Ačkoli jeho přídavek neovlivňuje přímo proces difúze vodíkového protonu jako je tomu v případě kobaltu, lze předpokládat, že vytvořená vodivá stopa bude trvalejšího charakteru bez nežádoucího procesu přeskupování a příznivý efekt byl také shledán z důvodu nižšího nabíjecího napětí a nižšího vývinu kyslíku ve srovnání s adicí kobaltu. [58]

2.3.3 Vliv zinečnatanových iontů na kladnou elektrodu

Zatímco cílená dopace Zn do aktivní hmoty NOE může mít na její činnost pozitivní vliv, přítomnost zinečnatanů rozpuštěných v elektrolytu v mnoha případech ovlivnilo výsledné chování a vlastnosti kladné elektrody negativně. Z nabíjecích křivek elektrod v elektrolytech obsahujících zinečnatanové ionty bylo zjištěno významně snížené přepětí pro vývin kyslíku. To způsobuje nízkou účinnost nabíjecího procesu, která je doprovázena poklesem reverzibilní kapacity elektrodového systému. Působení zinečnatanových iontů tak vykazuje podobné chování jako vliv iontů železa, které bylo předmětem mnoha studií již při výzkumu Ni-MH a Ni-Cd akumulátorů. Tento nepříznivý efekt, však lze odstranit dopací aktivního materiálu NOE kobaltem, či použitím přídatku LiOH do elektrolytu. [60] Při použití kobaltace spolu s přídatkem 20 g/l LiOH do základního elektrolytu byl zjištěn naopak příznivý vliv zinečnatanových iontů na vybíjecí kapacitu, která narůstala spolu s rostoucí koncentrací zinečnatanových iontů. [61]

V případě činnosti reálného akumulátoru se koncentrace zinečnatanových iontů dostává do supersaturovaného stavu, který vede na pomalou precipitaci oxidu zinečnatého homogenně v objemu elektrolytu. Bylo shledáno, že v průběhu cyklování dochází k zabudovávání zinku do pórů NOE, čímž dochází k limitaci difúzních procesů a následně k poklesu kapacity kladné elektrody [8]. Tento proces poklesu cyklovatelnosti vlivem zinečnatanových iontů je však zcela odlišný od efektu, který byl diskutován výše.

3 Shrnutí a 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. I 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 mohli příznivě ovlivňovat proces nabíjení zinkové elektrody, je další nezbytnou oblastí, které je třeba věnovat náležitou pozornost.

Jednotlivé 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.

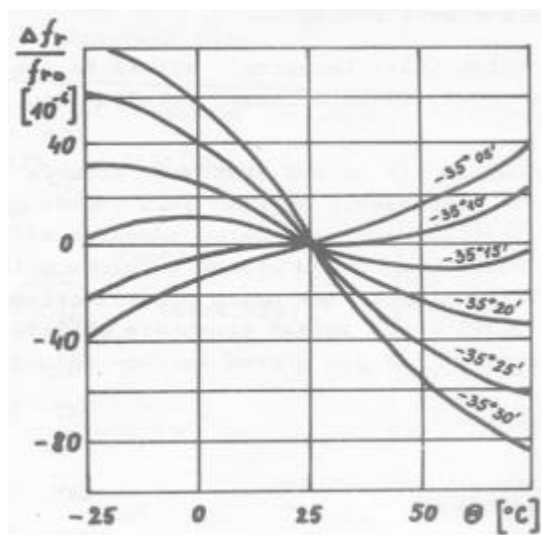
Pro možnost posouzení cyklovatelnosti materiálu kladné elektrody v elektrolytech LSE bude využita potenciostatická metoda cyklické voltametrie (CV) ve spojení s měřicí metodou křemenných mikrovah EQCM (z angl. Electrochemical Quartz Crystal Microvawe), která byla na ústavu UETE využita již při studiu degradace α -fáze různě dopovaných nikl-hydroxidových struktur [48], 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.

Pro možnost kritického zhodnocení využití pulsních nabíjecích režimů budou vytvořené porézní vrstvy charakterizovány elektrochemicky s využitím potenciostatických metod (lineární voltametrie). Pro zhodnocení výskytu či absence dendritů a morfologické povahy depozitu budou deponované vrstvy zkoumány elektronovým mikroskopem SEM.

4 Použité analytické metody

4.1 Křemenné krystalové mikrováhy EQCM

Křemenné krystalové mikrováhy QCM (z angl. Quartz Crystal Microbalance - Obr. 4.2) je zařízení umožňující přesné měření hmotnosti v řádu mikrogramů až desítek nanogramů a to na principu změny rezonančního kmitočtu piezoelektrického rezonátoru změnou hmotnosti jeho elektrod. Základním měřicím prvkem zařízení je destička vyříznutá z křemene (tzv. výbrus) pod úhlem $35^{\circ} 10'$ od krystalografické osy Z (tzv. AT řez). Na obou stranách výbrusu jsou pak pokovením (napařování Au či Pt) na adhezní vrstvě (Cr či Ti) vytvořeny elektrody pro přívod elektrického signálu. Takový systém nazýváme rezonátorem. Přiložením střídavého elektrického pole vzniknou v objemu krystalu křemene tloušťkově střížné mechanické kmity (využívá se převrácený piezoelektrický jev). Pokud se frekvence budícího elektrického pole přiblíží kmitočtu vlastních mechanických kmitů rezonátoru, vzniká uvnitř výbrusu transversální akustická vlna, přičemž vlnová délka kmitů je rovna dvojnásobku tloušťky výbrusu (vzniká stojaté vlnění, kdy elektrody tvoří kmitny akustické vlny). Rezonátor přejde do rezonance a kmity se ustálí na rezonanční frekvenci (dle výroby rezonátoru nejčastěji v rozmezí 4 - 6 MHz). Vzhledem k vysokému činiteli jakosti Q rezonátoru, který bývá v řádu 10^6 , je rezonanční frekvence velice stabilní a přesně definovaná. Zvolený krystalografický AT řez navíc zajišťuje minimální teplotní závislost rezonančního kmitočtu v rozmezí teplot $10^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$ (viz Obr. 4.1).



Obr. 4.1: Teplotní závislost změny rezonanční frekvence rezonátoru v závislosti na úhlu krystalografického řezu.

Při depozici materiálu na elektrody rezonátoru dochází ke změně hmotnosti elektrod, a akustická vlna se začne šířit také tímto nadeponovaným materiálem. To způsobí pokles rezonanční frekvence, která je úměrná změně hmotnosti elektrod. Vztah

mezi změnou frekvence a změnou hmotnosti elektrod byl popsán roku 1959 [62] tzv. Sauerbreyovou rovnicí:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \cdot \Delta m \quad (15)$$

kde Δf je frekvenční změna, f_0 je rezonanční frekvence vlastního rezonátoru před změnou hmotnosti elektrod, Δm je hmotnostní změna na elektrodách, A je piezoelektrická aktivní oblast (plocha překrývajících se elektrod), ρ_q je hustota monokrystalu křemene a μ_q je modul pružnosti křemene ve smyku. Pro platnost uvedené rovnice, je však třeba zajistit následující podmínky:

- Vrstva pokrývá plochu elektrod rovnoměrně
- Vrstva pevně přiléhá k povrchu elektrod
- Hmotnost nanesené vrstvy je mnohonásobně menší než hmotnost výbrusu
- Vrstva je stabilní (nerozptyluje se)

Měřicí metodu lze použít jak pro měření ve vakuu, na vzduchu a od počátku 80. let 20. století, kdy Kanazawa [62] popsal chování krystalu při ponoření do kapaliny, je používána i při elektrochemických měření v kapalinách. Změna frekvence se mění dle rovnice:

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \left[(\rho_L \eta_L) / (\pi(\rho_q \eta_q)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Kde ρ_L a η_L je hustota a viskozita kapaliny a ρ_q a η_q je hustota a viskozita křemene.

Je tedy zřejmé, že měřená změna frekvence bude lineárně klesat se čtvercem rostoucí viskozity kapaliny a naopak. Přestože při měření v plynném prostředí je vlastní rezonanční kmitočet rezonátoru teplotně málo závislý při běžném rozsahu teplot, při měření v kapalném prostředí je měřená frekvence závislá na teplotě z důvodu teplotní závislosti viskozity kapaliny (např. pro ve vodě dochází ke změně frekvence o 8 Hz/°C). [63] Z toho důvodu je nutné provádět experimenty při stálé teplotě.



Obr. 4.2 Měřicí pracoviště s EQCM Stanford Research Systems a nádobkou pro měření v ochranné atmosféře.

5 Experimentální část

5.1 Obecná charakterizace použitých elektrolytů

Cílem měření v této části je jednak základní charakterizace elektrolytů z hlediska jejich vodivosti, hustoty a viskozity a dále posouzení schopnosti potlačení rozpustnosti ZnO v různých typech základních elektrolytů KOH, NaOH, LiOH. Potlačení rozpustnosti ZnO bude prováděno pomocí přísad KF, K_3PO_4 a K_2CO_3 . Všechny uvedené parametry jsou zásadní v kontextu možného použití v Ni-Zn akumulátoru. Vodivost elektrolytu přímo ovlivňuje vnitřní odpor akumulátoru a může zásadně limitovat maximální proudovou zatížitelnost článku. Hustota, viskozita a koncentrace ZnO při nasycení mají přímou souvislost s tvarovými změnami záporné elektrody [64]. Dynamická viskozita elektrolytu ovlivňuje změny hmotnosti při měření na EQCM dle rovnice 16.

Vzhledem k prokázanému původu tvarových změn záporné elektrody (viz kapitola 2.2.3), je klíčovým ukazatelem především změna hustoty elektrolytu před a po jeho nasycení ZnO. V závěru kapitoly bude provedeno studium precipitačního srážení ZnO ze supersaturovaných elektrolytů - SZS (z angl. supersaturated zincate solution) v elektrolytu na bázi KOH a také s přísadami snižujícími rozpustnost ZnO - KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 .

5.1.1 Hustota, viskozita, vodivost a rozpustnost ZnO

Pro dosažení reprodukovatelných výsledků je třeba pevně stanovit okolní podmínky měření, které ovlivňují naměřené veličiny. Všechny výše uvedené veličiny (hustota, vodivost, viskozita a rozpustnost ZnO) jsou závislé především na teplotě měřeného roztoku. Z toho důvodu byly všechny vzorky před měřením temperovány na teplotě 24°C po dobu min. 24h. Přesnost naměřených dat je vždy limitována přesností přípravy elektrolytů, která sestává z chyby navážky (presnost udržována pod ± 2 mg) a chyby určení objemu odměrné nádoby (0,1% pro 100 ml odměrnou baňku v třídě A).

Dalším faktorem, který je obtížně nastavitelný a ovlivňuje výsledky měření u elektrolytů saturovaných ZnO, je přesné nastavení stupně saturace elektrolytu. Toho bylo dosaženo temperováním elektrolytu nasyceného práškovým ZnO při 30°C po dobu min. 24 hodin a následným poklesem na 24°C po dobu 1 týdnu. Během této doby je předpokládáno dosažení reprodukovatelného plně saturovaného stavu.

1. Měření hustoty

Základní princip použité metody pro měření hustoty spočívá v stanovení velikosti vztlakové síly kapaliny na těleso o známém objemu. Pro tento účel byl použit tzv. sinkr z křemenného skla o objemu $10,000 \pm 0,005 \text{ cm}^3$, který přímo určuje přesnost měřicí metody. Sinkr je zavěšen na rameno položené na misku přesných analytických vah

OHAUS Explorer EX 224. Tyto váhy jsou přímo vybaveny zabudovanou funkcí pro výpočet hustoty. Ta je stanovena na základě rozdílu hmotnosti sinkru umístěného ve vzduchu m_g a hmotnosti po ponoření do elektrolytu m_l dle rovnice:

$$\rho = 0,99985 \cdot \frac{m_g - m_l}{V} + \rho_g \quad (17)$$

Kde ρ_g je hustota vzduchu (0,0012 g/cm³) a V je objem sinkru (10 cm³).

Z hlediska dosažení reprodukovatelných výsledků je třeba zajistit několikanásobný oplach a dostatečné osušení sinkru mezi měřeními jednotlivých vzorků a dále odstranění případných vzduchových bublin ulpěných na spodní či bočních stranách sinkru po ponoření do měřené kapaliny.

2. Měření viskozity

Dynamická viskozita je měřena na vibračním viskozimetru AND SV-10 viz Obr. 5.1. Přístroj umožňuje stanovení viskozity v širokém rozsahu 0,3 mPa·s - 10 Pa·s, což je vhodně jak pro vodné tak i gelové elektrolyty. Standartní odchylka udávající přesnost měření je 1 %. Měření bylo prováděno s 20 ml elektrolytu, temperovaného na 24 °C. Před měřením byla vzhledem k měřené viskozitě provedena kalibrace na rozsah 0,3 - 50 mPa·s. Po každém měření byl proveden dvojnásobný oplach demineralizovanou vodou a osušení pozlaceného měřicího systému pro zamezení kontaminace jednotlivých vzorků.



Obr. 5.1 Vibrační viskozimetr HELAGO SV-10

3. Měření vodivosti

Měření vodivosti je prováděno pomocí 4-elektrodové platinové vodivostní cely a potenciostatu Biologic.

4. Stanovení rozpustnosti ZnO

Stanovení rozpustnosti ZnO bylo prováděno komplexometrickou titrační metodou. Jako titrační redukční činidlo byl připraven a použit roztok Chelatonu III o koncentraci 0,01 mol/l. Do titrační baňky byl rozředěn analyzovaný roztok v de-mi vodě v poměru 1:500 (100ul na 50 ml). Z důvodu vyvážení pH bylo přidáno 200 µl 1 mol/l chloridu amonného tak, aby pH kleslo přibližně na hodnotu 9. V dalším kroku byl proveden přídavek indikátoru eriochromčern T (pouze na špičku nože), který zabarvil roztok do fialové barvy. Následovalo orientační titrování pomocí dokapávání roztoku chelatonu III až do dosažení bodu ekvivalence (změna barvy z fialové na modrou (viz Obr. 5.2). Po provedení orientačního titrování bylo provedeno opakované přesné měření s minimalizovaným krokem přídavku kolem bodu ekvivalence.

Množství rozpuštěného zinku v analyzovaném elektrolytu se následně dopočítalo z následujícího vzorce:

$$m = V \cdot c \cdot M \quad (18)$$

Kde m je množství stanovované látky v roztoku v mg, V je objem použitého titračního roztoku v ml, c je koncentrace použitého titračního roztoku v mol/l, M je molární hmotnost stanovované látky v g/mol.



Obr. 5.2 Změna v zabarvení titrovaného roztoku indikátorem; vlevo – po přidání indikátoru, vpravo – po dosažení bodu ekvivalence

Naměřené výsledky

Naměřené hodnoty hustoty, dynamické viskozity, konduktivity a saturační koncentrace zinečnatanových iontů pro 3 mol/l KOH, NaOH, LiOH a elektrolyty na bázi 3 mol/l KOH s přídavkem 1 mol/l aditiv pro snížení rozpustnosti ZnO, jsou zaznamenány v Tab. 5-1. Z tabulky je patrné, že rozpustnost ZnO roste v pořadí elektrolytů KOH, NaOH, LiOH, zatímco konduktivita elektrolytů v uvedeném pořadí

klesá. Rostoucí rozpustnost ZnO v elektrolytech NaOH a LiOH se projevuje ve výrazném nárůstu změny hustoty elektrolytu $\Delta\rho$, ke kterému dochází při přechodu do nasyceného stavu. Zatímco změna hustoty pro 3 mol/l KOH při přechodu do nasyceného stavu dosáhla hodnoty 5,6 mg/cm³, u 3 mol/l LiOH byla naměřena změna hustoty $\Delta\rho = 16,8$ mg/cm³. Tato hodnota je trojnásobná a je tedy zřejmé, že přidavek LiOH do Ni-Zn akumulátoru bude výrazně zvyšovat objemové změny zinkové elektrody v průběhu cyklování. Totéž platí i o přidavku NaOH.

V případě aditiv snižujících rozpustnost ZnO, došlo v případě přidavku o koncentraci 1 mol/l do základního elektrolytu k poklesu rozpustnosti ZnO o zhruba 0,3 g/l. Tato hodnota se však výrazně zvýšila při použití základního elektrolytu v koncentraci 6 mol/l (viz Tab. 5-2), kde bylo naměřeno snížení rozpustnosti o 2,3 g/l v případě aditiva KF, o 3,6 g/l pro aditivum K₃PO₄ a o 3,9 g/l pro aditivum K₂CO₃. Z hlediska změny hustoty před a po nasycení pomocí ZnO byl naměřen pokles $\Delta\rho$ pouze u aditiva K₂CO₃. Lze však předpokládat, že v případě použití základního elektrolytu (KOH) ve vyšší koncentraci (6 mol/l a více) bude již pokles $\Delta\rho$ více patrný a to především vzhledem k většímu potlačení rozpustnosti ZnO

Tab. 5-1 Parametry hustoty, dynamické viskozity a vodivosti základních a LSE elektrolytů před a po nasycení ZnO, včetně naměřené koncentrace zinečnanových iontů c_{Zn} , a vypočtené hodnoty změny hustoty $\Delta\rho$.

Elektrolyt	ρ [g/cm ³]	Dynamická viskozita [mPa·s]	Konduktivita a [mS/cm]	$\Delta\rho$ [mg/cm ³]	c_{Zn} [g/l]
3 mol/l KOH	1,1199	1,21	408		
sat. ZnO	1,1255		362	5,6	8,72
3 mol/l NaOH	1,1068	1,75	309		
sat. ZnO	1,1203		280	13,5	10,96
3 mol/l LiOH	1,0633	1,93	284		
sat. ZnO	1,0801		228	16,8	18,64
3 mol/l KOH + 1 mol/l KF	1,1576	1,39	395		
sat. ZnO	1,1678		366	9,2	8,42
3 mol/l KOH + 1 mol/l K ₂ CO ₃	1,2175	1,76	380		
sat. ZnO	1,2219		352	4,4	8,34
3 mol/l KOH + 1 mol/l K ₃ PO ₄	1,2735	2,34	336		
sat. ZnO	1,2817		312	8,2	8,42

Tab. 5-2 Rovnovážná rozpustnost ZnO (nasycený stav) v LSE elektrolytech při 25 °C

Elektrolyt	c_{Zn} [g/l]
6 mol/l KOH sat. ZnO	29,9
6 mol/l KOH + 1 mol/l KF sat. ZnO	27,6
6 mol/l KOH + 1 mol/l K_2CO_3 sat. ZnO	26,0
6 mol/l KOH + 1 mol/l K_3PO_4 sat. ZnO	26,3

5.1.2 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 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 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 zinečnatanu 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 [65]. Cílem uvedené kapitoly je posoudit vliv aditiv KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 , které snižují rozpustnost ZnO na rychlost dekompozice zinečnatanových iontů.

Parametry měření

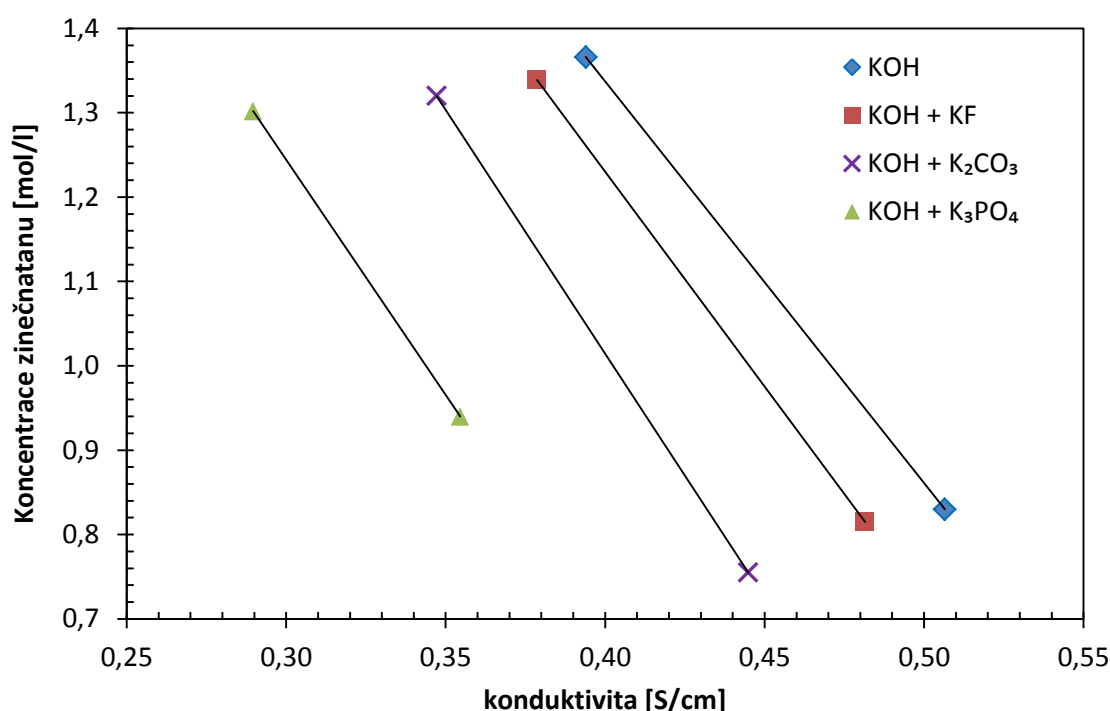
Obsah zinečnatanu v saturovaném stavu pro 6 mol/l KOH a s přidávkou aditiv snižujících rozpustnost ZnO je zapsána v Tab. 5-2. Pro účely studia dekompozice byly elektrolyty přesyceny o 0,9 mol/l ZnO vůči uvedenému stavu nasycení. Stav supersaturace se dosáhlo rozpuštěním příslušného množství ZnO v silně koncentrovaném KOH, které obsahovalo max. 20 % hm destilované vody. Rozpouštění probíhalo za stálého míchání při teplotě 170 °C. Po kompletním rozpuštění ZnO byl přidán roztok obsahující příslušné množství aditiva snižující rozpustnost. V konečné fázi přípravy byl elektrolyt ochlazen a naředěn na výslednou koncentraci. Tímto způsobem byly připraveny následující elektrolyty se supersaturovanou koncentrací 0,9 mol/l ZnO vůči saturovanému stavu:

- 6 mol/l KOH
- 6 mol/l KOH + 1 mol/l KF
- 6 mol/l KOH + 1 mol/l K_2CO_3
- 6 mol/l KOH + 1 mol/l K_3PO_4

Dekompozice elektrolytu probíhala za zvýšené teploty 30 °C. Pro omezení teplotních změn elektrolytu při měření vodivostní sondou, byla sonda včetně nádob s destilovanou vodou pro oplach umístěna také do klimatické komory.

Stanovení koncentrace zinečnatanu

Stanovení koncentrace zinečnatanových iontů je možné provádět pomocí komplexometrické titrace (jak bylo uvedeno v předchozí kapitole) nebo pomocí měření konduktivity (měrné elektrické vodivosti) elektrolytů. To je možné vzhledem k výrazným změnám konduktivity čistého KOH a KOH saturovaného ZnO (viz Tab. 5-1). Z literatury je známo, že i v případě SZS elektrolytů je závislost konduktivity elektrolytu na koncentraci zinečnatanových iontů lineární [65]. Pro přepočet konduktivity na koncentraci zinečnatanových iontů, byla na počátku měření a po 10 dnech dekompozice změřena také koncentrace zinečnatanu titrační metodou. Po proložení bodů přímkou byly získány směrnice pro přepočet konduktivity na obsah zinečnatanových iontů (viz Obr. 5.5).

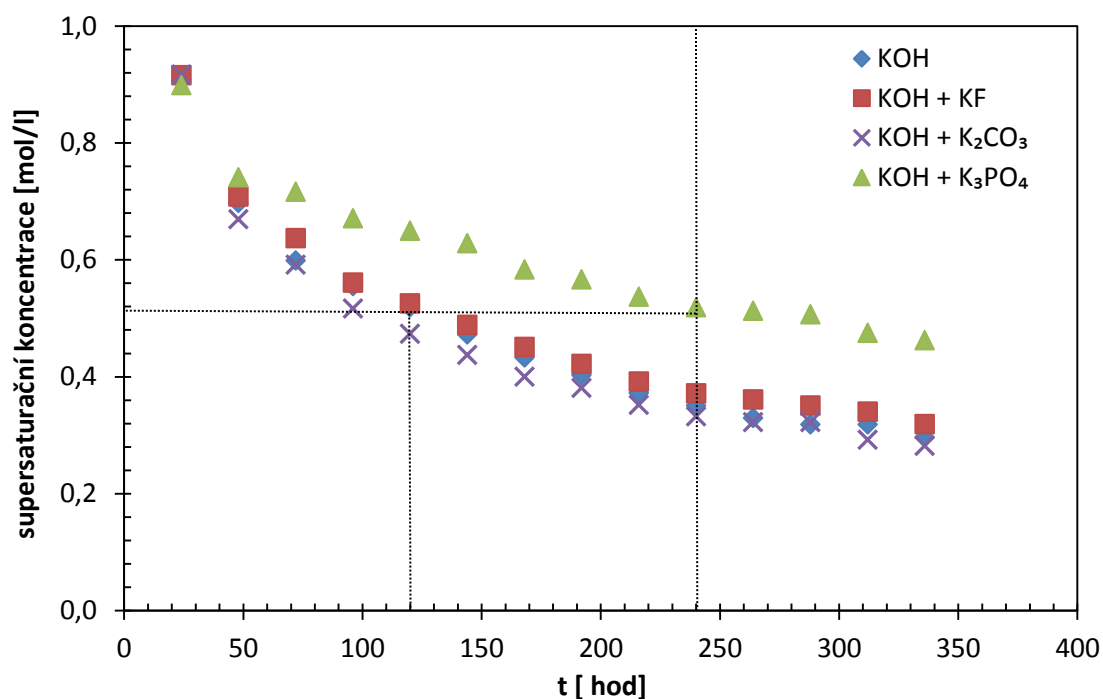


Obr. 5.3 Závislost koncentrace zinečnatanu na konduktivitě (měrné elektrické vodivosti) pro čistý 6 mol/l KOH a 6mol/l KOH s 1 mol/l přidavky aditiv snižujících rozpustnost ZnO. Měřeno při 30 °C

Vyhodnocení naměřených výsledků

Naměřené časové závislosti supersaturační koncentrace (koncentrace zinečnatanu nad úroveň rovnovážného saturovaného stavu) jsou zaznamenány na Obr. 5.4. Z grafu je patrné, že aditiva KF a K₂CO₃ nemají výrazný vliv na rychlost precipitace zinečnatanových iontů, zatímco přidavek K₃PO₄ proces dekompozice zpomaluje. Hodnota supersaturační koncentrace dosažená v případě aditiva K₃PO₄ 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. 5.4 Vývoj koncentrace zinečnanů v supersaturovaném stavu pro 6 mol/l KOH a 6 mol/l KOH s přidavkem aditiv snižujících rozpustnost ZnO.

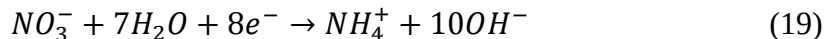
5.2 Vliv elektrolytů a aditiv na cyklovatelnost kladné hmoty

Posouzení vlivu LSE na kladnou hmotu bude 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 pozlacený křemenný krystal. Tato metoda je vhodná z důvodu vysoké reprodukovatelnosti nanesení aktivní hmoty, jejíž hmotnost 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.

5.2.1 Depozice hydroxidu nikelnatého a prvková analýza

Depozice hydroxidu nikelnatého probíhala za podmínek konstantního proudu v tříelektrodevém zapojení. Pracovní elektrodou byl pozlacený krystal QCM o aktivní ploše $1,37 \text{ cm}^2$, referenční elektroda byla kalomelová s nasyceným roztokem KCl (244 mV vs. SHE při 25°C) a jako proti-elektroda byl použit platinový plíšek o rozměrech $1 \times 1 \text{ cm}$.

Při vložení záporného potenciálu na pracovní elektrodu dojde v prvním kroku k redukci dusičnanových aniontů NO_3^- s vodou na amoniak NH_3 a OH^- . NH_3 dále reaguje s vodou na výsledný produkt NH_4^+ a další hydroxylový iont. Souhrnnou rovnicí lze zapsat následovně:



Vysoká koncentrace OH^- iontů (vysoké pH) vede na vysrážení hydroxidu nikelnatého dle rovnice:

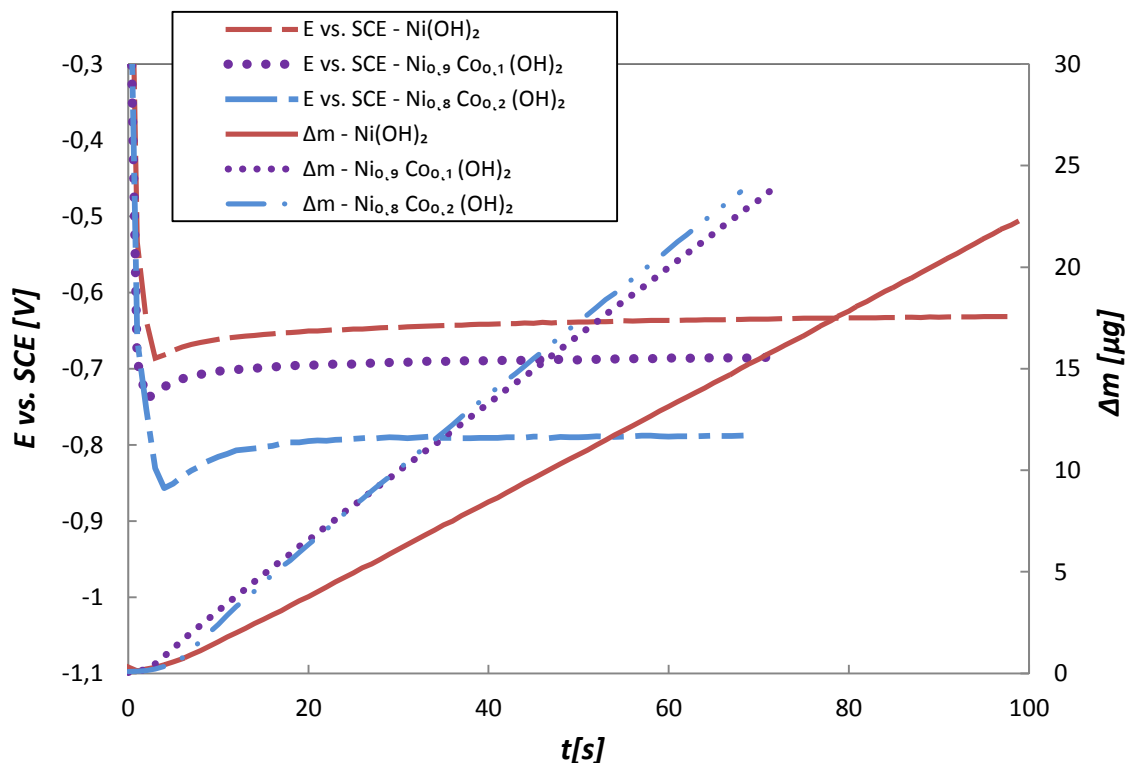


Obdobný mechanismus probíhá i v případě depozice hydroxidu kobaltnatého z roztoku dusičnanu kobaltnatého. Vzhledem k tomu, že v obou případech se jedná o vícekrokovou srážecí reakci, můžeme předpokládat, že účinnost depozice nebude zdaleka dosahovat 100 % a nárůst hmotnosti deponované vrstvy bude odlišný pro různé složení elektrolytu (v případě dopování hydroxidem kobaltnatým). Z uvedeného důvodu, byla depozice prováděna galvanostaticky, přičemž proud při depozici byl nastaven na $500 \mu\text{A}$ a doba depozice byla omezena přírůstkem hmotnosti o $24 \mu\text{g}$ (změna frekvence QCM o 1000 Hz).

Pro depozice čistého hydroxidu nikelnatého a dvou úrovní dopovaného hydroxidu nikelnatého byly zvoleny následující roztoky:

1. $0,1 \text{ mol/l Ni}(\text{NO}_3)_2$
2. $0,095 \text{ mol/l Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,005 \text{ mol/l Co}(\text{NO}_3)_2$
3. $0,09 \text{ mol/l Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,01 \text{ mol/l Co}(\text{NO}_3)_2$

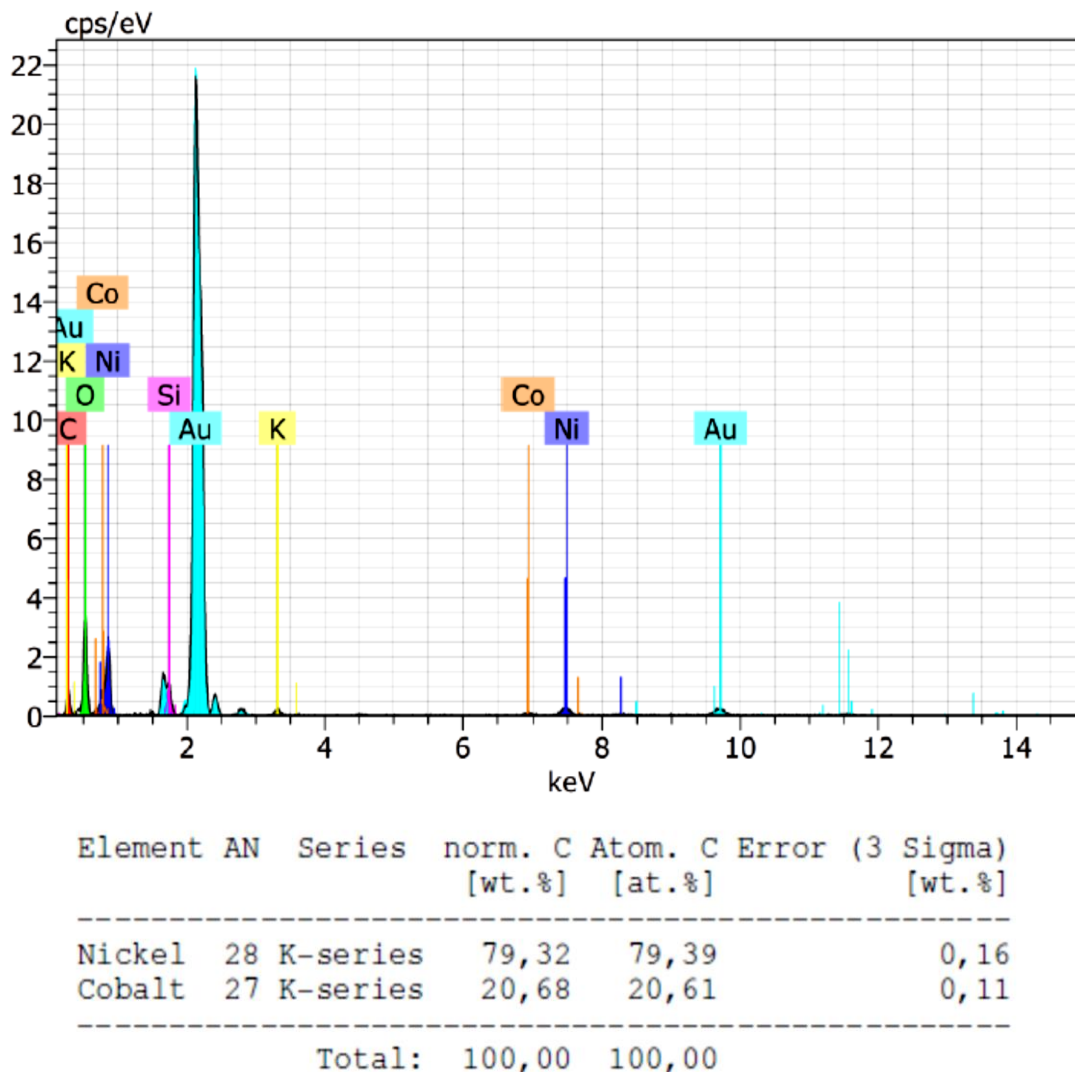
Průběh potenciálu a nárůst hmotnosti při depozici čistého $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dopovaného $\text{Co}(\text{OH})_2$ je patrný z Obr. 5.5. Z grafů je zřejmé, že s rostoucím množstvím kobaltu dochází k urychlování depozičního procesu. Vzhledem k použití galvanostatického režimu je patrné, že přidavek kobaltu zvyšuje množství vyloučeného elektrodového materiálu na jednotku prošlého náboje. Z toho vyplývá, že přidavek kobaltu zlepšuje celkovou účinnost depozice (rozdíl mezi molekulovou hmotností hydroxidu nikelnatého - 92,94 g/mol a hydroxidu kobaltnatého - 92,7 g/mol lze při uvažování výtěžku depozice zanedbat). Z grafů je také patrné, že zvyšující se množství kobaltu vede na nižší depoziční potenciál.



Obr. 5.5 Časový průběh potenciálu a nárůst hmotnosti při depozici čistého $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a primárně kobaltovaného $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$

Po skončení depozice byla provedena prvková analýza deponované vrstvy na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA 3 XMU s LaB6 katodou od firmy Tescan. První pokusy stanovení poměru niklu a kobaltu proběhly neúspěšně, vzhledem k malé tloušťce vrstvy ve srovnání s hloubkou vniku elektronů do povrchu vzorku, což vedlo k výrazné detekci prvků podkladového materiálu (Au – elektrodový materiál, Ti - adhezni vrstva a Si – materiál krystalu). Hloubku vniku je možné ovlivnit snížením urychlovacího napětí elektronů, což však vede ke ztrátě možnosti detekce rentgenového záření α_k , které vzniká přechodem elektronů mezi hladinami j a k , a jehož detekce je nutná pro přesné rozlišení prvků niklu a kobaltu (energie záření kolem 7 keV). Z toho důvodu bylo nutné přistoupit k depozici vrstvy o trojnásobné hmotnosti – 72 μg . Na Obr. 5.6 je patrné prvkové spektrum elektrodového materiálu deponované z elektrolytu 0,09 mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0,01 mol/l $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ získaného při urychlovacím napětí 20 kV. Výsledky ukazují, že v měřené elektro-deponované vrstvě bylo zjištěno

20,6 at. % kobaltu, což odpovídá dvojnásobku obsahu kobaltu v depozičním elektrolytu. V případě depozičního elektrolytu č.2 - 0,095 mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0,005 mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ bylo experimentálně změřeno 12,3 at. % kobaltu.



Obr. 5.6 Prvkové spektrum elektrodového materiálu deponovaného z roztoku 0,09 mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0,01 mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ o hmotnosti 72 ug s výpočtem poměru zastoupení niklu a kobaltu. Urychlovací napětí 20 kV.

5.2.2 Měření v elektrolytech LiOH, NaOH, KOH

Měření bylo prováděno ve stejném tří-elektrodovém uspořádání jako v případě depozice. Pro vyloučení tvorby uhličitany uvnitř elektrolytu během měření, které by mohly negativně ovlivnit naměřené výsledky, bylo měření prováděno v uzavřené nádobě a elektrolyt byl po dobu 30 minut před zahájením měření a po celou dobu měření probubláván plynným dusíkem. Přes uvedené opatření, však nelze zcela vyloučit kontaminaci uhličitany pocházejícími z přípravy elektrolytu.

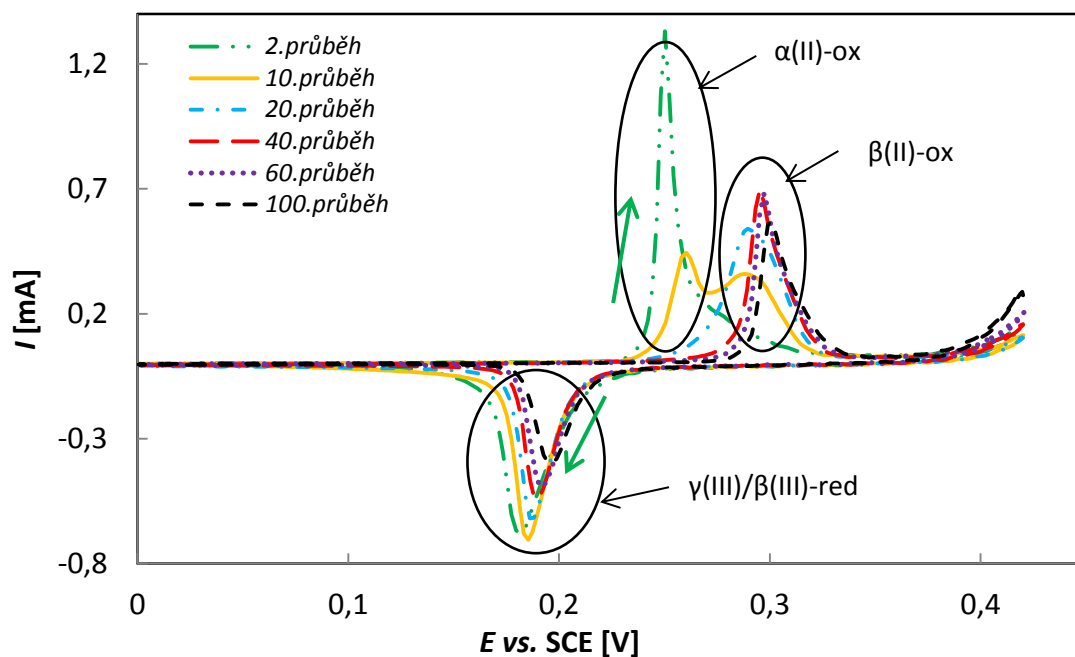
Postup měření

Po depozici aktivní vrstvy z příslušného roztoku dusičnanu, byl křemenný krystal ponořen do destilované vody na dobu 60 s a následně ponořen do měřeného elektrolytu. Oplach destilovanou vodou zajišťuje vymytí depozičního elektrolytu z objemu vrstvy a také oplach měřicího systému od depozičního elektrolytu, který by se po vložení do zásaditého elektrolytu dodatečně vysrážel na měřicím systému.

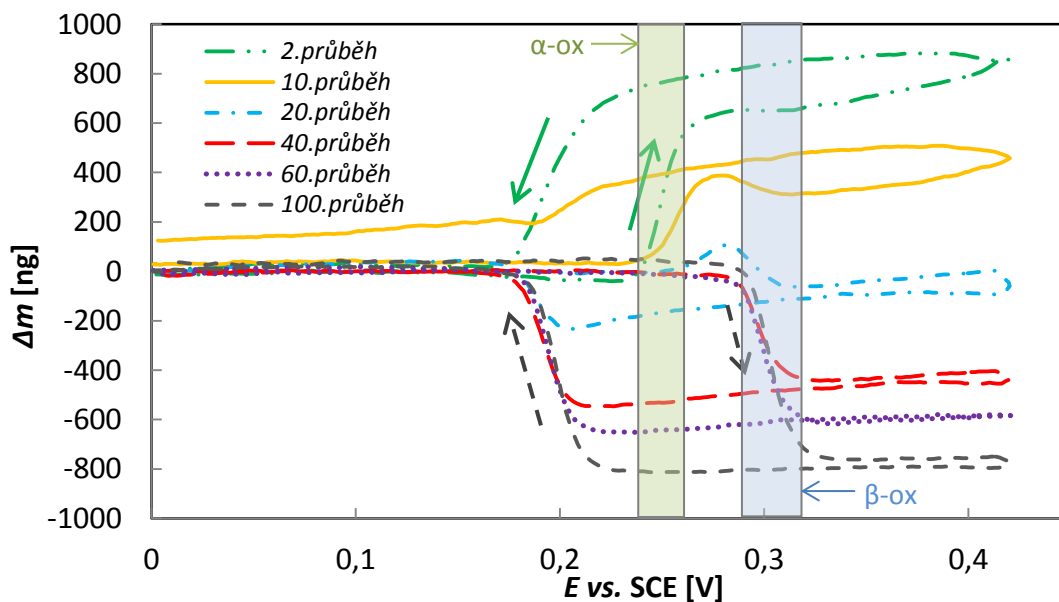
Popis elektrochemického chování v 3 mol/l KOH

Na Obr. 5.7 jsou zobrazeny cyklické voltamogramy vybraných průběhů pro čistý $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cyklováný v 3 mol/l KOH. Odpovídající massogramy jsou patrné z Obr. 5.8. Cyklické voltamogramy obsahují dva různé oxidační píky měřeného aktivního materiálu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (vyznačené jako $\alpha(\text{II})\text{-ox}$ a $\beta(\text{II})\text{-ox}$), mezi kterými hmota v průběhu cyklování přechází. Při druhém průběhu je patrný pouze úzký pík s maximem při potenciálu $E_{\text{OX1}} = 0,25 \text{ V vs. SCE}$, zatímco oxidace od dvacátého průběhu je charakterizována širším píkem s proudovým maximem při $E_{\text{OX2}} = 0,29 \text{ V vs. SCE}$. Při dalším cyklování dochází již pouze k malému posunu proudového maxima do kladnějších hodnot. Z přiložených massogramů na Obr. 5.8 je patrné, že během prvních cca. 20 ti cyklů, dochází při oxidaci k nárůstu hmotnosti elektrodového materiálu, zatímco od dvacátého cyklu již dochází jejímu poklesu. Zatímco k nárůstu hmotnosti dochází kolem potenciálu $0,25 \text{ V vs. SCE}$ (vyznačeno zeleným pruhem), pokles potenciálu se děje v rozmezí $0,29 - 0,32 \text{ V}$ (modrý pruh). První pík $\alpha(\text{II})\text{-ox}$ je tedy doprovázen nárůstem hmotnosti elektrodového materiálu, zatímco druhý pík $\beta(\text{II})\text{-ox}$ jejím poklesem. Nárůst hmotnosti při přechodu do nabitého stavu je charakteristickým rysem nabíjení α -fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (označena jako $\alpha(\text{II})$ která nabíjením přechází do $\gamma(\text{III})$), kdy mezi jednotlivé vrstvy vzdálené $0,8 - 1,4 \text{ nm}$ interkalují hydratované kationty základního elektrolytu (K^+), zatímco pokles hmotnosti při nabíjení poukazuje na přítomnost průmyslově využívané β -fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [66]. Tento hmotnostní pokles při cyklování $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ je způsoben difúzí vodíkových kationtů z elektrodové hmoty na rozhraní elektrodová hmota/elektrolyt, kde dojde k jeho sloučení s OH^- ionty za vzniku molekuly vody. V průběhu prvních 20-ti cyklů tedy elektrodová hmota přechází z čistého $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ postupně na stabilní $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (ve vybitém stavu), což je doprovázeno nárůstem nabíjecího potenciálu o 50 mV . V průběhu přechodu mezi jednotlivými fázemi jsou patrné oba dva píky, což naznačuje, že se elektroda z elektrochemického hlediska chová jako makroskopická směs jednotlivých fází, čemuž

nasvědčují i naměřené massogramy. Redukční pík cyklického voltamogramu zůstává stabilní, potenciál proudového maxima se změnil o cca. 20 mV.



Obr. 5.7 Cyklická voltametrie hmoty Ni(OH)_2 v 3 mol/l KOH

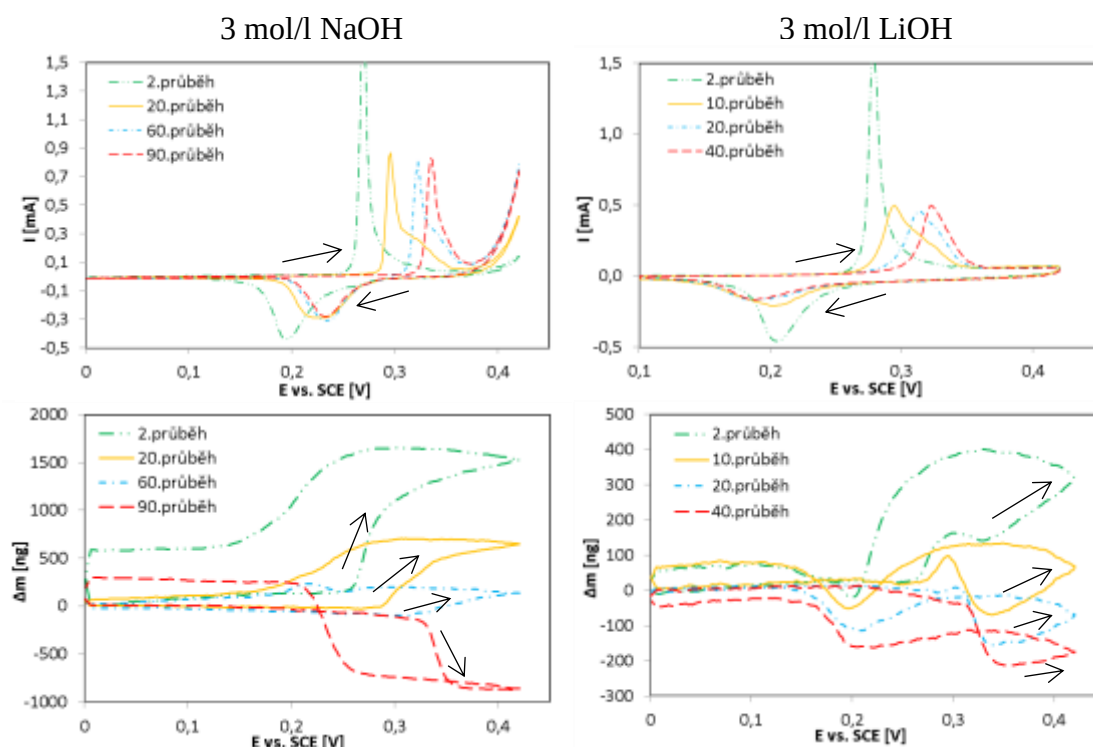


Obr. 5.8 Hmotnostní změny elektrodové hmoty Ni(OH)_2 měřené v 3 mol/l KOH pro vybrané cykly (průběhy) z Obr. 5.7

Elektrochemické chování v elektrolytech NaOH a LiOH

Elektrochemické chování elektrodeponovaného hydroxidu nikelnatého v alternativních elektrolytech – 3 mol/l NaOH a 3 mol/l LiOH je patrný z Obr. 5.9. V obou elektrolytech dochází stejně jako v případě 3 mol/l KOH k výraznému potenciálovému posunu oxidačního píku v průběhu cyklování do kladných hodnot a současně k postupnému poklesu celkového nárůstu hmotnosti při přechodu hmoty z vybitého do nabitého stavu. V případě LiOH je v 10. průběhu zobrazeného massogramu opět zřetelné potenciálové oddělení nárůstu a poklesu hmotnosti při nabíjení. Uvedené charakteristiky, obdobně jako v případě cyklování v KOH, ukazují na postupný přechod cyklování redoxního páru $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$, který je patrný v druhém měřeném cyklu na stabilní pár $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$. Hmoty cyklované v LiOH již v druhém průběhu obsahuje jak nárůst, tak i pokles hmotnosti. To naznačuje, že v průběhu ustalování hmoty po dobu třiceti minut před vlastním cyklováním již pravděpodobně došlo k částečnému přechodu hmoty na β -fázi. Tomu nasvědčuje i nižší nárůst hmotnosti v druhém cyklu ve srovnání s KOH a NaOH. Nejvyšší nárůst hmotnosti v druhém cyklu vykazala elektroda měřená v NaOH, což je v souladu s teorií, že kationty K^+ interkalují do elektrodové struktury spolu s 1 molekulou H_2O , zatímco Na^+ interkaluje se 2 molekulami a Li^+ se třemi [67].

Souhrn elektrochemických parametrů pro výše uvedené redoxní páry jsou uvedeny v Tab. 5-3. Parametry redoxního páru $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ byly odečteny z 2. cyklu cyklické voltametrie a pro pár $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ z 90. cyklu. Z tabulky je patrná vysoká reverzibilita (nízký potenciálový posun proudového maxima oxidačního a redukčního píku $E_{\text{ox-red}}$) pro pár α/γ , která má pro všechny tři elektrolyty hodnotu blízkou 70 mV. V závislosti na měřeném elektrolytu pak dochází pouze k posunu potenciálu oxidačních a redukčních píků ke kladným hodnotám v pořadí $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$. Potenciálová reverzibilita páru $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ je ve všech případech výrazně nižší. Ve srovnání s reverzibilitou páru $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ a dosahuje hodnot kolem 100 mV pro elektrolyty KOH a NaOH a hodnoty 132 mV pro LiOH. Na proudových maximech redukčních píků I_{red} při cyklování páru $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ je také patrné výrazný pokles v posloupnosti $I_{\text{red}}:\text{KOH} > I_{\text{red}}:\text{NaOH} > I_{\text{red}}:\text{LiOH}$.



Obr. 5.9 Cyklické voltamogramy (nahore) s příslušnými průběhy hmotnosti - massogramy (dole) pro vybrané cykly elektrodeponovaného hydroxidu nikelnatého měřené v 3 mol/l NaOH (vlevo) a 3 mol/l LiOH (vpravo)

Tab. 5-3 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.

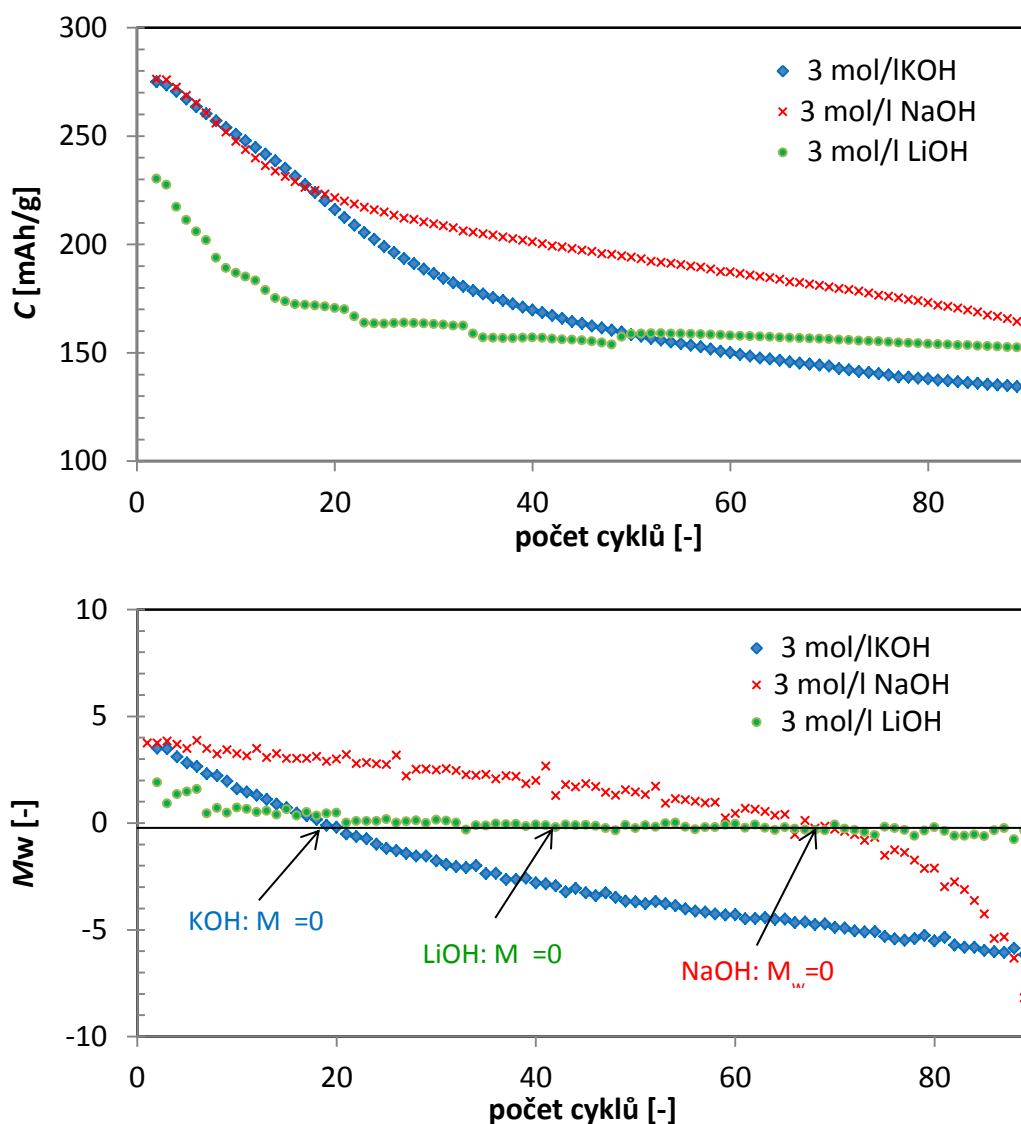
Fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Elektrolyt	E_{ox} [V]	E_{red} [V]	$E_{\text{ox-red}}$ [V]	I_{ox} [mA]	I_{red} [mA]
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$	3 mol/l KOH	0,250	0,180	0,070	1,33	0,65
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$		0,299	0,195	0,104	0,6	0,42
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$	3 mol/l NaOH	0,268	0,195	0,073	1,81	0,48
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$		0,337	0,232	0,105	0,83	0,281
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$	3 mol/l LiOH	0,278	0,207	0,071	1,79	0,49
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$		0,326	0,194	0,132	0,45	0,17

Srovnání měrných vybíjecích kapacit elektrodové hmoty v jednotlivých elektrolytech je patrné z Obr. 5.10, který také obsahuje vypočítaný parametr výměnné relativní molekulové (atomové) hmotnosti M_w . Tento parametr je vypočítán z následující rovnice:

$$M_w = \frac{\Delta m_{\text{red}}}{n_e} \cdot m_u \quad (21)$$

Veličina Δm_{red} je naměřená změna hmotnosti při přechodu z nabitého do vybitého stavu, n_e je počet elektronů účastnících se redukce (určeno z velikosti odevzdaného náboje) a m_u je atomová hmotnostní jednotka určující 1/12 klidové hmotnosti atomu

uhlíku. Parametr M_w může ukazovat na relativní atomovou (molekulovou) hmotnost vyměňovaných částic mezi elektrodou a elektrolytem. Naměřená měrná vybíjecí kapacita v prvních dvou cyklech je rovna 276 mAh/g pro elektrolyt KOH a NaOH, což odpovídá teoretické hodnotě kapacity získané při 1 elektronové výměně. Naměřená hodnota měrné vybíjecí kapacity však neznámá, že při vybíjení nedochází k uplatnění zvýšené kapacity redoxního páru α/γ , neboť obdobná měření redoxního páru $\beta(II)/\beta(III)$ v podobných nízko-molárních elektrolytech [68] dosahují elektronové výměny pouze v rozmezí 0,7 - 0,8 elektronu pro nedopovaný $Ni(OH)_2$. Elektrodová hmota měřená v LiOH vykazuje nízkou počáteční kapacitu 230 mAh/g, avšak dosahuje nejvyšší dlouhodobé stability ve srovnání s elektrolyty NaOH a KOH. Také výměnná molekulová hmotnost M_w je velice nízká a v průběhu cyklování mírně klesá k hodnotě $M_w = -1$, což poukazuje na dobrou dlouhodobou stabilitu. Na Obr. 5.10 jsou v jednotlivých průbězích parametru M_w vyznačeny body, kdy nabitý a vybitý stav vykazují stejnou hmotnost, tedy $M_w = 0$. Tento bod lze využít jako ukazatel na přechod mezi cyklováním redoxního páru $\alpha(II)/\gamma(III)$ na $\beta(II)/\beta(III)$. Z polohy vyznačených bodů je patrné, že nejprve došlo k přechodu v elektrolytu KOH, zatímco nejpozději došlo k přechodu v elektrolytu NaOH. Je však nutné vzít v úvahu, že z cyklických voltamogramů na Obr. 5.9 je patrný významný vývin kyslíku v rozmezí potenciálu 0,38 - 0,42 V, který jak známo vede na přebíjení elektrodové hmoty a je odpovědný za zpětný přechod již nabitě $\beta(III)$ fáze na fázi $\gamma(III)$. To může vést na významné zpomalení přechodu mezi uvedenými fázemi $\alpha \rightarrow \beta$ a je také zodpovědné za zvýšenou kapacitu elektrody ve srovnání s elektrolytem KOH od 20. cyklu.



Obr. 5.10 Průběh měrné vybíjecí kapacity (nahore) a výměnné molekulové hmotnosti M_w (dole) materiálu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cyklovaného v elektrolytech 3 mol/l KOH, 3 mol/l NaOH a 3 mol/l LiOH.

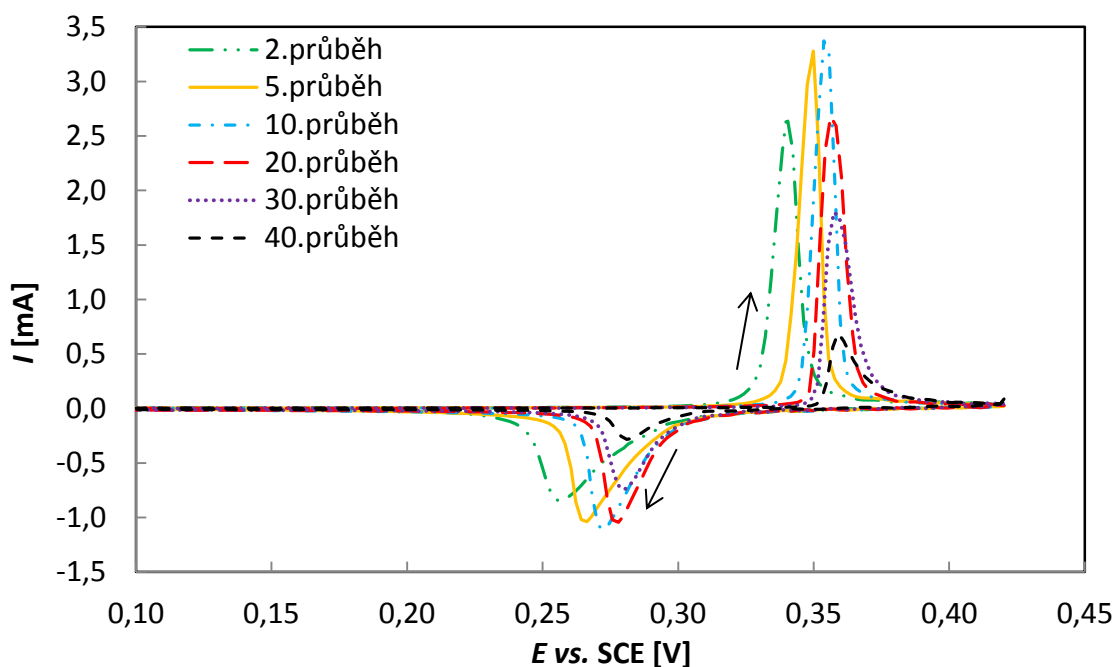
5.2.3 Vliv zinečnatanových iontů na cyklovatelnost kladné elektrody

Vliv zinečnatanových iontů na činnost kladné elektrody byl zkoumán pomocí saturace základních elektrolytů práškovým ZnO. Množství rozpuštěného ZnO rostlo dle použitého elektrolytu v pořadí KOH, NaOH a LiOH. Více údajů k použitým elektrolytům lze nalézt v kapitole 5.1.

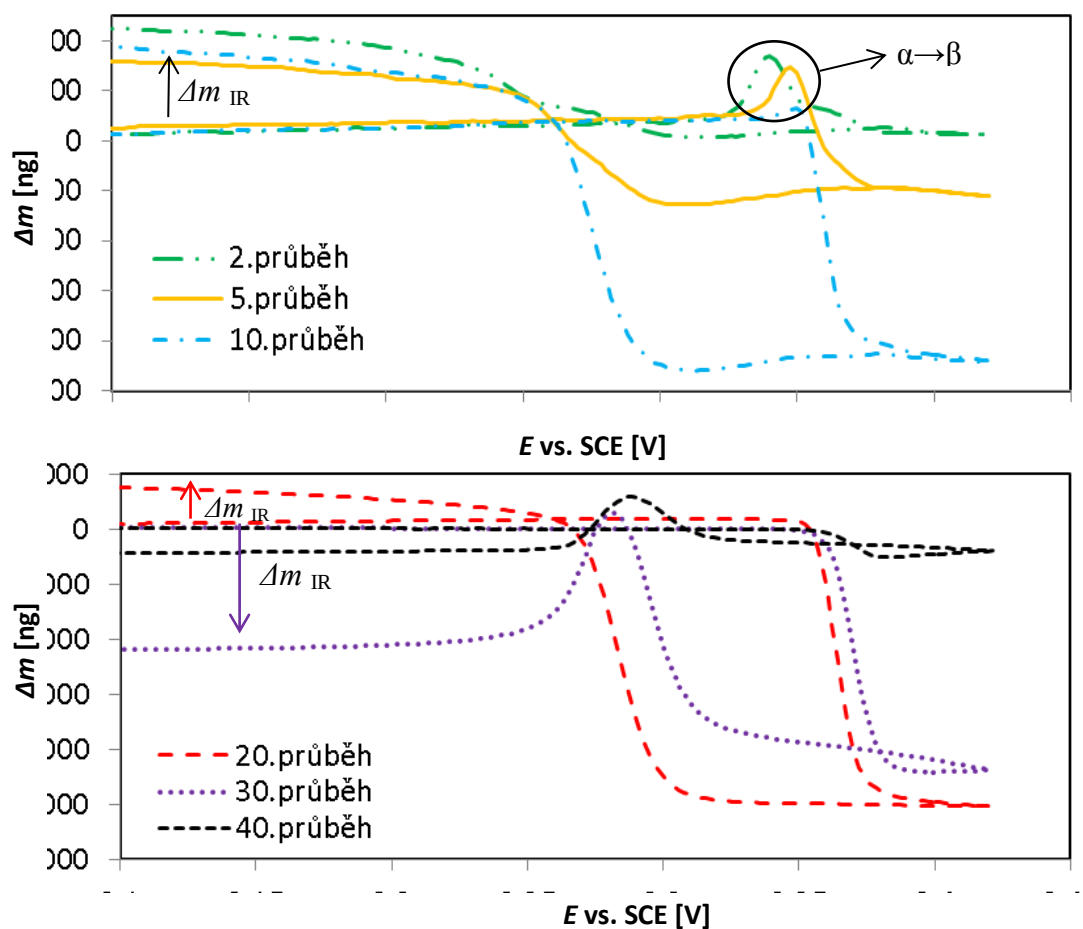
Popis chování elektrodové hmoty cyklované v KOH sat. ZnO

Na Obr. 5.11 jsou zaznamenány vybrané průběhy z cyklické voltametrie s odpovídajícími hmotnostními změnami na Obr. 5.12 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. 5.12) 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. 5.12 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 doprovázen výrazným ireverzibilním úbytkem hmotnosti na konci každého cyklu a současně poklesem jak nabíjecí, tak vybíjecí kapacity elektrodového materiálu. To poukazuje na postupnou degradaci elektrodového materiálu a jeho uvolňování z pracovní elektrody.



Obr. 5.11 Vybrané průběhy z cyklické voltametrie hmoty $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v 3 mol/l KOH saturovaném ZnO.

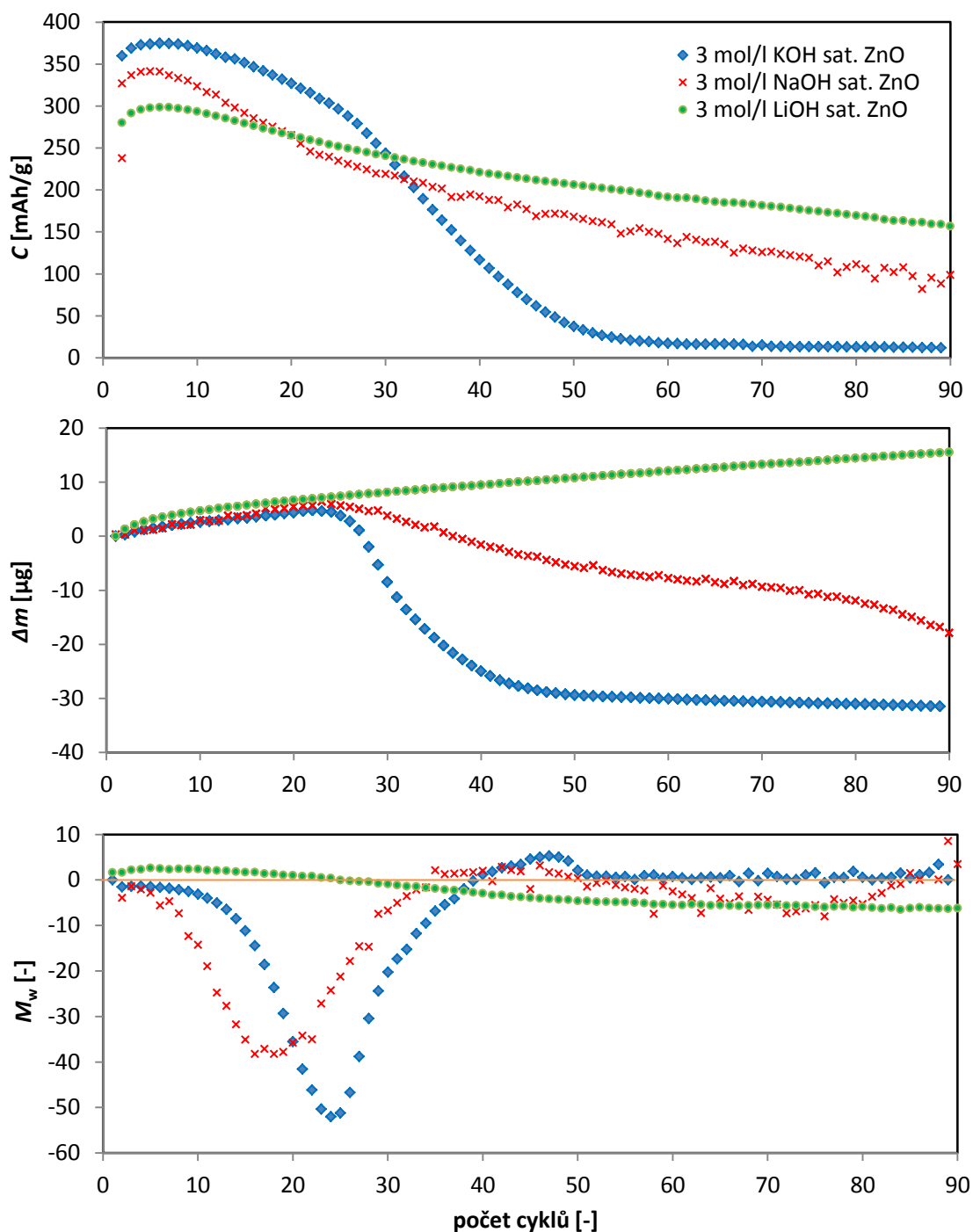


Obr. 5.12 Naměřené massogramy hmoty $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cyklované v 3 mol/l KOH saturovaného ZnO odpovídající voltametrickým průběhům z Obr. 5.11.

Porovnání vlivu zinečnatanových iontů v elektrolytech KOH, NaOH a LiOH

Srovnání měrných vybíjecích kapacit spolu s vývojem hmotnosti elektrod a výměnnou molekulovou hmotností M_w pro nedopovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cyklovaný v 3 mol/l KOH, 3 mol/l NaOH a 3 mol/l LiOH saturovaných ZnO je patrné na Obr. 5.13. Na zobrazených průbězích měrných vybíjecích kapacit je 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.



Obr. 5.13 Naměřené závislosti měrné vybíjecí kapacity (nahore), vývoje hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné molekulové hmotnosti M_w (dole) pro nedopovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ měřený v 3 mol/l KOH, 3 mol/l NaOH a 3 mol/l LiOH saturovaných ZnO.

Srovnání elektrochemických parametrů pro redoxní páry $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ a $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$

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. 5-4. 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 elektrolytu LiOH bylo pozorováno pouze mírné zvýšení. Z hlediska potenciálové reverzibility, která je přímým ukazatelem na účinnost procesu uložení náboje, bylo zjištěno, že zatímco 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. 5-4 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

Zhodnocení

Přítomnost zinečnanových iontů v třech typech základních elektrolytů výrazně mění parametry elektrodové hmoty $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Byl shledán příznivý vliv zejména na zvýšení vybíjecích potenciálů E_{red} a dále na zlepšení potenciálové reverzibility při cyklování komerčně používaného redoxního páru $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$. Mezi zásadní negativní vlivy pak patří výměna zinečnanů mezi elektrolytem a elektrodou, ke které dochází při postupném přechodu cyklování redoxního páru $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ na systém $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$. Tato výměna vede na vznik ireverzibilních hmotnostních přírůstků, které výrazně snižují stabilitu elektrodové hmoty a tím snižují vybíjecí kapacitu. Tento jev se děje nejvýrazněji v elektrolytu KOH, přičemž NaOH tento jev částečně potlačuje a u LiOH k němu prakticky nedochází, resp. v provedených měřeních jej nelze postihnout. Důvod potlačení adsorpce/absorpce zinečnanových iontů v elektrolytu LiOH lze zdůvodnit

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

vysokou adsorpcí iontů Li^+ na povrchu elektrody, která pravděpodobně vytváří jistou bariéru pro účast zinečnatanových iontů $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ na hmotnostních změnách elektrody v průběhu cyklování. Tato adsorpce alkalických iontů základního elektrolytu roste s klesajícím atomovým číslem, což by vysvětlovalo rostoucí projev výměny zinečnatanu v pořadí $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$. Z parametrů základních typů elektrolytů v kap.5.1.1 je patrné, že elektrolyty NaOH a LiOH výrazně zvyšují rozpustnost ZnO, což je nežádoucí vzhledem k rostoucím objemovým změnám záporné elektrody v systémech Ni-Zn. Z toho důvodu bude další kapitola věnována další možnosti stabilizace hmoty pomocí primární, či sekundární kobaltace základního materiálu.

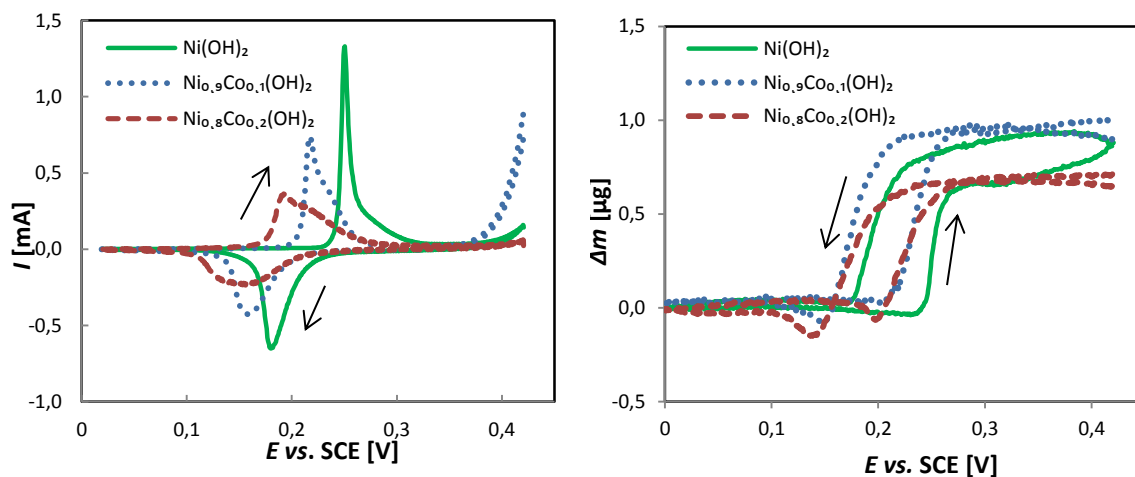
5.2.4 Vliv kobaltace na stabilitu hmoty v elektrolytech syčených ZnO

Cílem kapitoly je posoudit možnost stabilizace elektrodového hmoty $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pomocí dopování kobaltem. Mezi dvě základní možnosti patří primární a sekundární kobaltace která se liší postupem přípravy hmoty. Při primární kobaltaci dochází k zabudování atomů kobaltu do krystalové mřížky na místo atomů niklu, zatímco při sekundární kobaltaci dochází k pokrytí povrchu zrn $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vysráženým hydroxidem kobaltnatým $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ten je v průběhu standartního cyklování přítomen v nabitém stavu (oxidační stupeň 3) a potenciálně by mohl omezovat vysoký hmotnostní nárůst při přechodu do vybitého stavu. Příprava primárně kobaltované hmoty je popsána v kap. 5.2.1 a jedná se o souběžné srážení $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ z elektrolytu tvořeného dusičnany kobaltu a niklu. Sekundárně kobaltovaná hmota byla připravena standartním elektro-depozičním srážecím mechanismem z 0,1 mol/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a poté byla elektrodová hmota propláchnuta a proběhla kobaltace povrchu zrn z 0,1 mol/l $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Při sekundární kobaltaci bylo deponováno 24 μg $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a následně 2,7 μg $\text{Co}(\text{OH})_2$ což odpovídá srovnatelnému 10% zastoupení kobaltu ve hmotě.

Vliv primární kobaltace na parametry elektrodové hmoty v KOH

Na Obr. 5.14 jsou zobrazeny cyklické voltamogramy a příslušné massogramy pro 2. cyklus primárně kobaltovaných hmot s 10% a 20% kobaltací, měřené v 3 mol/l KOH bez přídavku ZnO. Pro srovnání byla také připojena nedopovaná hmota $\text{Ni}(\text{OH})_2$. V Tab. 5-5 jsou zaznamenány základní elektrochemické parametry opět s ohledem na cyklování obou redoxních párů $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ a $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$, které byly odečteny z 2. a 90. cyklu. Z cyklických voltamogramů je patrné významné snížení potenciálů jak u nabíjecích, tak u vybíjecích píků. Pokles potenciálu se zvětšuje s rostoucím stupněm kobaltace (ΔE_{red}), což platí jak pro redoxní pár $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$, tak pro pár $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$. Významný je také pokles proudových maxim oxidačních a redukčních píků, který je zaznamenán především u α -fáze, zatímco u redukčních píků komerční β -fáze jsou proudová maxima v úzkém rozmezí 0,4 - 0,42 mA. Příznivý je také výrazný pokles potenciálové reverzibility $\Delta E_{\text{ox-red}}$, ke kterému dochází u obou měřených redoxních párů, avšak pro pár $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ je zlepšení reverzibility téměř dvojnásobné ve srovnání s $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$. Z massogramů je patrné, že nejvyššího nárůstu hmotnosti při 2. cyklu dosáhla hmota s 10% kobaltací, zatímco 20% kobaltace již nárůst hmotnosti byl mírně

redukován. Tento pokles může být způsoben sníženým množstvím cyklovaného $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a dále také výraznější stabilizací redoxního páru $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$, ke kterému dochází při dotování hmoty kobaltem.



Obr. 5.14 Cyklické voltamogramy (vlevo) a příslušné massogramy (vpravo) pro nedopovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a dvě úrovně primárně kobaltovaného $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ cyklovaného v 3 mol/l KOH

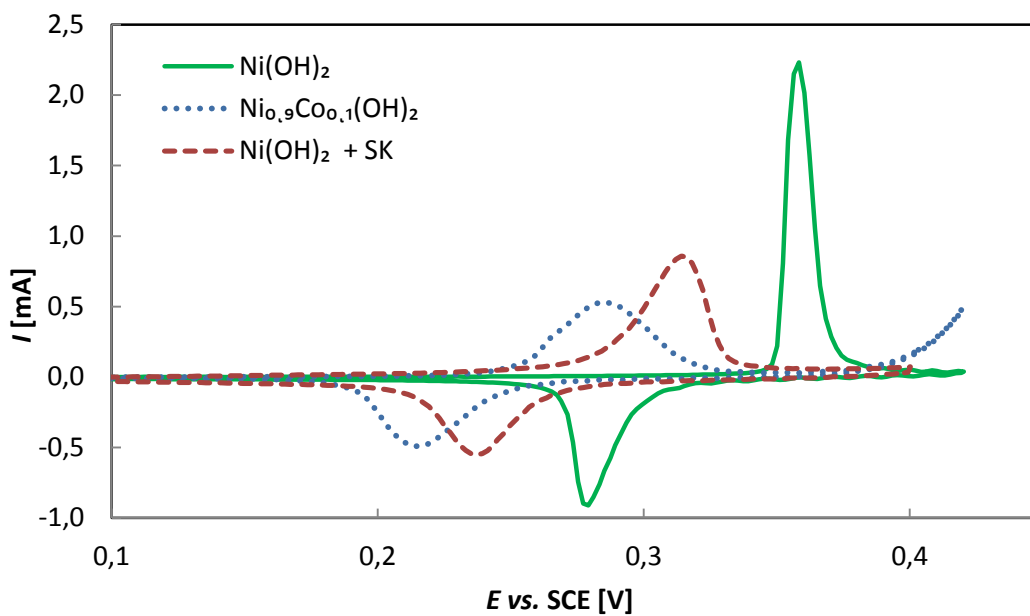
Tab. 5-5 Elektrochemické parametry oxidačních a redukčních píků pro redoxní páry α/γ a β/β elektrodového materiálu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a primárně kobaltovaných $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ pro nasycený 3 mol/l KOH, ΔE_{red} a $\Delta E_{\text{ox-red}}$ a vyjadřuje změnu potenciálu redukčního píků a změnu potenciálové reverzibility ve srovnání s nedopovanou hmotou

Fáze	Elektrodová hmotota	E_{ox} [V]	E_{red} [V]	$E_{\text{ox-red}}$ [V]	I_{ox} [mA]	I_{red} [mA]	ΔE_{red} [V]	$\Delta E_{\text{ox-red}}$ [V]
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0,250	0,180	0,070	1,33	0,65		
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$		0,299	0,195	0,104	0,6	0,42		
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$	$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$	0,218	0,160	0,058	0,61	0,35	-0,020	-0,012
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$		0,255	0,185	0,070	0,37	0,4	-0,010	-0,034
$\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$	$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$	0,192	0,150	0,042	0,36	0,23	-0,030	-0,028
$\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$		0,208	0,150	0,058	0,35	0,4	-0,045	-0,046

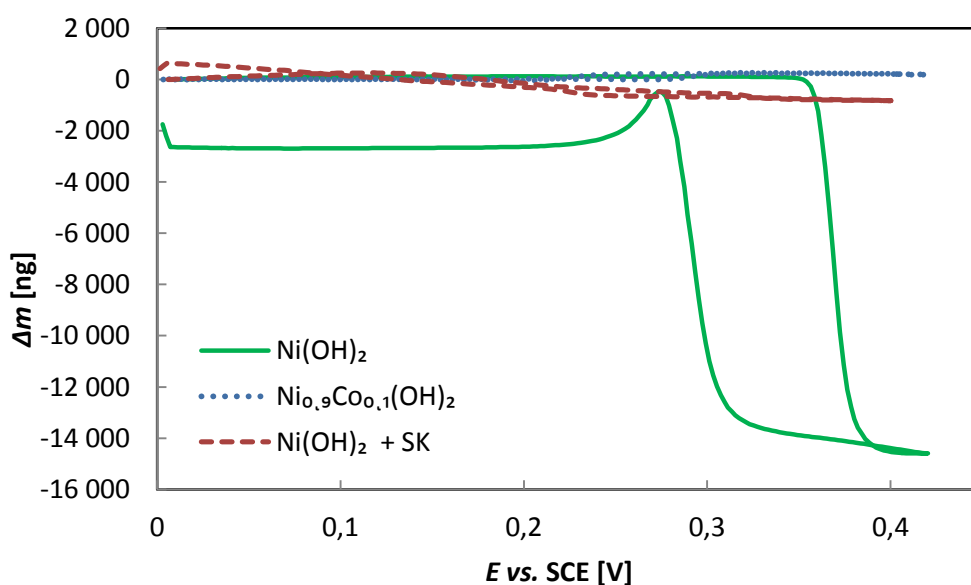
Vliv primární a sekundární kobaltace na stabilitu hmoty v KOH sat. ZnO

Srovnání cyklických voltamogramů a massogramy pro primárně a sekundárně kobaltovanou (SK) elektrodovou hmotu (s 10% zastoupením kobaltu) a s nedopovaným $\text{Ni}(\text{OH})_2$ je patrné z Obr. 5.15 a Obr. 5.16. Na rozdíl od předchozích průběhů bylo měření prováděno v 3 mol/l KOH saturem ZnO, který v předchozích experimentech způsoboval výraznou nestabilitu elektrodové hmoty. Srovnání je provedeno pro 25. cyklus, při kterém došlo u nedopované elektrody k největší změně hmotnosti elektrody Δm při přechodu z nabitého do vybitého stavu. Z cyklických voltamogramů je patrné, že zatímco při primární kobaltaci došlo k výraznému poklesu potenciálu oxidačních a redukčních píků, u sekundárně kobaltované hmoty je tento

pokles výrazně nižší (30 mV u oxidačního a 24 mV u redukčního píku). Z elektrochemického hlediska se sekundárně kobaltovaná hmota svými charakteristickými potenciály blíží více nedotované hmotě než primárně kobaltovaná hmota. Z přiložených massogramů je patrný významný stabilizační efekt kobaltu na změny hmotnosti v průběhu cyklování, který je výraznější pro primární kobaltaci. Ta vykazuje změnu pouhých 190 ng při přechodu z vybitého do nabitého stavu zatímco sekundárně kobaltovaná hmota vykazuje pokles hmotnosti 820 ng.



Obr. 5.15 Cyklické voltamogramy 25. cyklu pro nedopovaný Ni(OH)_2 , primárně kobaltovaný $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ a sekundárně kobaltovaný Ni(OH)_2 s 10 % Co(OH)_2 cyklovaného v 3 mol/l KOH saturovaném ZnO

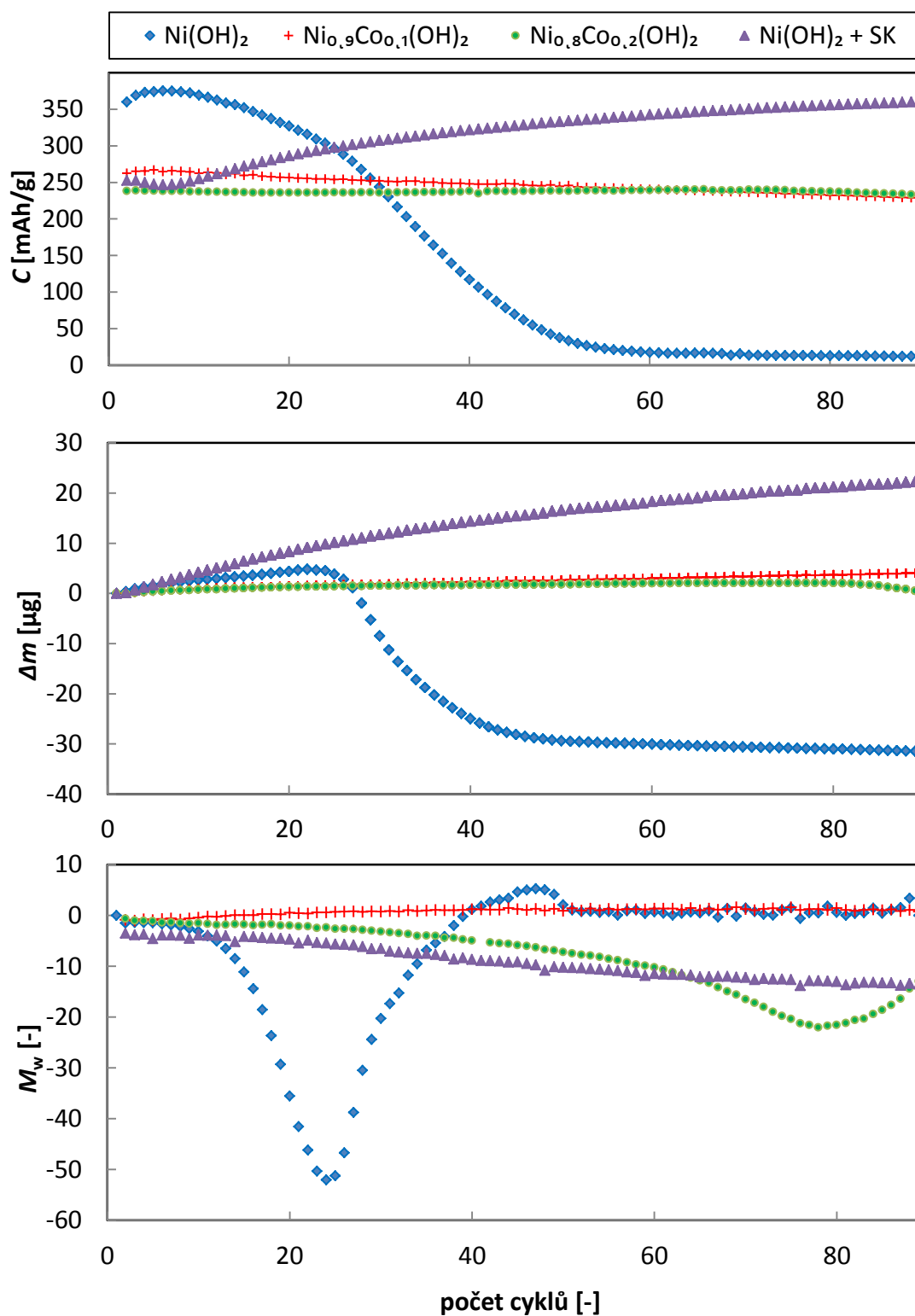


Obr. 5.16 Porovnání massogramů 25. cyklu pro nedopovaný Ni(OH)_2 , primárně kobaltovaný $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ a sekundárně kobaltovaný Ni(OH)_2 s 10 % Co(OH)_2 cyklovaného v 3 mol/l KOH saturovaném ZnO

Vývoj měrné vybíjecí kapacity, celkové elektrodové hmotnosti a výměnné molekulové hmotnosti pro 90 cyklů je patrný z Obr. 5.17. Primární kobaltace výrazně stabilizovala vybíjecí kapacity, které v průběhu měření klesly z 265 mAh/g na 228 mAh/g pro 10% kobaltaci a z 238 mAh/g na 232 mAh/g pro 20% kobaltaci. Při přepočtu kapacity na obsah čistého Ni(OH)_2 se u 10% kobaltace dosáhlo hodnoty 294 mAh/g v prvním cyklu a u 20% kobaltace dokonce 297 mAh/g, která zůstala stabilní po všech měřených 90 cyklech. Nejlepších parametrů měrné vybíjecí kapacity však dosáhla hmota s 10% sekundární kobaltací povrchu Ni(OH)_2 . Z počáteční hodnoty 252 mAh/g došlo postupně v průběhu cyklování k nárůstu měrné kapacity na až 357 mAh/g v 90. cyklu. V průběhu měření byl u sekundárně kobaltované hmoty patrný výrazný nárůst hmotnosti, který kopíroval rostoucí kapacitu hmoty. Primárně kobaltovaná hmota nevykazovala v průběhu cyklování žádný výrazný nárůst či pokles hmotnosti. Výměnná molekulová hmotnost M_w byla nejstabilnější u primárně kobaltovaného elektrodového materiálu s 10 % kobaltu. U sekundární kobaltace parametr M_w klesl na hodnotu -13 s náznakem snížené tendence dalšího poklesu při dalších cyklech. Navzdory k očekávání nízké hodnoty parametru M_w u primární kobaltace s 20 % kobaltu došlo v průběhu cyklování k jeho poklesu na hodnotu -22 a opětovnému zvýšení až na hodnotu -13 při 90. cyklu. Uvedený zpětný nárůst M_w , byl doprovázený poklesem hmotnosti o 1,7 μg . Toto chování lze vysvětlit skutečností, že primární kobaltace nemusela proběhnout zcela homogenně v celém objemu vrstvy a mohlo dojít k vzniku slabě dopovaných zrn, která mohla následně vykazovat uvedené chování.

Závěrem byla ještě provedena prvková analýza obsahu zinku v cyklované sekundárně kobaltované hmotě na elektronovém mikroskopu VEGA 3 XMU od firmy Tescan. Při prvkové analýze byl naměřen obsah Zn - 8,43 at. %, přičemž součet obsahu kobaltu s niklem byl 8,82 at. Tento zinek může být buď interkalován uvnitř mezirovinných prostor aktivního materiálu nebo může být vyloučen na jeho povrchu. Vzhledem k tomu, že na uvedeném mikroskopu nebylo možno blíže pozorovat jednotlivá zrna vysráženého Ni(OH)_2 , jejichž rozměry jsou pod rozlišovací schopnost uvedeného přístroje, byl proveden následující jednoduchý pokus, který může určit povahu detekovaného Zn.

Elektrodová hmota byla po dobu 4 minut proplachována v zahřátém 6 mol/l KOH a následně promyta destilovanou vodou. Následná analýza vykazovala již pouze 1,24 at. % Zn ve srovnání s 9,05 at. % Ni + Co. Z pokusu je zřejmé, že sekundárně kobaltovaná hmota obsahovala povrchově adsorbovaný ZnO či Zn(OH)_2 , který se během oplachu koncentrovaným KOH rozpustil. Uvedený pokus také naznačuje, že v případě poklesu koncentrace rozpuštěného ZnO v elektrolytu, ke kterému dochází vždy v průběhu nabíjení akumulátoru, bude docházet k jeho opětovnému rozpouštění. Přestože tedy dochází k výrazně zvýšenému vylučování ZnO/Zn(OH)_2 ve hmotě se sekundární kobaltací, nemusí nutně tento proces ohrozit fungování kladné elektrody při činnosti v reálném akumulátoru.



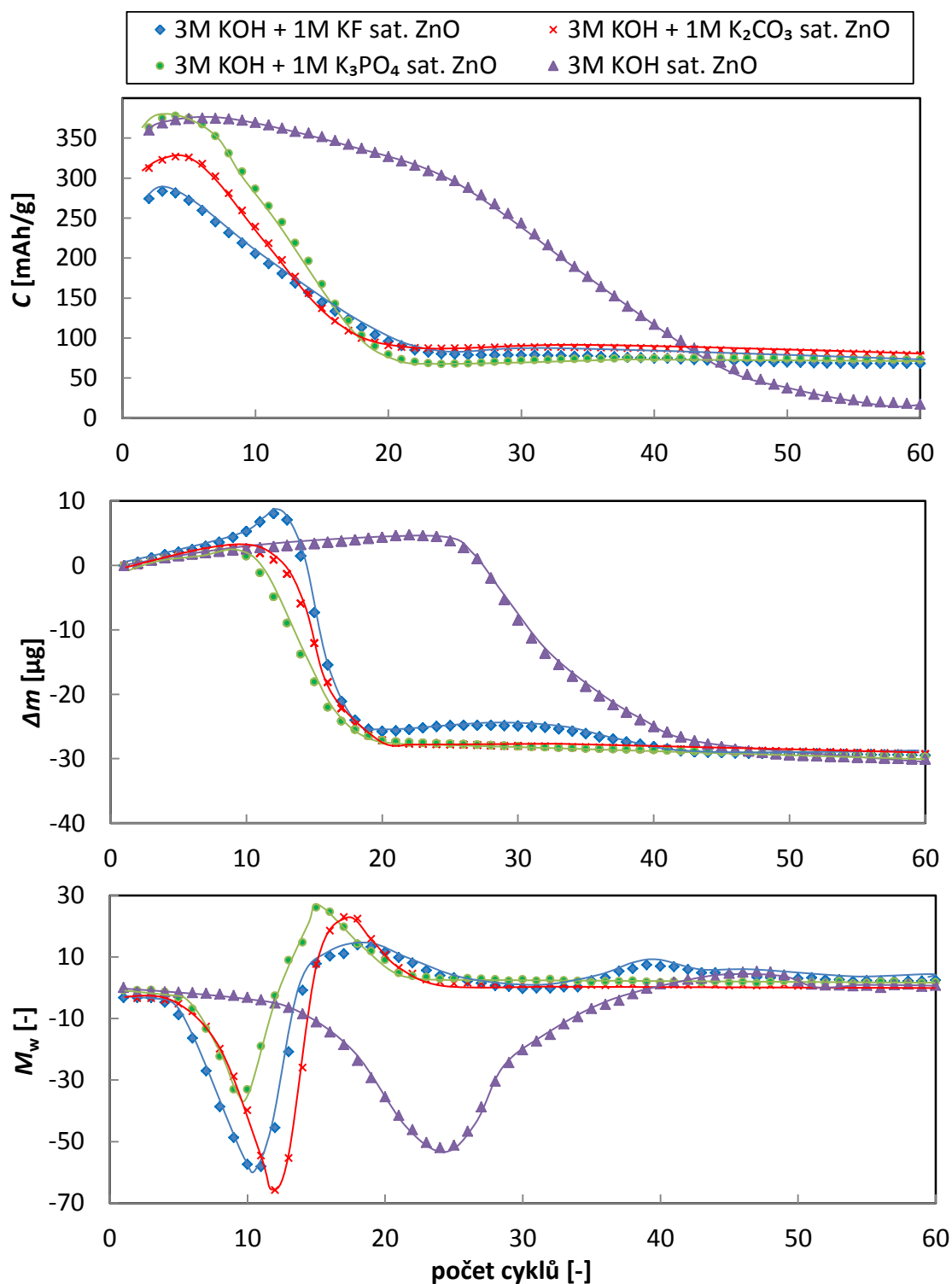
Obr. 5.17 Naměřené závislosti měrné vybíjecí kapacity (nahore), vývoje hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné atomové hmotnosti M_w (dole) pro nedopovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$, primárně kobaltovaný $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ a sekundárně kobaltovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s 10 % $\text{Co}(\text{OH})_2$. Měřeno v 3 mol/l KOH sat ZnO.

5.2.5 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. Jako výchozí elektrolyt byl zvolen 3 mol/l KOH a to především z důvodu vysoké vodivosti a nízké rozpustnosti ZnO ve srovnání s elektrolyty NaOH a LiOH. Adice výše uvedených sloučenin snižujících rozpustnost byla provedena v koncentraci 1 mol/l.

Stabilita nedopovaného Ni(OH)₂ v LSE elektrolytech

Chování nedopovaného Ni(OH)₂ v jednotlivých měřených elektrolytech a v průběhu cyklování je znázorněné v grafech na **Obr. 5.18**. Z průběhů měrné vybíjecí kapacity je zřetelný prudký pokles u všech třech měřených elektrolytů. Po prvních třech cyklech, které jsou doprovázeny částečným nárůstem elektrodové kapacity, dochází k prudkému poklesu. Ke stabilizaci poklesu dochází u 20. cyklu na hodnotě cca. 80 mAh/g. Mezi 6. a 16. cyklem je patrný téměř lineární průběh poklesu kapacity, který je způsoben stálou velikostí ireverzibilního úbytku kapacity na jeden cyklus. Z průběhů výměnné molekulové hmotnosti M_w je opět patrný výrazný pík do záporných hodnot, který naznačuje, že v průběhu nabíjení/vybíjení opět dochází k interkalaci/adsorpci iontů/molekul v objemu měřené vrstvy. V případě elektrolytu s přídavkem K₂CO₃ dosahuje maximum M_w hodnoty -65 a její opětovný nárůst je doprovázen poklesem celkové hmotnosti elektrody Δm . Naměřené chování, 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.



Obr. 5.18 Vliv aditiv KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 snižujících rozpustnost ZnO na cyklovatelnost nedopovaného elektrodového materiálu $Ni(OH)_2$. V příložených grafech je zobrazen vývoj měrné vybíjecí kapacity (nahore), vývoj hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné atomové hmotnosti M_w (dole).

5.2.6 Stabilizace elektrodové hmoty cyklované v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO

Chování nedopovaného Ni(OH)_2 v elektrolytech se sníženou rozpustností vykazovalo stejný proces degradace aktivního materiálu, jako v případě čistého KOH. Z toho důvodu bylo pro stabilizaci elektrodového materiálu opět využito procesu kobaltace a to jak primární tak sekundární. Primární kobaltace byla prováděna z elektrolytů $0,095 \text{ mol/l Ni(NO}_3)_2 + 0,005 \text{ mol/l Co(NO}_3)_2$ a $0,09 \text{ mol/l Ni(NO}_3)_2 + 0,01 \text{ mol/l Co(NO}_3)_2$, sekundární kobaltace byla provedena dodatečnou kobaltací z $0,1 \text{ mol/l Co(NO}_3)_2$.

V kap. 5.2.3 bylo zjištěno, že proces degradace kladné hmoty je v elektrolytech NaOH a LiOH částečně, či plně inhibován. Z toho důvodu bude vyšetřena 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.

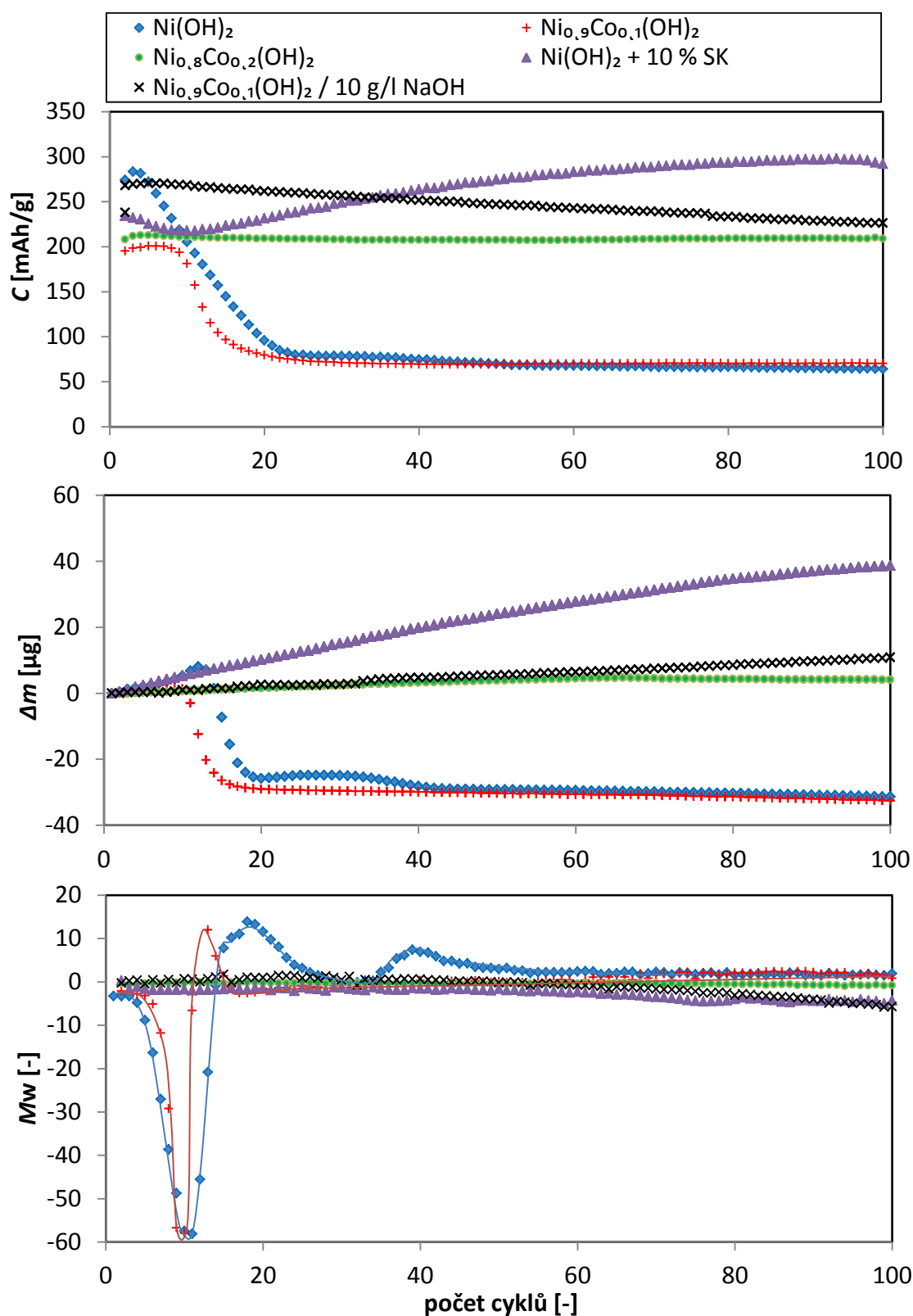
Použití LiOH jako stabilizačního aditiva bylo při přípravě elektrolytu vyloučeno v kombinaci s aditivou KF a K_3PO_4 vzhledem ke srážení LiF respektive Li_3PO_4 , které jsou ve vodě téměř nerozpustné. V těchto elektrolytech je však možné provést přidavek elektrolytu NaOH, který alespoň částečně může potlačit projevy zinečnatanových iontů.

Stabilizace kladné hmoty v KOH + KF

Vliv primární a sekundární kobaltace včetně stabilizačního přídavku NaOH na cyklovatelnost kladné hmoty v $3 \text{ mol/l KOH} + 1 \text{ mol/l KF}$ je patrný z Obr. 5.19.

Zatímco primární kobaltace s 10% kobaltu nepřispívá zvýšení živostnosti elektrodové hmoty, dotování elektrodového materiálu 20% Co(OH)_2 již vede na stabilní průběh měrných vybíjecích kapacit, které v průběhu měřených 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 ug 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 $3 \text{ mol/l KOH sat. ZnO}$ bez přídavku 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 $M_w = -4,5$, která by mohla značit snížení dlouhodobé stability ve srovnání s primárně kobaltovanou hmotou $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$.



Obr. 5.19 Vývoj měrné vybíjecí kapacity (nahore), hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné atomové hmotnosti M_w (dole) pro nepodopovaný Ni(OH)_2 , primárně kobaltovaný $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ a Ni(OH)_2 s 10 % sekundární kobaltace. Měřeno v 3 mol/l KOH + 1 mol/l KF sat. ZnO. Vzorek $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ byl měřen také v uvedeném elektrolytu doplněném o 10 g/l NaOH.

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. 5-6. 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. Příznivá je i vysoká hodnota proudu redukčního píku $I_{\text{red}} = 0,7 \text{ mA}$, která poukazuje na přítomnost úzkého redukčního píku. 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. Redukční potenciál byl snížen o 50 mV vůči sekundárně kobaltované hmotě ($E_{\text{red}} = 477 \text{ mV}$ vs. SHE), což značí více než 10% pokles vybíjecího napětí a tím i významnou ztrátu energetické hustoty aktivního materiálu.

Tab. 5-6 Parametry oxidačních a redukčních píků ve 2. a 100. cyklu pro kobalem 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]
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2. cyklus	0,305	0,217	0,088	2,49	0,51
	100. cyklus	-	-	-	-	-
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$	2. cyklus	0,267	0,201	0,066	0,44	0,25
	100. cyklus	-	-	-	-	-
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$	2. cyklus	0,265	0,215	0,050	0,32	0,25
	100. cyklus	0,252	0,187	0,065	0,23	0,23
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ + 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
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ / 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

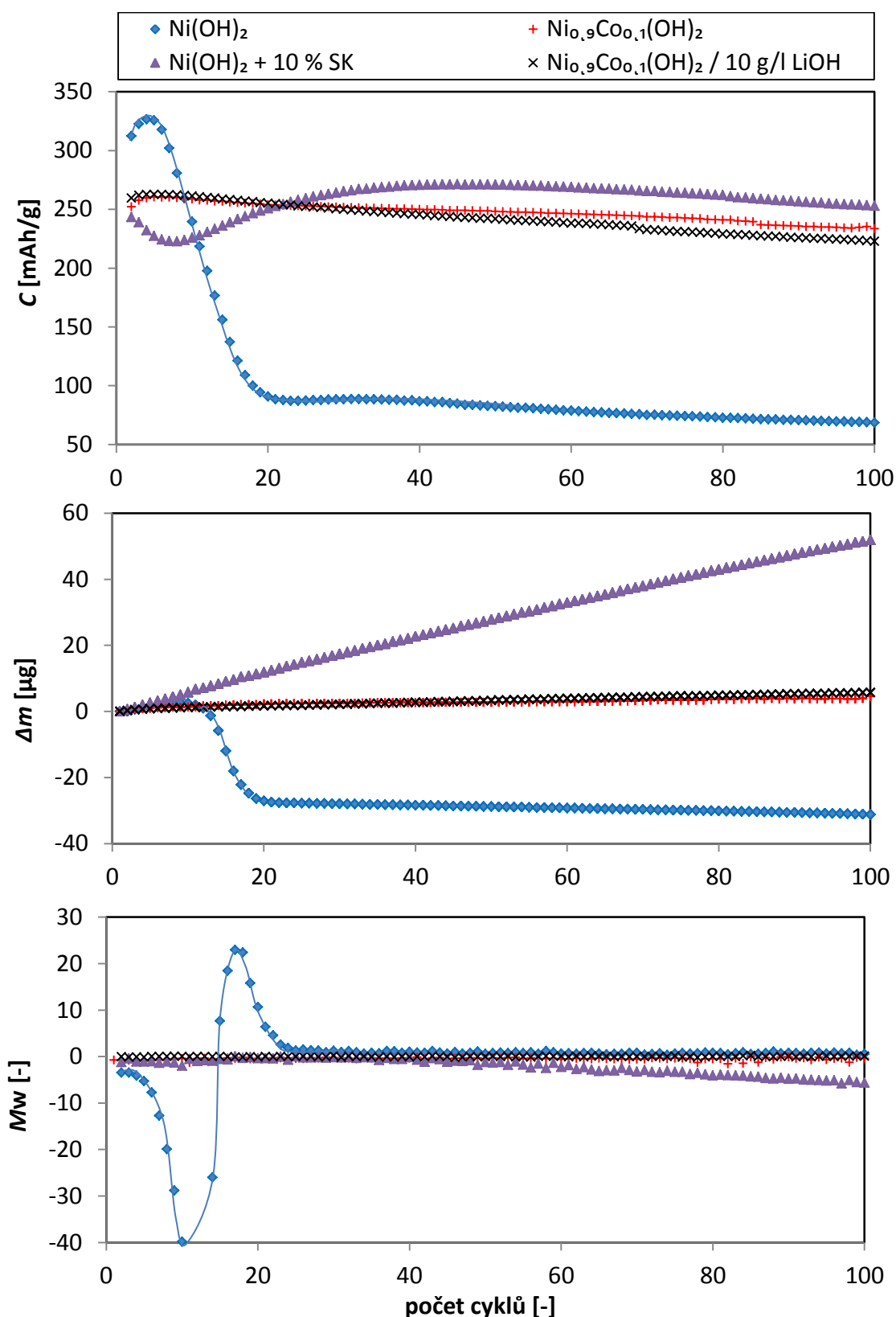
Na Obr. 5.20 jsou patrné měrné vybíjecí kapacity elektrodových materiálů cyklovaných s 1 mol/l přídavkem K₂CO₃. Pro stabilizaci elektrodové hmoty byla použita primární a sekundární kobaltace pomocí 10 % kobaltu.

Z naměřených dat je zřejmé, že 10% primární kobaltace vede na stabilní hodnoty měrné vybíjecí kapacity, které v průběhu měření pozvolna klesají z počátečních 262 mAh/g na 235 mAh/g ve 100. cyklu. Hmotnost elektrody vzrostla o 3,8 µg a výměnná molekulová hmotnost klesla v průběhu měření na hodnotu -0,9. To naznačuje vynikající dlouhodobou stabilitu. Obdobné chování vykazala i hmota s 10% primární kobaltací a s přídavkem LiOH. Měrné vybíjecí kapacity sekundárně kobaltované hmoty vykazaly obdobný průběh jako v případě stabilizace aditiva KF. Po počátečním poklesu kapacity, který byl stabilizován na 224 mAh/g v 6. cyklu došlo k nárůstu měrné kapacity na hodnotu 269 mAh/g v 35. cyklu a poté k pozvolnému poklesu na 253 mAh/g ve 100. cyklu. Z průběhu hmotnosti elektrody v průběhu cyklování je patrný výrazný nárůst hmotnosti, který dosáhl hodnoty 51 µg. Stejně jako v předchozích případech sekundární kobaltace, došlo v průběhu cyklování k postupnému poklesu výměnné molekulové hmotnosti M_w na hodnotu -5,5.

Z elektrochemických parametrů oxidačních a redukčních píků, které jsou shrnuty v Tab. 5-7 je patrné, že sekundárně kobaltovaná hmota vykazuje nejvyšší hodnotu redukčního potenciálu v závěru cyklování a také nejvyšší potenciálovou reverzibilitu ze všech měřených elektrodových hmot. Potenciálové parametry jsou téměř shodné s parametry nestabilizované hmoty získané ve 2. cyklu. Přídavek hydroxidu lithného sice ve 2. cyklu zvýšil potenciálovou reverzibilitu hmoty Ni_{0,9}Co_{0,1}(OH)₂, ale v průběhu cyklování bylo toto zlepšení částečně potlačeno spolu se snížením redukčního potenciálu o 7 mV. Příznivý vliv LiOH byl pozorován zejména na zvýšení maximálního proudu redukčního píku, který v závěru cyklování dosahuje dvojnásobné hodnoty vůči 2. cyklu.

Tab. 5-7 Parametry oxidačních a redukčních píků ve 2. a 100. cyklu pro kobaltem stabilizované hmoty měřené v 3 mol/l KOH + 1 mol/l K₂CO₃ sat. ZnO a s přídavkem 10 g/l LiOH.

Hmota/ stabilizace	Cyklus	E_{ox} [V]	E_{red} [V]	E_{ox-red} [V]	I_{ox} [mA]	I_{red} [mA]
Ni(OH) ₂	2. cyklus	0,292	0,202	0,090	2,2	0,55
	100. cyklus	-	-	-	-	-
Ni _{0,9} Co _{0,1} (OH) ₂	2. cyklus	0,275	0,196	0,079	0,61	0,35
	100. cyklus	0,283	0,193	0,090	0,46	0,48
Ni(OH) ₂ + 10% SK	2. cyklus	0,273	0,189	0,084	1,73	0,56
	100. cyklus	0,291	0,204	0,087	0,63	0,91
Ni _{0,9} Co _{0,1} (OH) ₂ / 10g/l LiOH	2. cyklus	0,261	0,196	0,065	0,7	0,37
	100. cyklus	0,277	0,189	0,088	0,53	0,78



Obr. 5.20 Vývoj měrné vybíjecí kapacity (nahore), hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné atomové hmotnosti M_w (dole) pro nepodopovaný Ni(OH)_2 , primárně kobaltovaný $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ a Ni(OH)_2 s 10 % sekundární kobaltace. Měřeno v 3 mol/l KOH + 1 mol/l K_2CO_3 sat. ZnO. Vzorek $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ byl měřen také v uvedeném elektrolytu doplněném o 10 g/l LiOH.

Stabilizace kladné hmoty v KOH + K₃PO₄

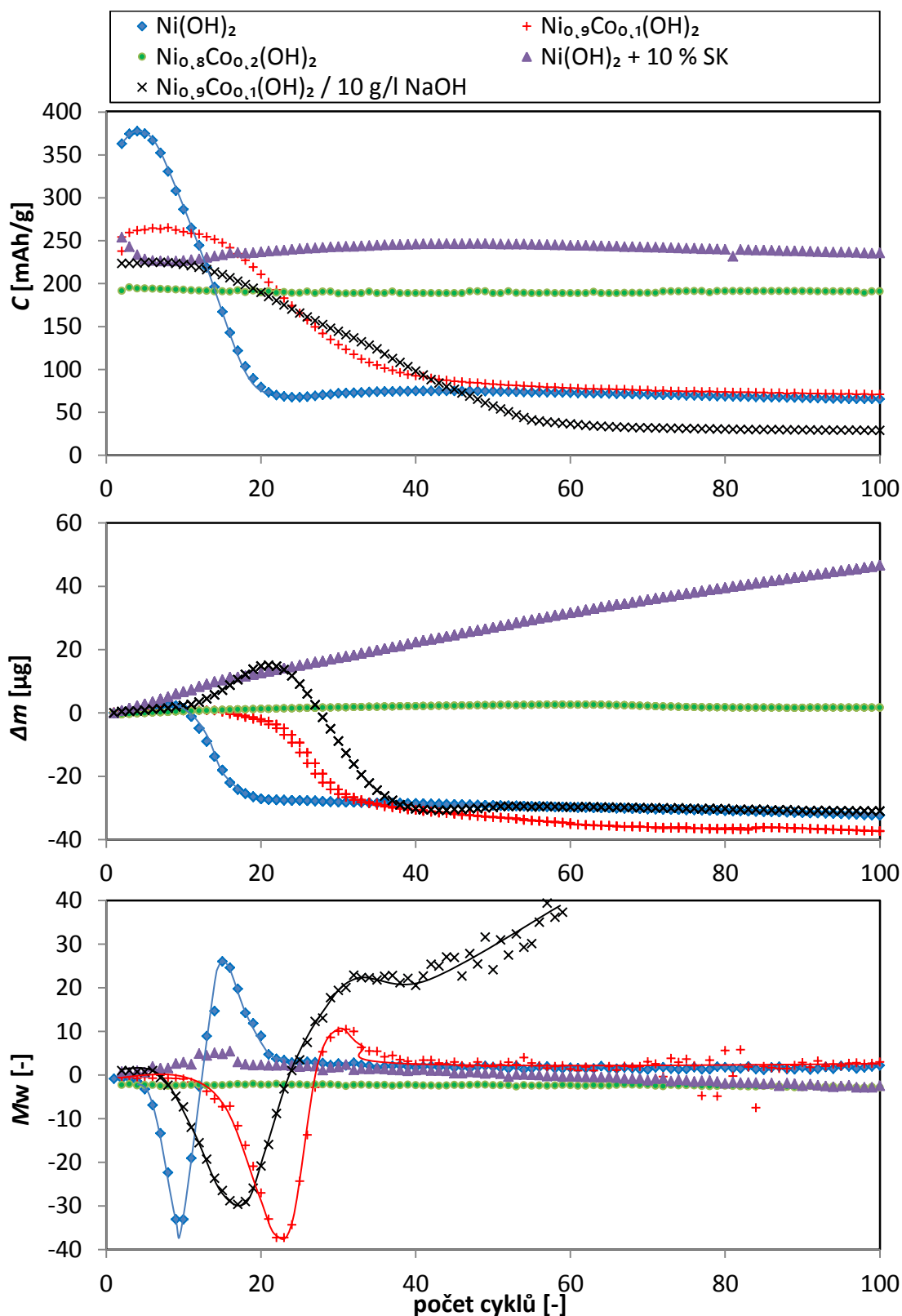
Vliv primární a sekundární kobaltace včetně stabilizačního přídavku NaOH na cyklovatelnost kladné hmoty v LSE elektrolytu na bázi K₃PO₄ je patrný z Obr. 5.21.

Z grafů vybíjecích charakteristik je patrné, že stabilizace bylo dosaženo pouze v případě primárně kobaltované hmoty s 20% přídavkem kobaltu a sekundárně kobaltované hmoty s 10 % kobaltu. Primárně kobaltovaná hmota Ni_{0,9}Co_{0,1}(OH)₂ vykázala výrazný pokles měrné kapacity mezi 20. a 40. cyklem, kdy došlo také v poklesu hmotnosti elektrody. Výměnná molekulová hmotnost vykazuje opět prudký pokles, který dosahuje hodnoty $M_w = -37$. Cyklovatelnost hmoty pouze částečně zlepšil přídavek NaOH, který však vedl na nižší vybíjecí kapacity v počátku cyklování (223 mAh/g oproti 265 mAh/g bez přídavku). Nejstabilnější chování vykazuje elektrodová hmota s 20% primární kobaltací, která vykazuje stabilní hodnoty jak měrné vybíjecí kapacity, tak i výměnné molekulové hmotnosti. Hmotnost elektrody se v průběhu cyklování zvýšila o pouhých 1,6 µg. Za hlavní nevýhodu této vysoce dopované hmoty je nižší hodnota měrné vybíjecí kapacity, která vykazuje hodnoty kolem 190 mAh/g. Tento pokles je především důsledkem klesajícího podílu aktivního Ni(OH)₂.

Z hlediska elektrochemických parametrů zaznamenaných v Tab. 5-8, vykazuje nejlepší vlastnosti opět sekundárně kobaltovaná hmota. Ta dosáhla nejvyšší hodnoty redukčního potenciálu $E_{red} = 0,197$ V a zároveň má dobrou potenciálovou reverzibilitu $E_{ox-red} = 74$ mV. Ve srovnání s ostatními redukčními potenciály (v elektrolytech s přídavky KF a K₂CO₃), je však uvedená hodnota nejnižší. Vysoká je také hodnota redukčního proudu, která naznačuje rychlý průběh redukční reakce v celém objemu elektrodové hmoty.

Tab. 5-8 Parametry oxidačních a redukčních piků ve 2. a 100. cyklu pro kobalem stabilizované hmoty měřené v 3 mol/l KOH + 1 mol/l K₃PO₄ sat. ZnO a stabilizační přídavek 10 g/l NaOH.

Hmota/ stabilizace	Cyklus	E_{ox} [V]	E_{red} [V]	E_{ox-red} [V]	I_{ox} [mA]	I_{red} [mA]
Ni(OH) ₂	2. cyklus	0,283	0,192	0,091	2,31	0,67
	100. cyklus	-	-	-	-	-
Ni _{0,9} Co _{0,1} (OH) ₂	2. cyklus	0,257	0,193	0,064	0,62	0,37
	100. cyklus	-	-	-	-	-
Ni _{0,8} Co _{0,2} (OH) ₂	2. cyklus	0,256	0,2	0,056	0,33	0,27
	100. cyklus	0,236	0,169	0,067	0,2	0,22
Ni(OH) ₂ + 10% SK	2. cyklus	0,257	0,172	0,085	1,56	0,58
	100. cyklus	0,271	0,197	0,074	0,58	0,88
Ni _{0,9} Co _{0,1} (OH) ₂ / 10g/l NaOH	2. cyklus	0,245	0,171	0,074	0,59	0,38
	100. cyklus	-	-	-	-	-



Obr. 5.21 Vývoj měrné vybíjecí kapacity (nahore), hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné atomové hmotnosti M_w (dole) pro nedopopovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$, primárně kobaltovaný $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s 10 % sekundární kobaltace. Měřeno v 3 mol/l KOH + 1 mol/l K_3PO_4 sat. ZnO. Vzorek $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$ byl měřen také v uvedeném elektrolytu s přidavkem 10 g/l NaOH.

5.2.7 Vliv aditiv potlačujících růst dendritů

Vliv povrchově aktivních látek na cyklovatelnost kladné hmoty bude studován na sekundárně kobaltovaném $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s 10 % $\text{Co}(\text{OH})_2$, u kterého je možné provést vyhodnocení vlivu aditiv také na vylučování ZnO na povrchu hmoty. Vybraná aditiva byla měřena v koncentraci 500 ppm v elektrolytu 3 mol/l KOH.

Do skupiny zkoumaných aditiv byly vybrány sloučeniny, které jsou komerčně dostupné a jsou využívány buď přímo v galvanickém průmyslu jako leštící přísady do zinkovacích lázní (od firem Basf, Pragochema) nebo jako komerčně dostupné tenzidy, které vynikají svou 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

Alkylpolyglykolether – neionogenní tenzid využíváný 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 v galvanickém průmyslu

- Lugalvan P

Vodný roztok polymerních amoniových skupin od firmy BASF, využíváný 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, využíváný jako kationaktivní surfactant, využíváný při syntéze zlatých nanočástic, dostupný v sortimentu firmy Sigma-Aldrich.

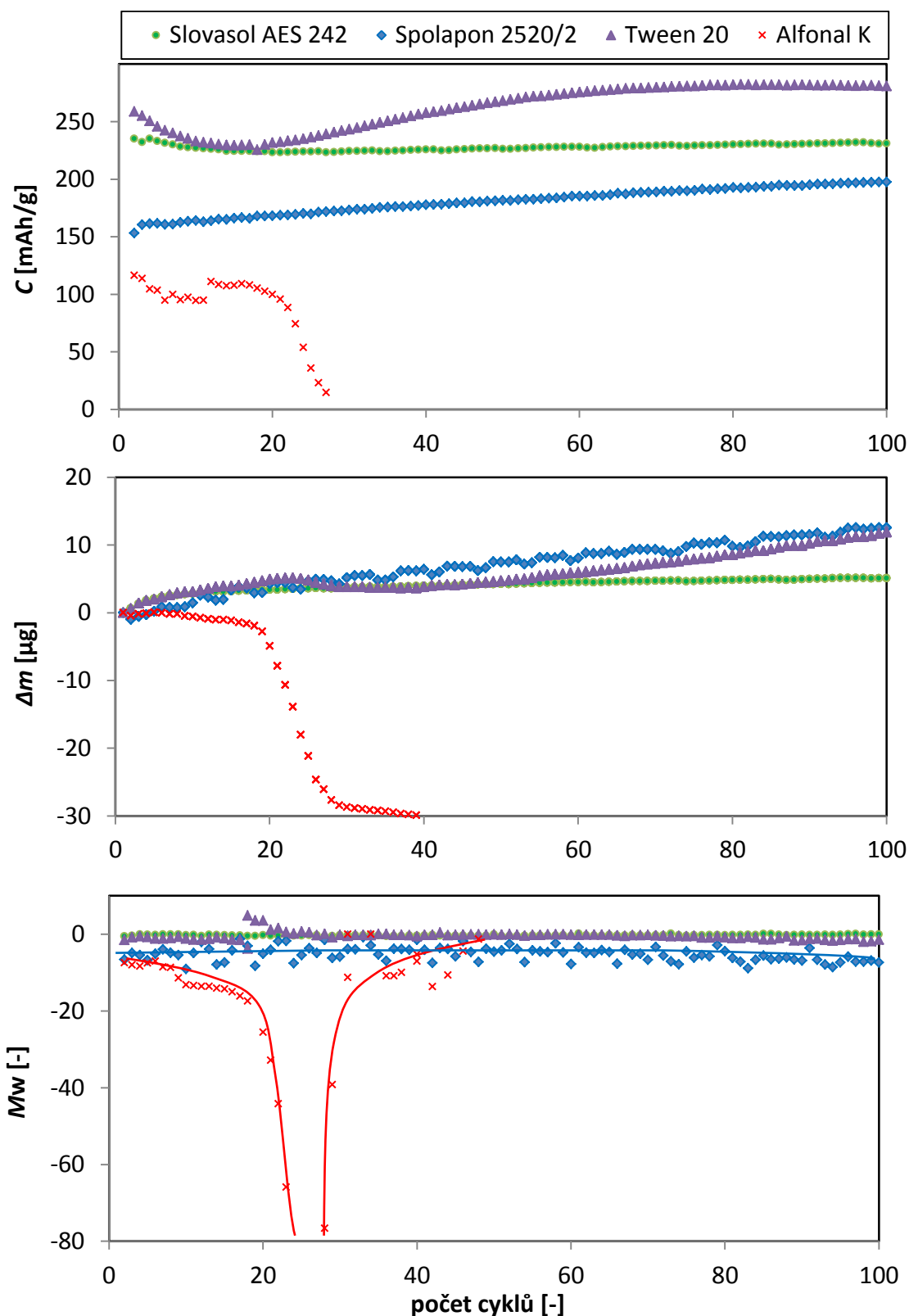
Vliv aniontového povrchově aktivního aditiva Slovasol AES 242 a neionogenních aditiv Spolapon 2520/2, Tween 20 a Alfonal K na vývoj měrných vybíjecích kapacit, hmotnosti elektrodového materiálu a výměnné atomové hmotnosti M_w sekundárně kobaltovaného $\text{Ni}(\text{OH})_2$ je patrný z Obr. 5.22. Z grafu měrné vybíjecí kapacity je zřejmé, že kapacita elektrodové hmoty je silně ovlivněna použitými aditivy.

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 ve 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 stabilně 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. Z průběhu massogramů je opět patrný výrazný pokles hmotnosti při přechodu z vybitého do nabitého stavu obdobně, jako tomu bylo v případě nekobaltované hmoty $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a lze proto říci, že ireverzibilní změny hmotnosti byly způsobeny opět adsorbovaným ZnO či adsorpcí měřeného aditiva.

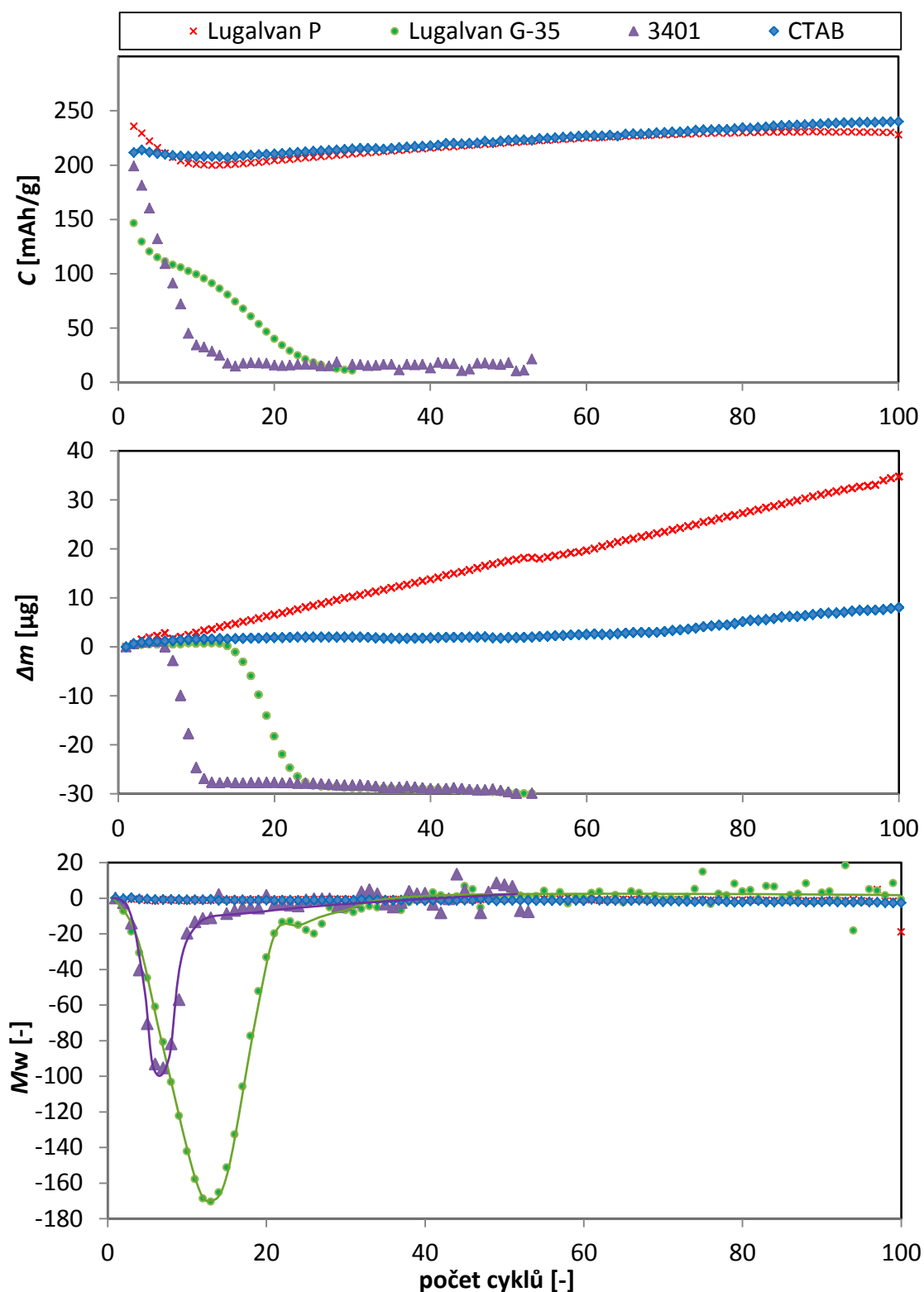


Obr. 5.22 Vývoj měrné vybíjecí kapacity (nahore), hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné atomové hmotnosti M_w (dole) pro sekundárně kobaltovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ měřený v 3 mol/l KOH s přidavkem anionaktivního tenzidu Spolapon 2520/2 a neionogenních povrchově aktivních látek v koncentraci 500 ppm.

Vliv kationtového povrchově aktivního aditiva CTAB a aditiv pro galvanické pokovování Lugalvan P, Lugalvan G-35 a aditiva 3401 na vývoj vybíjecích kapacit, hmotnost elektrodového materiálu a výměnnou atomovou hmotnost M_w je patrný z Obr. 5.22.

Kationtové aditivum CTAB a aditivum Lugalvan P vykazují dobrou stabilitu vybíjecích kapacit v průběhu cyklování. Průběhy jsou od 10. cyklu téměř shodné, přičemž měrná vybíjecí kapacita v 15. cyklu je 207 mAh/g a téměř lineárně 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, pokles (ztrátu) hmotnosti elektrodového materiálu doprovázenou 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.



Obr. 5.23 Vývoj měrné vybíjecí kapacity (nahore), hmotnosti elektrodového materiálu (uprostřed) a výměnné atomové hmotnosti M_w (dole) pro sekundárně kobaltovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ měřený v 3 mol/l KOH s přidavkem aditiv používaných v galvanickém průmyslu v koncentraci 500 ppm.

5.2.8 Shrnutí

V průběhu cyklování elektrodeponované kladné hmoty na EQCM krystalu byly elektrochemicky charakterizovány redoxní páry $\alpha(\text{II})/\gamma(\text{III})$ a $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ 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 vykazala vyšší měrné vybíjecí kapacity a lze tedy usuzovat spíše na příznivý vliv zinečnatanových iontů na cyklovatelnost elektrodové hmoty. Pozitivní efekt zinečnatanových iontů je patrný ve zvýšených vybíjecích potenciálech elektrodové hmoty a v oddálení vývinu kyslíku.

Stabilita $\text{Ni}(\text{OH})_2$ byla zvýšena přidavkem hydroxidu kobaltnatého, který byl proveden jak procesem primární (v celém objemu hmoty) tak sekundární kobaltace (na povrchu zrn). 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 vykazala 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 také 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.

Při cyklování kladné hmoty v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO (na bázi KF, K_2CO_3 a K_3PO_4) bylo pozorováno zesílení negativního vlivu ZnO na stabilitu $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Zvýšení stability v případě aditiva KF bylo dosaženo pomocí 10% sekundární kobaltace a 20% primární kobaltace. V případě 10% primární kobaltace byla nestabilita vyřešena přidavkem 10 g/l NaOH. V případě aditiva K_2CO_3 byla stabilizace zajištěna všemi třemi způsoby kobaltace zatímco aditivum K_3PO_4 vykazalo 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.

Při cyklování sekundárně kobaltované hmoty v 3 mol/l KOH saturovaném ZnO s přidavkem 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.

5.3 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. Nízké proudové hustoty iniciují vznik nehomogenně deponované mechové (houbovitě) struktury, zatímco vysoké přepětí depozice především v konečné fázi nabíjení vede na tvorbu dendritů. 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 lešticí 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 houbovitě depositu a tvorby dendritů.

5.3.1 Tvorba depositu při nízkých proudových hustotách

Vliv aditiv na morfologii Zn depositu při nízkých stejnosměrných proudových hustotách je důležitý zejména v kontextu tvorby houbovitě depositu, který vede k tvorbě nerovnoměrně vyloučené vrstvy. Tato vrstva je na jednu stranu silně porézní, což je dobré s ohledem na možnost dosažení vysokých vybíjecích proudů, avšak na druhé straně vytvářené shluky mohou být rizikové vzhledem k možnému prorostení skrz separátor a následnému vzniku zkratu uvnitř akumulátoru obdobně jako v případě tvorby dendritů.

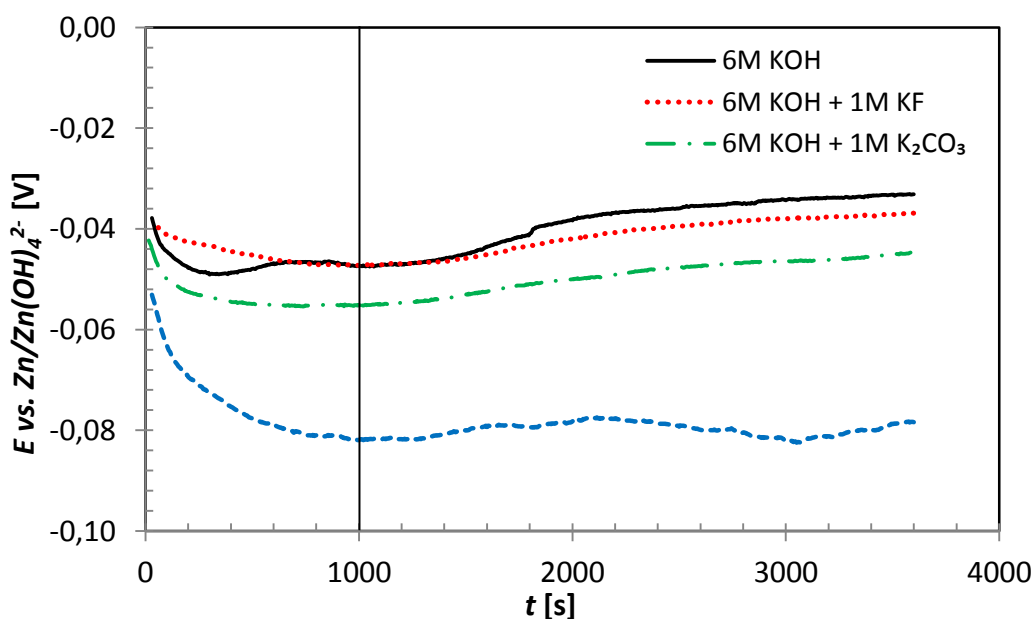
Depozice byla provedena galvanostaticky na cínovou pracovní elektrodu o ploše 2 cm^2 . Povrch elektrody byl vyleštěn zařízením DREMEL 3000 a lešticí pastou na kov. Po vyleštění do zrcadlového lesku byla elektroda očištěna v ultrazvuku a následně ponořena na 10 s do 50% HCl. Potenciál depozice byl měřen pomocí zinkové referenční elektrody ponořené do elektrolytu. Vzhledem k povaze přítomného zinečnatanu, který je při vysokém pH ve formě tetraedrálního $Zn(OH)_4^{2-}$, je potenciál vztažen k rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody – E vs. $Zn/Zn(OH)_4^{2-}$. Depozice probíhala za podmínek konstantního proudu 10 mA/cm^2 . Všechny měřené elektrolyty obsahovaly 30 g/l ZnO.

Depozice z elektrolytů se sníženou rozpustností ZnO

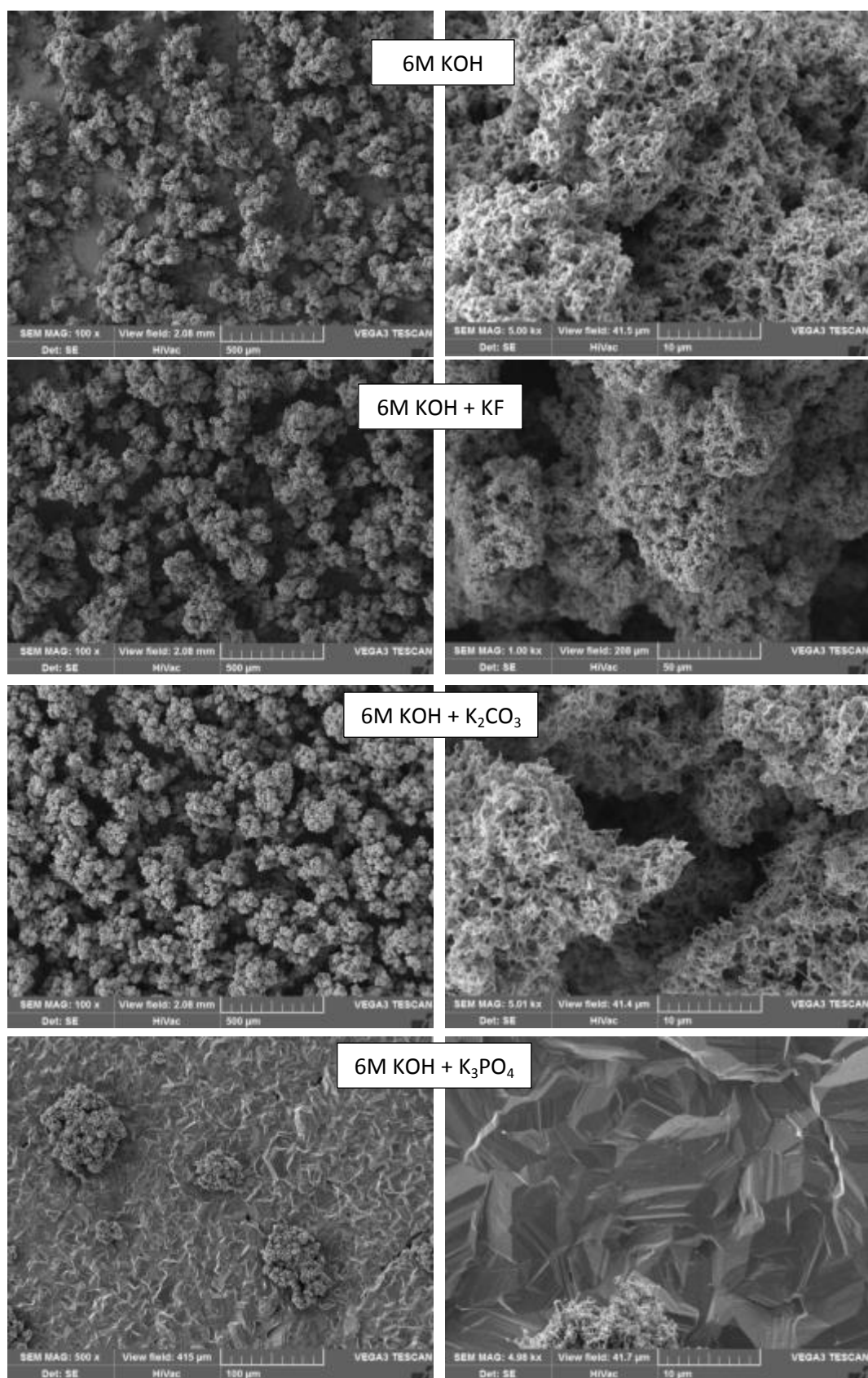
Časový průběh potenciálu při depozici z elektrolytů se sníženou rozpustností je patrný z Obr. 5.24. Na začátku depozice je patrný postupný nárůst potenciálu, k jehož

ustálení došlo u 6 mol/l KOH s přidavkem K_3PO_4 v době cca. 1000 s od začátku depozice. Tuto pomalou stabilizaci depozičního potenciálu je možné vysvětlit jednak postupným ustalováním difúzního toku tetraedrálních zinečnatanových iontů uvnitř měřeného systému a jednak postupnou změnou depozičního podkladu. Zatímco v počátku probíhá depozice zinku především do krystalografické struktury cínu, postupně se tato plocha uzavírá a dochází k depozici již do krystalografické struktury zinku. Po ustálení byl nejnižší depoziční potenciál naměřen u čistého 6 mol/l KOH a 6 mol/l KOH s přidavkem KF, zatímco nejvyšší depoziční potenciál vykazala depozice Zn v elektrolytu s 1 mol/l K_3PO_4 . Toto zvýšení depozičního potenciálu lze částečně očekávat z důvodu nižší vodivosti elektrolytu, avšak při takto nízkých proudových hustotách bude zvýšení zapříčiněno interakcí povrchu elektrody s PO_4^{3-} aniontovou skupinou, která bude při katodické polarizaci elektrody přitahována k povrchu elektrody spolu s $Zn(OH)_4^{2-}$ ionty, a bude tvořit určitou bariéru pro depozici zinku. Po ustálení potenciálu došlo k postupnému poklesu depozičního potenciálu, který lze připsat již pouze změnám povrchu (nárůstu aktivní plochy) elektrodeponované vrstvy. Nejmenší pokles potenciálu byl pozorován u 3 mol/l KOH s 1 mol/l K_3PO_4 .

Snímky z elektronového mikroskopu na Obr. 5.25 zobrazují morfologii deponovaných vrstev. V případě depozice z čistého 6 mol/l KOH a s přidavky KF a K_2CO_3 je patrný vznik mechovitých či houbovitých porézních struktur, zatímco při depozici z elektrolytu s přidavkem K_3PO_4 je patrné výrazné potlačení houbovitého depositu. K tomuto potlačení došlo z důvodu vyššího depozičního potenciálu, který je zapotřebí pro více-dimenzionální nukleaci. V případě depozice mechových 3D struktur lze předpokládat, že také dochází k více než jednodimenzionální nukleaci, avšak jednotlivá vlákna, tvořící mechovité výrůstky, vykazují shodnou krystalografickou orientaci, přestože z makroskopického hlediska jsou orientovaná ve všech směrech [69].



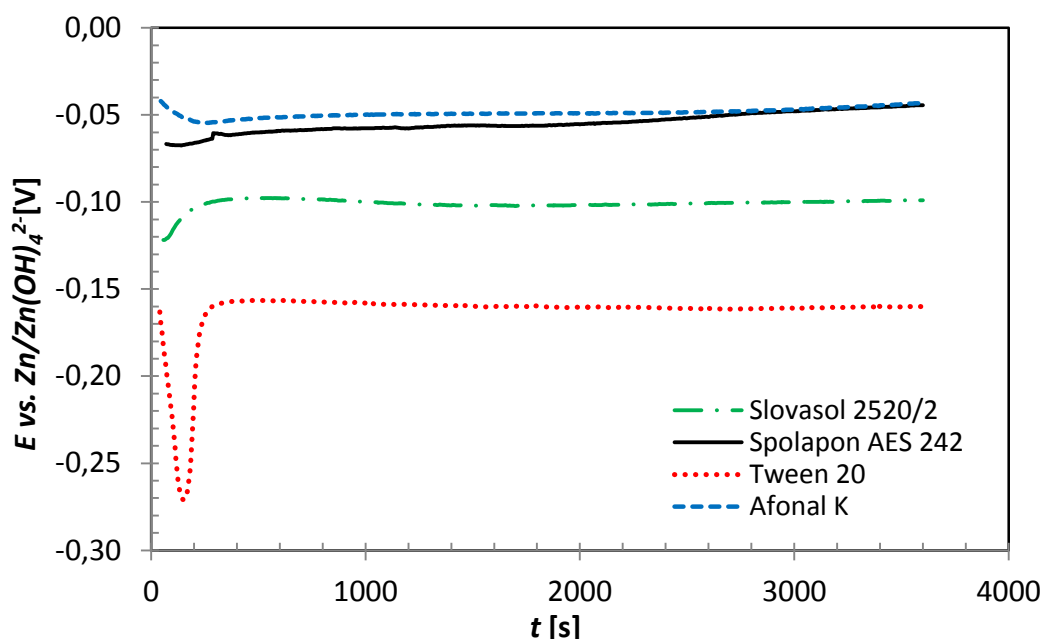
Obr. 5.24 Časová závislost potenciálu při depozici zinku v elektrolytech s přidavky aditiv snižujících rozpustnost ZnO.



Obr. 5.25 Morfologie povrchů deponovaných při nízkých proudových hustotách 10 mA/cm^2 z LSE elektrolytů. Makroskopický pohled (vlevo) a detail struktury při zvětšení až 5000 (vpravo).

Depozice s přidavkem neionogenních a anionaktivních tenzidů

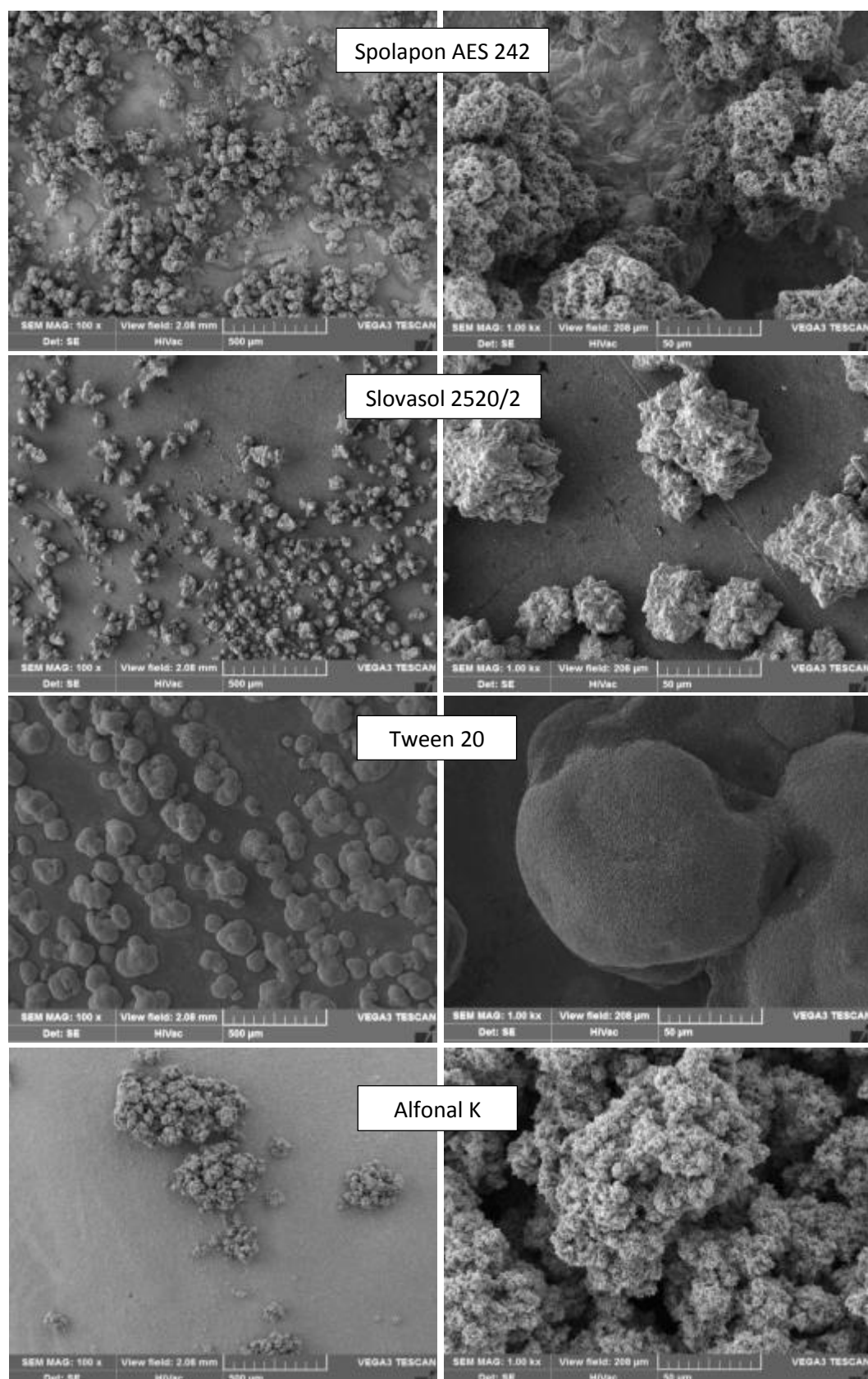
Průběh potenciálu při depozicích z elektrolytů obsahujících povrchově aktivní látky je patrný z Obr. 5.26. K ustálení potenciálů v přítomnosti aditiv došlo již v průběhu prvních 250 s a následně se potenciály v průběhu depozice příliš neměnily. V případě anionaktivního aditiva Spolapon AES 242 a aditiva Alfonal K se depoziční potenciál jen nepatrně zvýšil ve srovnání s čistým KOH. Naproti tomu neionogenní aditiva Slovasol 2520/2 a aditivum Tween 20 výrazně zvýšily depoziční přepětí na 100 mV a 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu Zn elektrody. Největší pokles potenciálu zaznamenalo aditivum Spolapon AES 242, u kterého lze očekávat největší nárůst aktivního povrchu Zn elektrody.



Obr. 5.26 Časová závislost potenciálu při depozici zinku v elektrolytech s anionaktivní povrchově aktivní látkou Spolapon AES 242 a neionogenními aditivy v koncentraci 500 ppm.

Z fotografií povrchů Zn depositů je patrné, že všechna aditiva významně ovlivnila strukturu deponované vrstvy. U anionaktivního aditiva Spolapon AES 242 došlo k částečné redukci mechového depositu, mezi jehož shluky je patrná vrstevnatá struktura. Iniciace těchto mechových výrůstků lze připsat depoziční době 2000 s, u které je patrný zlom v depozičním potenciálu elektrody. Na Obr. 5.28 (vlevo) je zachycena oblast iniciace mechového shluku. Je zřejmé, že tento shluk byl iniciován v prohlubni, která se vytvořila ve vrstevnaté struktuře. Toto chování je přesně opačné k iniciaci dendritického růstu, ke které dochází především na ostrých hranách elektrody.

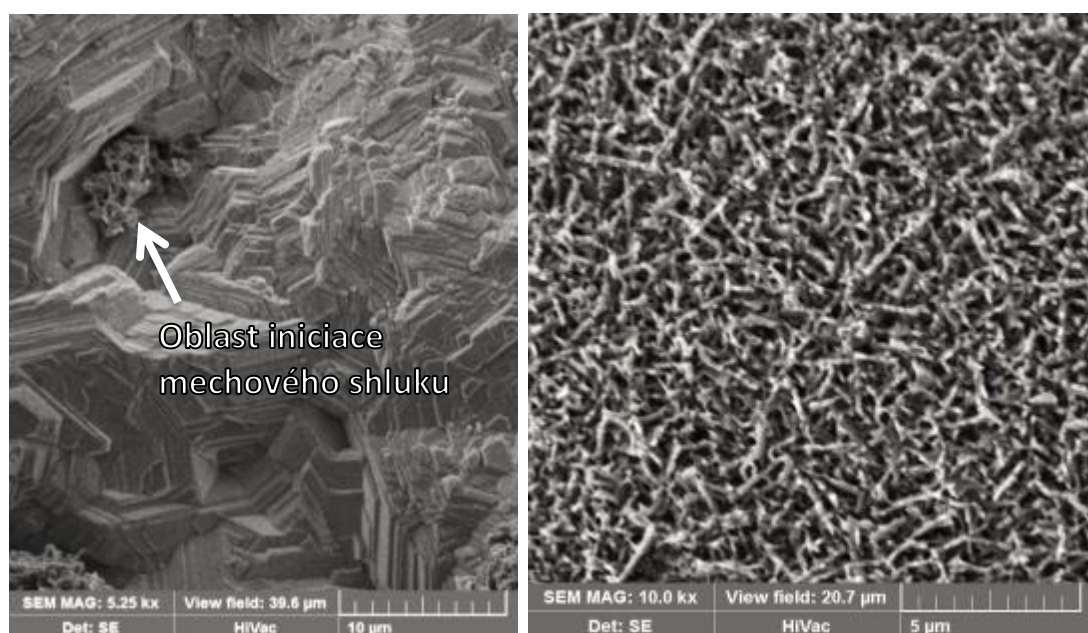
U aditiva Slovasol 2520/2, které mělo významně zvýšené depoziční přepětí, je patrný vznik shluků, které však nevykazují mechovitou strukturu, avšak jsou složeny z drobných Zn krystalů. Ty již musely být tvořeny při vícedimenzionální nukleaci.



Obr. 5.27 Morfologie povrchů deponovaných při nízkých proudových hustotách 10 mA/cm^2 z $6 \text{ mol/l KOH} + 30 \text{ g/l ZnO}$. Přídavek aditiv v koncentraci 500 ppm. Zvětšeno 100 $\times$ (vlevo) a detail struktury při zvětšení 1000 (vpravo).

Aditivum Tween 20 vedlo k tvorbě vysoce porézních shluků tyčinek, jejichž průměr se pohyboval pod 200 nm a délky okolo 1 μm . Detail tyčinek je patrný z Obr. 5.28 (vpravo). Z průběhu potenciálu lze usoudit, že iniciace shluků proběhla v počátku depozice, což vysvětluje velký nárůst přepětí v počátku depozice. Z nerovnoměrného rozložení shluků po povrchu elektrody lze usuzovat na určitou selektivitu iniciace, jejíž povaha však během tvorby snímků na elektronovém mikroskopu nebyla odhalena. Kruhové tvary vytvářených shluků naznačují, že proces růstu shluku, je ve všech směrech stejný, což lze považovat za příznivý jev. To zajišťuje, že deposit nebude růst v upřednostňovaném směru vzhledem ke kladné elektrodě či nahodile (jako je tomu v případě depositů pozorovaných v 6 mol/l KOH), ale bude ve všech směrech stejný. Tato struktura je zajímavá především vzhledem ke své vysoké porozitě, která naznačuje dobré difúzní vlastnosti.

Aditivum Alfonal K vedlo také k částečnému potlačení růstu houbovitě struktury. Vytvářené shluky měly menší četnost, avšak rozměrově byly větší než v případě výše uvedených aditiv.



Obr. 5.28 Detail iniciačního místa mechového shluku (vlevo) a detail mechového shluku vytvořeného při depozici s aditivem Tween 20 (vpravo).

Depozice s přidavkem aditiv určených pro pokovování

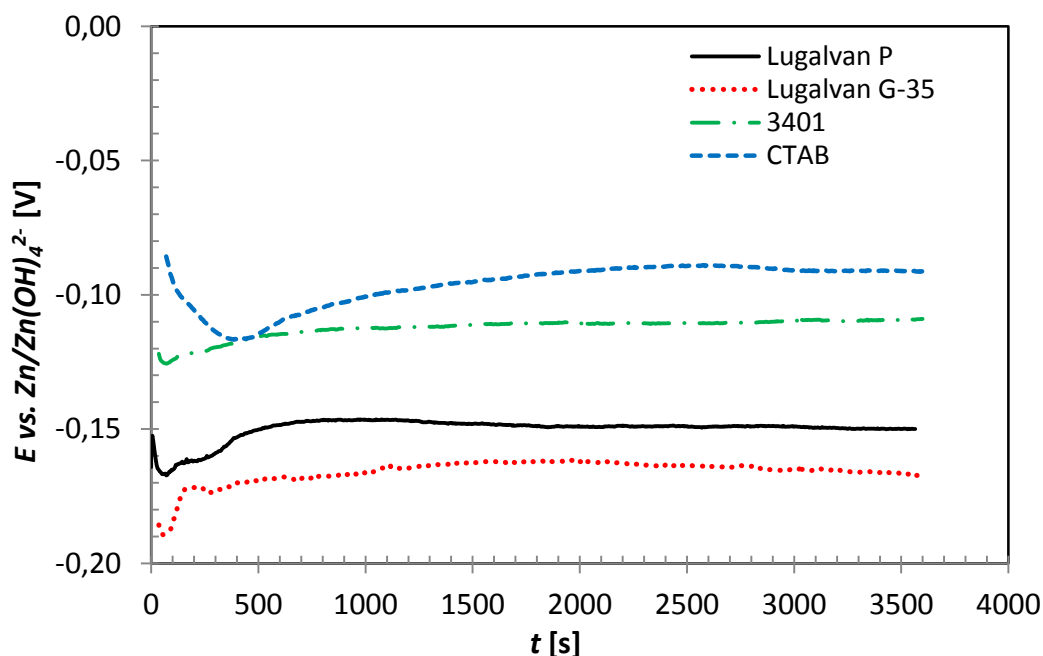
Průběh depozičního potenciálu pro jednotlivé elektrody je patrný z Obr. 5.29. Všechna uvedená aditiva zvýšila depoziční přepětí vůči rovnovážnému potenciálu Zn elektrody. Nejvyšší hodnotu přepětí vykazala aditiva Lugalvan P a Lugalvan G-35. Průběh potenciálů po počátečním ustálení byl nejméně stabilní pro aditivum CTAB.

Morfologie depositů jsou patrné z Obr. 5.30. Aditivum Lugalvan P vytvářelo kruhové shluky depositů, obdobně jako v případě použití neionogenního aditiva Tween 20. Tyto shluky však nebyly tvořeny drobnými tyčinkami, které jsou typické pro tvorbu mechového depositu, avšak byly sestaveny s tenkých šupinek s tloušťkou okolo 200 nm. Tyto šupinky rostly kolmo na již vytvořenou strukturu a depozice probíhala jak na povrchu shluků, tak na ploše celé elektrody.

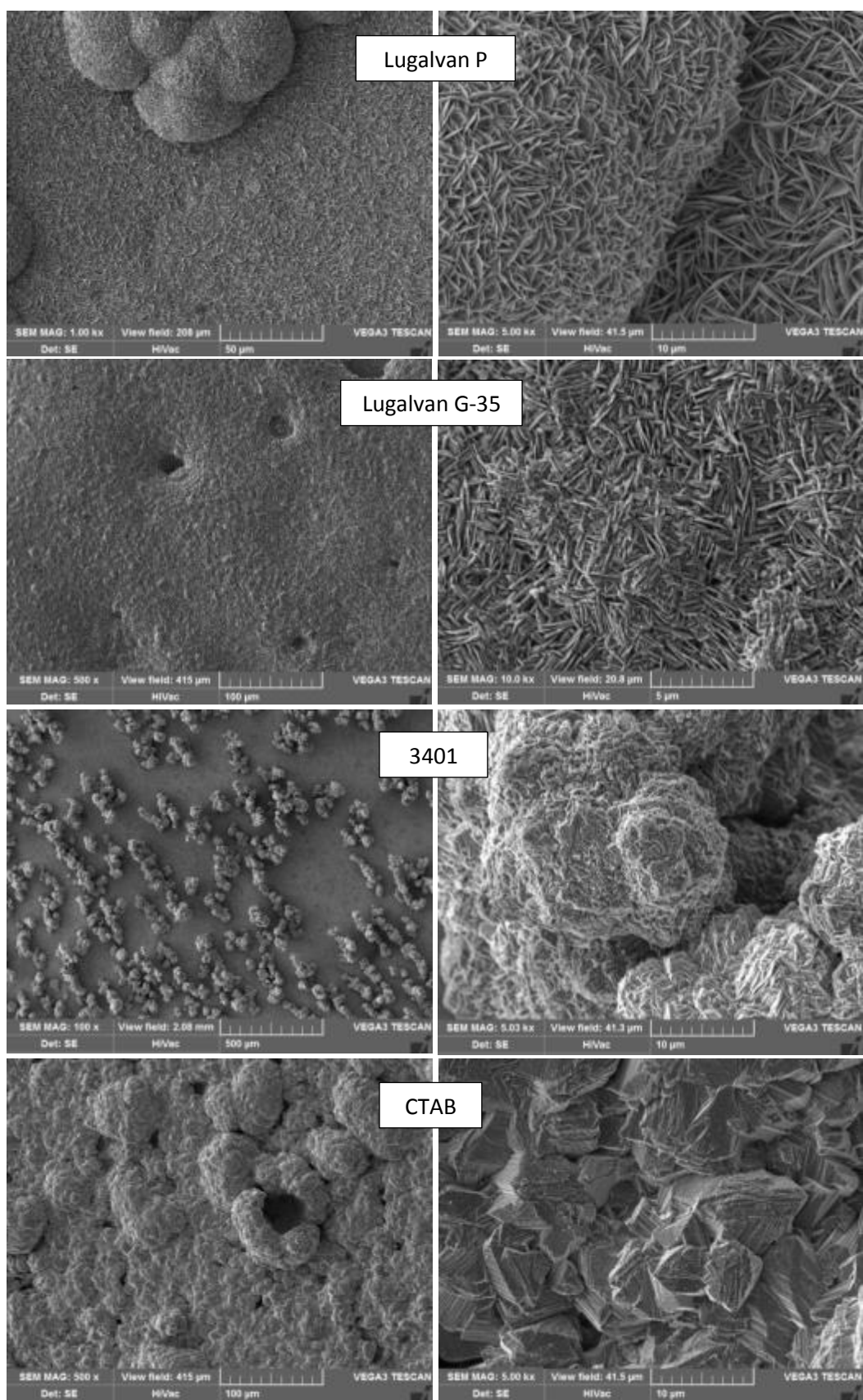
V případě aditiva Lugalvan G-35 byla mikroskopická struktura depositu částečně podobná aditivu Lugalvan P, avšak nebyl pozorován makroskopický výskyt shluků. V depositu byla patrná pouze nepokrytá kruhová místa, která byla pravděpodobně způsobena přítomností bublin plynného vodíku. Tato vrstva vykazovala na první pohled nižší volný prostor mezi částicemi a tedy i nižší porozitu. Tvar mikro/nano-částic byl opět spíše ve tvaru těsně uspořádaných vláken než šupinek.

Aditivum 3401 opět iniciovalo vznik shluků, které byly opět jako v případě aditiva Slovasol 2520/2 tvořeny drobnými, těsně uspořádanými krystaly. Tyto shluky však nebyly kruhového charakteru, ale vykazovaly přednostní růst ve směru kolmém na povrch elektrody.

Aditivum CTAB způsobilo rovnoměrnou depozici po celé ploše elektrody. Deposit byl vrstevnatého charakteru a ve struktuře byly opět patrné kruhové otvory, které lze připsat vyvíjenému plynnému vodíku. Jednotlivá zrna vykazovala růst ve všech směrech a nebyla pozorována přítomnost větších shluků těchto částic.



Obr. 5.29 Časová závislost potenciálu při depozici zinku v elektrolytech s kationaktivní látkou CTAB a aditivy pro galvanické pokovování v koncentraci 500 ppm.



Obr. 5.30 Morfologie povrchů deponovaných při nízkých proudových hustotách 10 mA/cm^2 z $6 \text{ mol/l KOH} + 30 \text{ g/l ZnO}$. Přidavek aditiv v koncentraci 500 ppm.

5.3.2 Vliv aditiv na tvorbu dendritického růstu

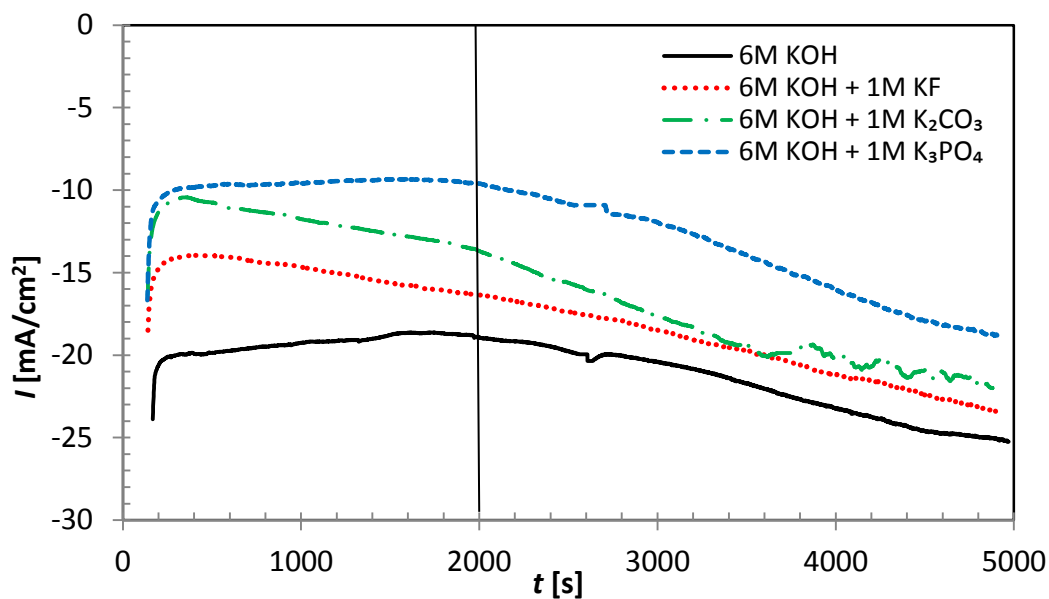
Dendritický růst zinku je klíčovým faktorem, limitujícím živostnost Ni-Zn článků. K dendritickému růstu dochází při vysokých proudových hustotách resp. při vysokém katodickém přepětí Zn elektrody. Růst dendritů je upřednostňován v elektrolytech s nízkou koncentrací zinečnanu. Tato nízká koncentrace zinečnanu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

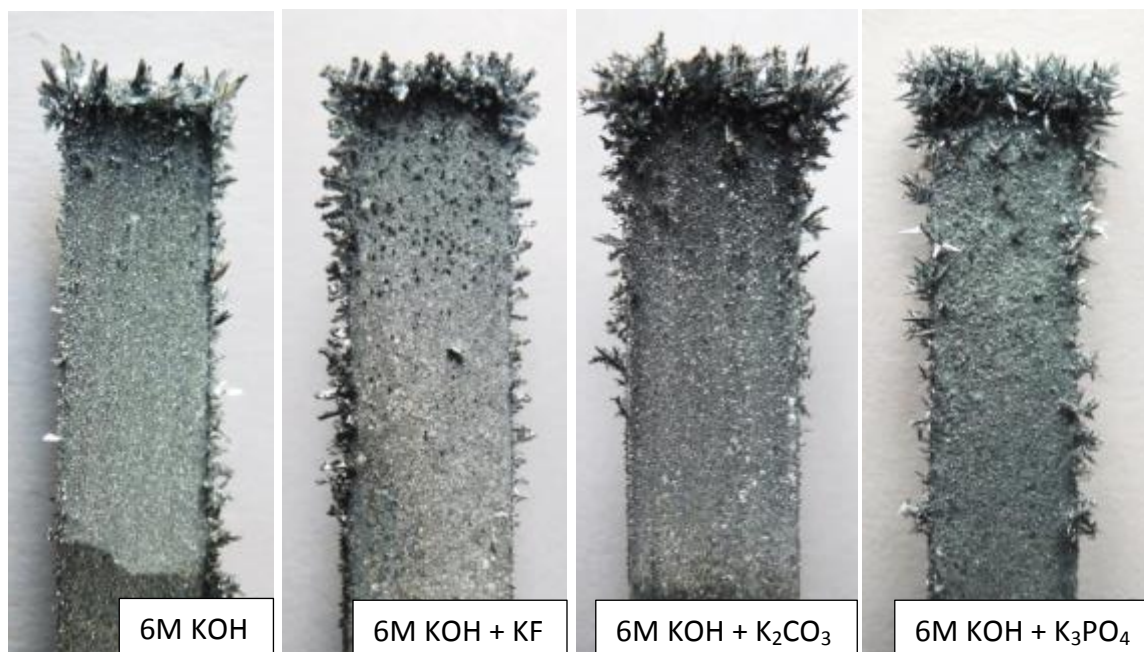
Tvorba dendritů z elektrolytů se sníženou rozpustností ZnO

Vývoj proudu při katodickém přepětí 120 mV pro elektrolyty se sníženou rozpustností ZnO je patrný z Obr. 5.31. 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 přídavek KF a cca 10 mA/cm^2 pro přídávky K_2CO_3 a K_3PO_4 . U čistého KOH a KOH s přídavkem 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 přídávky K_2CO_3 a KF. To naznačuje výrazné změny v aktivním povrchu depositu, které lze připsat tvorbě dendritů. Na Obr. 5.32 jsou patrné výrazné shluky vytvořených dendritů, které se vyskytují především na spodní straně elektrody. Hmotnost vyloučených dendritů byla stanovena jejich vážením po ořtení elektrody polyuretanovou stěrkou. Navážené hmotnosti jsou zapsané v Tab. 5-9. Hmotnost vyloučených dendritů byla podobná v 6 mol/l KOH a s přídavkem 1 mol/l KF. Rozdíl byl pozorovatelný pouze ve tvaru dendritů. Zatímco v 6 mol/l KOH rostly masivní a ostré dendrity, přídavek 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. 5.31 Časový průběh proudu při depozici zinku z 6 mol/l KOH a z elektrolytů snižujících rozpustnost ZnO. Syceno 30 g/l ZnO.



Obr. 5.32 Vliv aditiv snižujících rozpustnost ZnO na morfologie Zn depositu v oblasti dendritického růstu. Deponováno při přepětí 120 mV pod dobu 80 min.

Tab. 5-9 Hmotnost dendritického depositu v elektrolytech se sníženou rozpustností ZnO

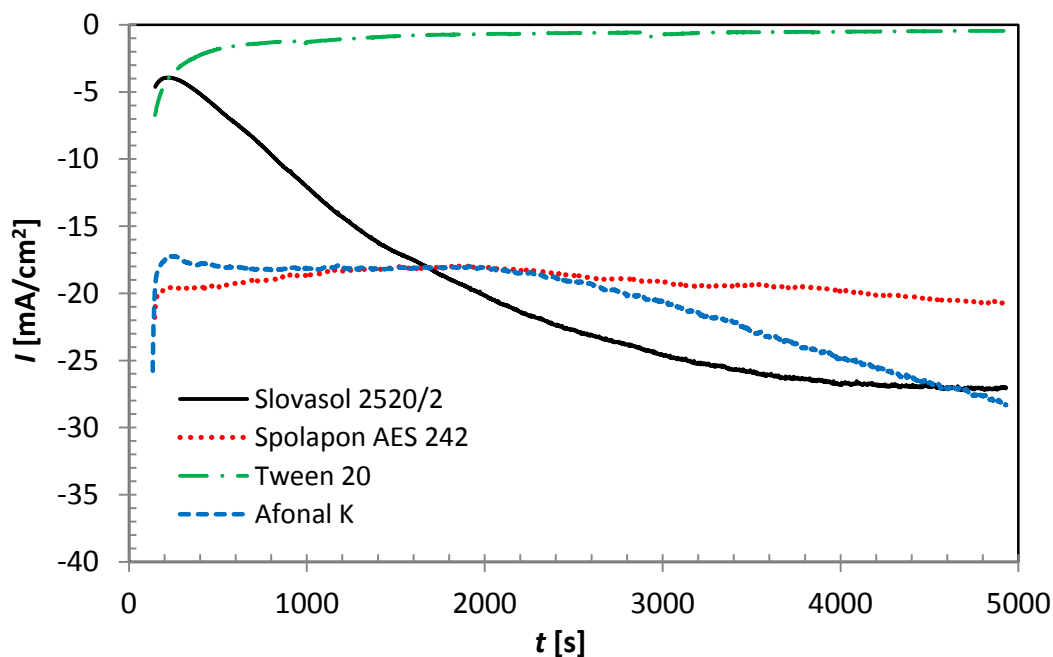
Elektrolyt	6 mol/l KOH	6 mol/l KOH + 1 mol/l KF	6 mol/l KOH + 1 mol/l K ₂ CO ₃	6 mol/l KOH + 1 mol/l K ₃ PO ₄
Hmotnost dendritů [mg]	22,5	23	25,2	17,6

Růst dendritů z elektrolytů s přísady anionaktivních a neionogenních aditiv

Na Obr. 5.33 jsou patrné proudové křivky při depozici z elektrolytů v přítomnosti anionaktivního aditiva Spolapon AES 242 a neionogenních aditiv Slovasol 2520/2, Tween 20 a Alfonalu K. Snímky deponovaných elektrod jsou patrné z Obr. 5.34.

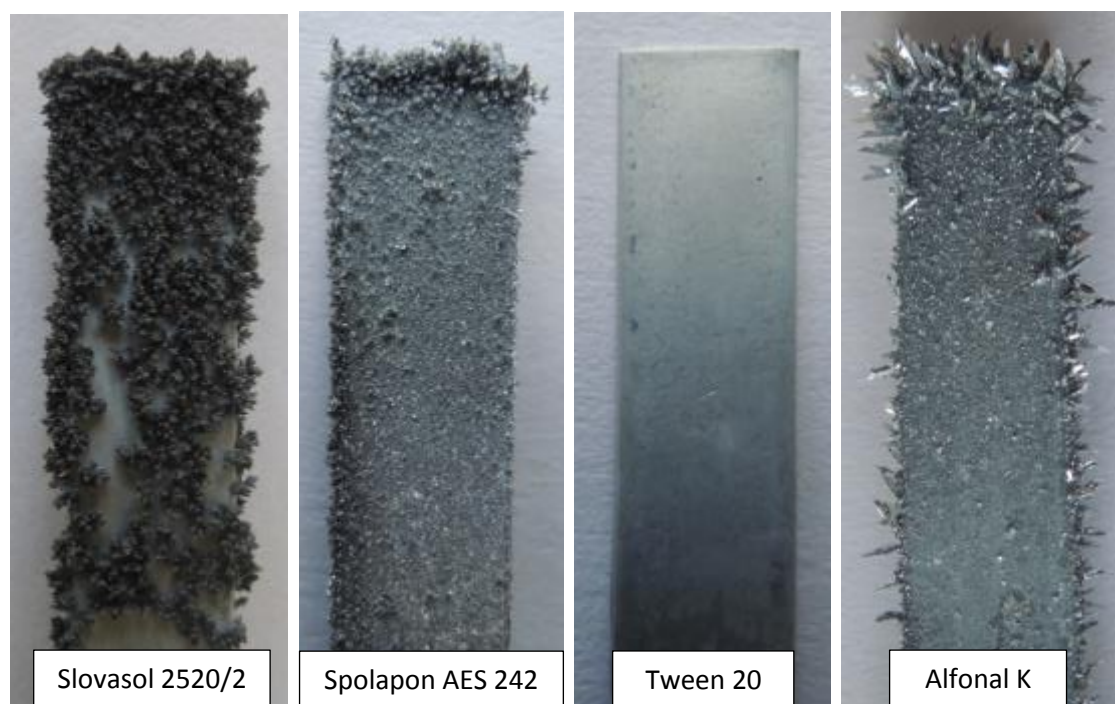
V případě aditiv Spolapon AES 242 a Alfonal K byla po ustálení naměřena proudová hustota 18 mA/cm^2 , která je blízko hodnotě proudu pro čistý 6 mol/l KOH . Zatímco v případě aditiva Spolapon nedocházelo v průběhu depozice k výrazným změnám proudové hustoty, v případě aditiva Alfonal K byl pozorován nárůst proudu v oblasti po 30 minutách depozice. Tento nárůst je opět možné pozorovat v souvislosti s propagací dendritického růstu, jak je patrné z Obr. 5.34. 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 .

Aditivum Slovasol 2520/2 zaznamenalo v průběhu depozice výrazné změny v proudové hustotě. Zatímco v počátku depozice byl depoziční proud na hodnotě 4 mA/cm^2 , v konečné fázi dosáhla proudová hustota hodnoty -27 mA/cm^2 , přičemž tato proudová hustota se držela 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/cm^2 . 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.



Obr. 5.33 Časový průběh proudu při depozici zinku z 6 mol/l KOH doplněného o anionaktivní a neionogenní povrchově aktivní látky v koncentraci 500 ppm.

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 mA/cm². Na povrchu elektrody není okem patrné jakékoli vyloučení Zn povlaku.

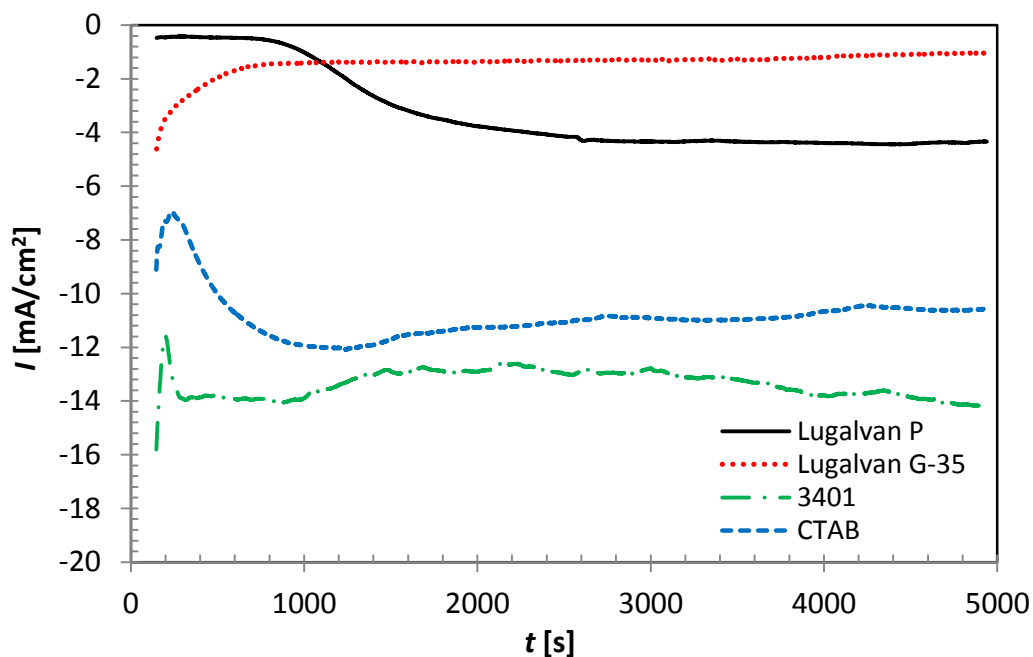


Obr. 5.34 Vliv neionogenních aditiv anionaktivního aditiva Spolapon AES 242 na morfologii Zn depositu v oblasti dendritického růstu. Deponováno z 6 mol/l KOH + 30 g/l ZnO při přepětí 120 mV pod dobu 80 min.

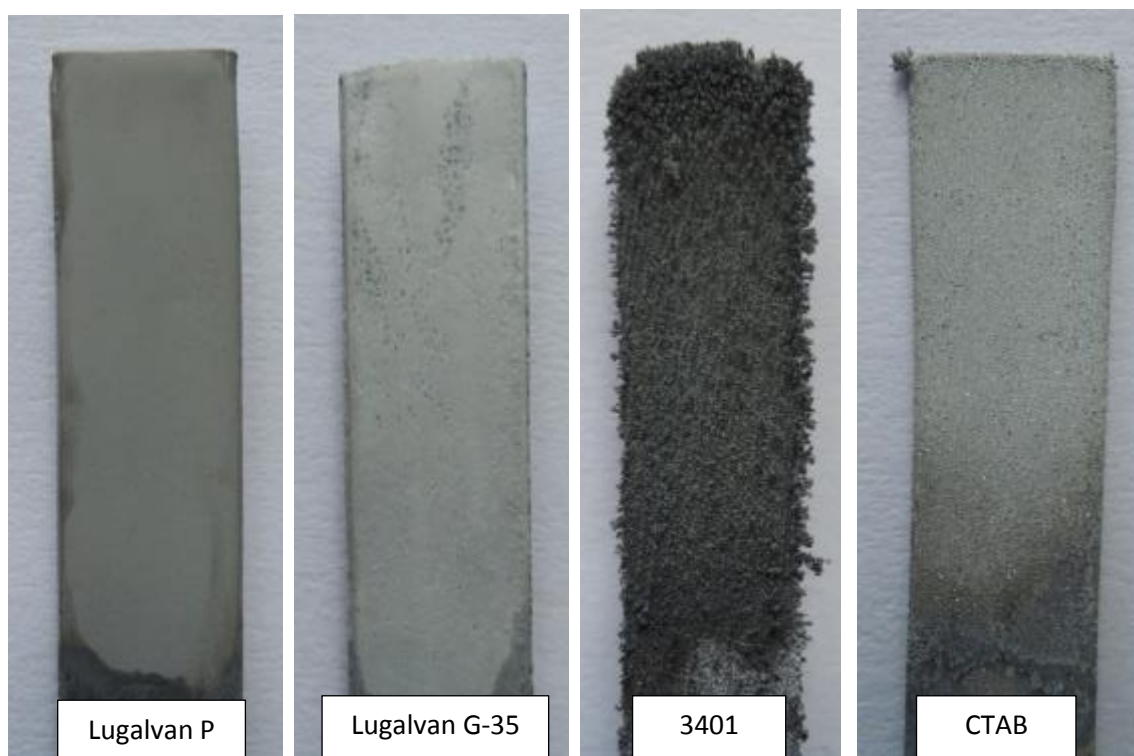
Růst dendritů z elektrolytů s přidávkou aditiv využívaných v galvanickém průmyslu

Průběh potenciálu v případě použití kationaktivního aditiva CTAB a aditiv používaných při galvanickém pokovování je patrný z Obr. 5.35. 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 mA/cm². Při těchto proudových hustotách nebyla patrná tvorba dendritického depositu (viz Obr. 5.36). 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 mA/cm², zatímco Lugalvan G-35 způsobil pokles depozičního proudu na hodnotu 1 mA/cm².



Obr. 5.35 Časový průběh proudu při depozici zinku z 6 mol/l KOH doplněného o 500 ppm kationaktivních aditiv používaných v lázních pro galvanické pokovení.



Obr. 5.36 Vliv kationaktivních aditiv na morfologii Zn depositu v oblasti dendritického růstu. Deponováno z 6 mol/l KOH + 30 g/l ZnO při přepětí 120 mV pod dobu 80 min.

5.3.3 Vliv aditiv na korozi a vývin vodíku

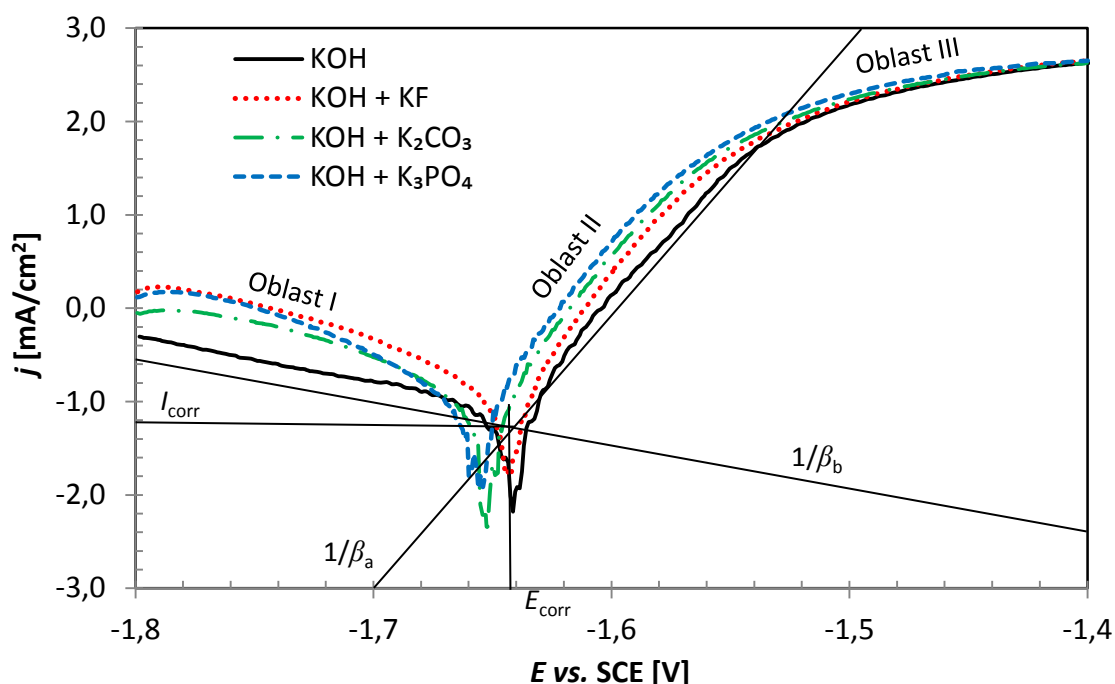
Koroze zinkové elektrody a vývin vodíku přímo určují samovybíjení Ni-Zn článku a z literatury [14] je patrné, že oba procesy jsou výrazně závislé na měřeném prostředí. Z tohoto důvodu bylo provedeno měření potenciodynamických křivek zinkové elektrody v elektrolytech se sníženou rozpustností a s přidavkem aditiv potlačujících dendritický růst. Vzhledem k tomu, že elektrolyt v plně nabitém stavu akumulátoru obsahuje velice malé množství zinečnanových iontů, bylo měření potenciodynamických křivek provedeno v elektrolytech bez přidavku ZnO. To umožnilo mimo jiné posoudit velikost vývinu vodíku v katodické části potenciodynamických křivek.

Měření bylo provedeno v tří-elektrodovém 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. Potenciál byl měřen vůči standardní kalomelové elektrodě s nasyceným KCl (244 mV). Aktivní plocha Zn elektrody byla vymezena epoxidovým lepidlem a smršťovací polyolefinovou bužírkou. Zn elektroda byla před měřením ponořena na 3 s do 0,1 mol/l HCl a následně důkladně opláchnuta ve vodě. Získané křivky byly měřeny lineární cyklickou voltametrií v rozmezí od -1,8 V do -1,4 V vs. SCE. Z důvodu potlačení difúzních jevů, které by při vyšších rychlostech elektrodových reakcí limitovaly reakční kinetiku, byl měřený elektrolyt míchán na magnetické míchače rychlostí $600 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$.

Vliv elektrolytů se sníženou rozpustností

Na Obr. 5.37 jsou zaznamenány potenciodynamické křivky zinkové elektrody měřené v čistém 6 mol/l KOH a elektrolytech s přidavky 1 mol/l KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 . V průběhu měření dochází k postupnému vkládání potenciálu od hodnoty -1,8 V vs. SCE do potenciálu 1,4 V vs. SCE. Na začátku měření (oblast I) je proudová odezva výsledkem reakce vývinu vodíku na zinkové elektrodě. V logaritmických souřadnicích lze lineární část proložit přímkou, jejíž směrnici lze charakterizovat převrácenou hodnotou β_b . S nárůstem potenciálu jednak klesá reakční rychlost vývinu vodíku a jednak se začíná uplatňovat také reakce rozpouštění zinku, která má opačný směr proudové odezvy (proud přechází do kladných hodnot). 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 směrnici reakce rozpouštění zinku, která je charakterizována převrácenou hodnotou směrnice β_a . V oblasti mezi reakcí vývinu vodíku a rozpouštěním 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 (proudové odezvy jednotlivých reakcí, které mají opačný směr, se vyruší). Tuto hodnotu výměnného proudu lze aproximovat pomocí Tafelových směrnic jednotlivých reakcí, které byly odečteny 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 rozpouštěného zinku od elektrody do elektrolytu.



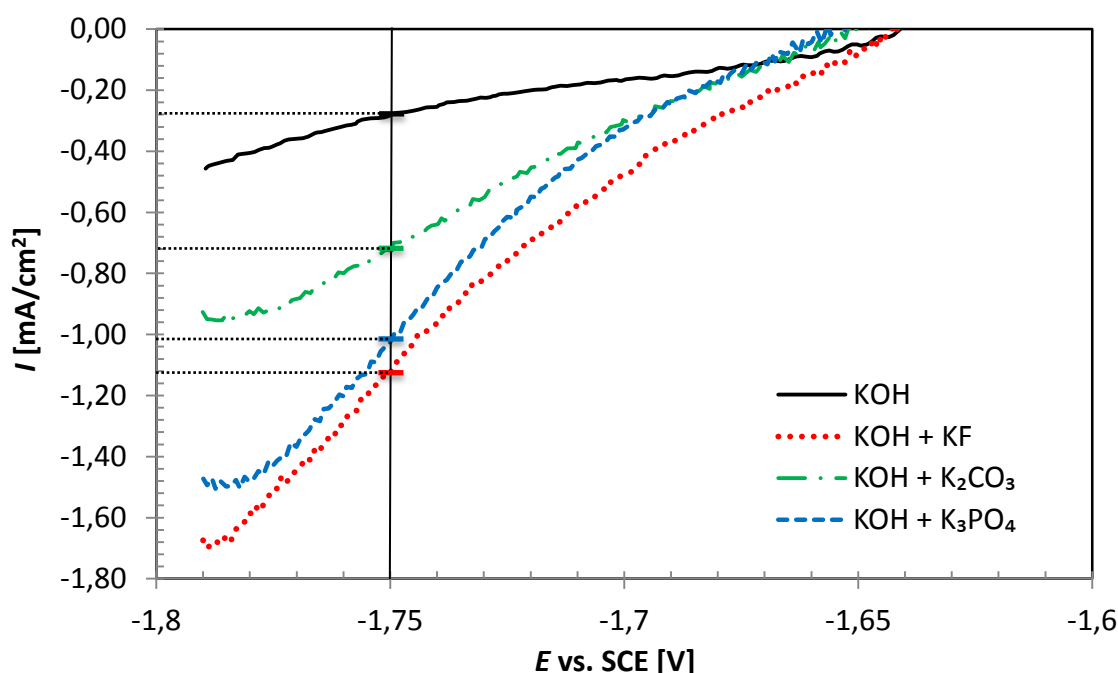
Obr. 5.37 Potenciodynamické křivky Zn elektrody v elektrolytu 6 mol/l KOH a elektrolytech s 1 mol/l přísadky KF, K₂CO₃ a K₃PO₄.

Odečtené 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. 5-10. 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 ± 5 mV/dec, získané měřením na rotační diskové elektrodě [70]. Z hodnot uvedených korozních proudů je patrný výrazný nárůst u všech uvedených aditiv. Nejnižší nárůst korozního proudu byl naměřen u přísadky K₃PO₄, avšak i toto zvýšení je téměř dvojnásobné oproti čistému 6 mol/l KOH. Nejvyšší korozní proud byl naměřen v elektrolytu s přísadkou KF, kde korozní rychlost CR se zvýšila trojnásobně oproti čistému KOH.

Tab. 5-10 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} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	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

Na Obr. 5.38 je patrná katodická část potenciodynamických křivek, ve které dochází k reakci vývinu vodíku. Z grafu je patrné, že všechna měřená aditiva výrazně urychlují proces tvorby vodíku na záporné elektrodě. V grafu je vyznačený průsečík křivek při potenciálu -1,75 V vs. SCE, při kterém je nárůst vývinu vodíku exponenciální a není limitován difúzními procesy. Z odečtených hodnot je patrné, že přídavek KF zvyšuje vývin vodíku cca. 4× ve srovnání s čistým 6 mol/l KOH. Z Tab. 5-10 je patrné, že přídavky 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, K_2CO_3 a K_3PO_4 , bude mít negativní vliv na nárůst plynování článku, především v konečné fázi nabíjení, a dále na snížení celkové proudové účinnosti procesu nabíjení.



Obr. 5.38 Vývin vodíku na Zn elektrodě v 6 mol/l KOH elektrolytu a elektrolytech s 1 mol/l přídavky KF, K_2CO_3 a K_3PO_4 .

Vliv neionogenních a anionaktivních tenzidů

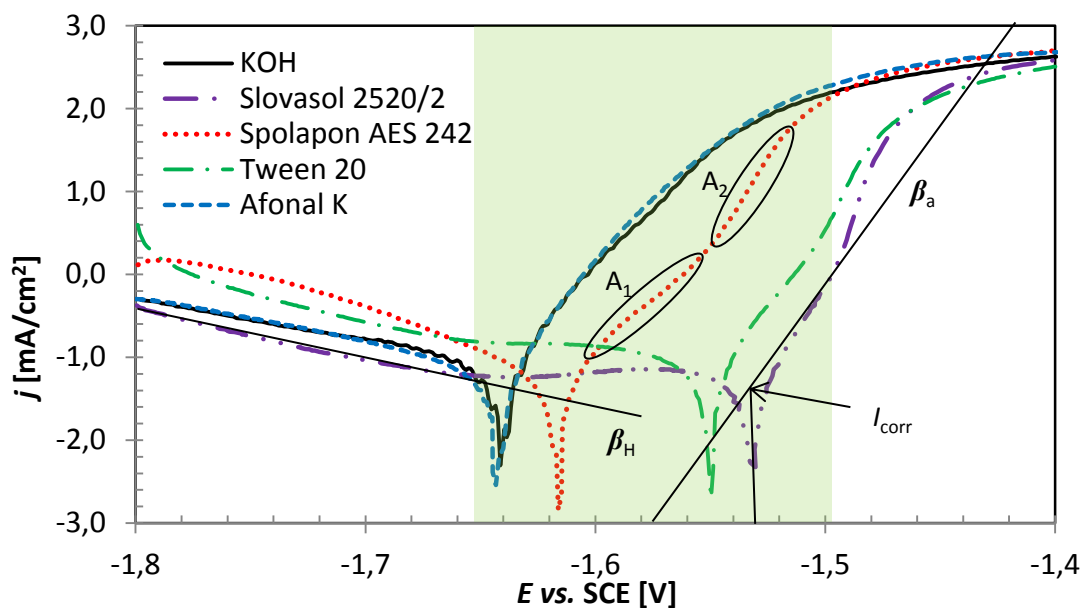
Vliv neionogenních (Tween 20, Slovasol 2520/2 a Alfonal K) a anionaktivního (Spolapon AES 242) tenzidu na potenciodynamické křivky zinkové elektrody je patrný z Obr. 5.39. Z naměřených potenciodynamických křivek je vidět, že aditivum Alfonal K vykazuje průběh shodný s průběhem křivky naměřené v čistém 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 je zřetelná výrazná změna v chování zinkové elektrody v průběhu změny potenciálu.

U anionaktivního tenzidu Spolapon AES 242 je 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 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. V případě tohoto aditiva byly korozní parametry odečteny z průsečíku Tafelovy směrnice pro vývin vodíku a směrnice v oblasti A_1 , která charakterizuje proces rozpouštění Zn za přítomnosti surfaktantu. Odečtené hodnoty korozních parametrů je však nutno chápat pouze informativně, neboť oblast proložení (oblast A_1) se nachází v blízkosti korozního potenciálu, kdy výsledný proud je ještě částečně ovlivněn nezanedbatelnou velikostí reakce vývinu vodíku.

V případě neionogenních aditiv Slovasol 2520/2 a Tween 20 je patrný zlom jak v anodické (obdobně jako u Spolaponu AES 242), ale také v katodické části. Oblast, která je ovlivněna uvedenými povrchově aktivními látkami, je v grafu na Obr. 5.39 vyznačena zeleným podbarvením. Vývin vodíku je vlivem aditiv oddělen od rovnovážného potenciálu o zhruba 100 mV pro Tween a o 120 mV pro Slovasol. V případě uvedených aditiv lze na korozní hodnoty usuzovat již pouze z průsečíku Tafelovy směrnice pro anodickou oblast A_1 s korozním (rovnovážným) potenciálem, který je charakterizovaný průchodem proudu nulovou hodnotou. V tomto případě katodická směrnice β_b je přejmenována na směrnici β_H , která bude charakterizovat pouze vývin vodíku na zinkové elektrodě.

Souhrn odečtených korozních parametrů lze nalézt v Tab. 5-11. Anionaktivní tenzid Spolapon AES 242 zvýšil korozní potenciál o 30 mV na -1,612 V vs. SCE přičemž přibližná 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 kontextu poklesu 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.

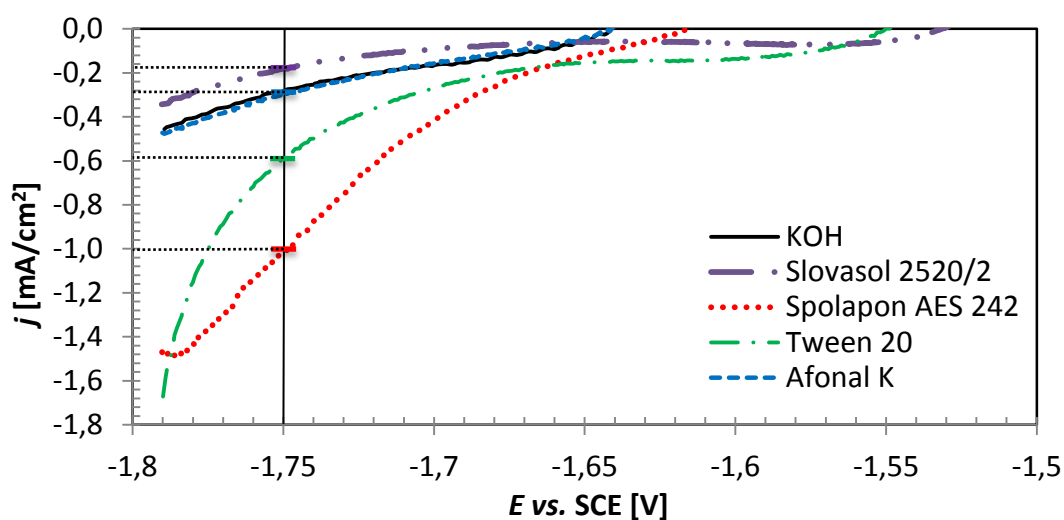
Z hlediska reakce vývinu vodíku, Alfonal K nevykázal téměř žádný vliv, zatímco aditiva Spolapon AES 242 a Tween 20 jej významně akcelerovala. To je zřejmé jak z Obr. 5.40, který obsahuje opět srovnání při potenciálu -1,75 V, tak z odečtených parametrů β_b . Neionogenní tenzid Slovasol 2520/2 částečně inhiboval vývin vodíku, avšak parametr β_b se mírně snížil ve srovnání s čistým 6 mol/l KOH, což naznačuje mírné snížení aktivační energie.



Obr. 5.39 Potenciodynamické křivky Zn elektrody v 6 mol/l KOH elektrolytu s přidavky neionogenních a aniontových tenzidů v koncentraci 500 ppm.

Tab. 5-11 Korozní parametry zinkové elektrody v elektrolytech na bázi 6 mol/l KOH s přidavky 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



Obr. 5.40 Vývin vodíku na Zn elektrodě v 6 mol/l KOH elektrolytu a s přidavky neionogenních a aniontových detergentů v koncentraci 500 ppm.

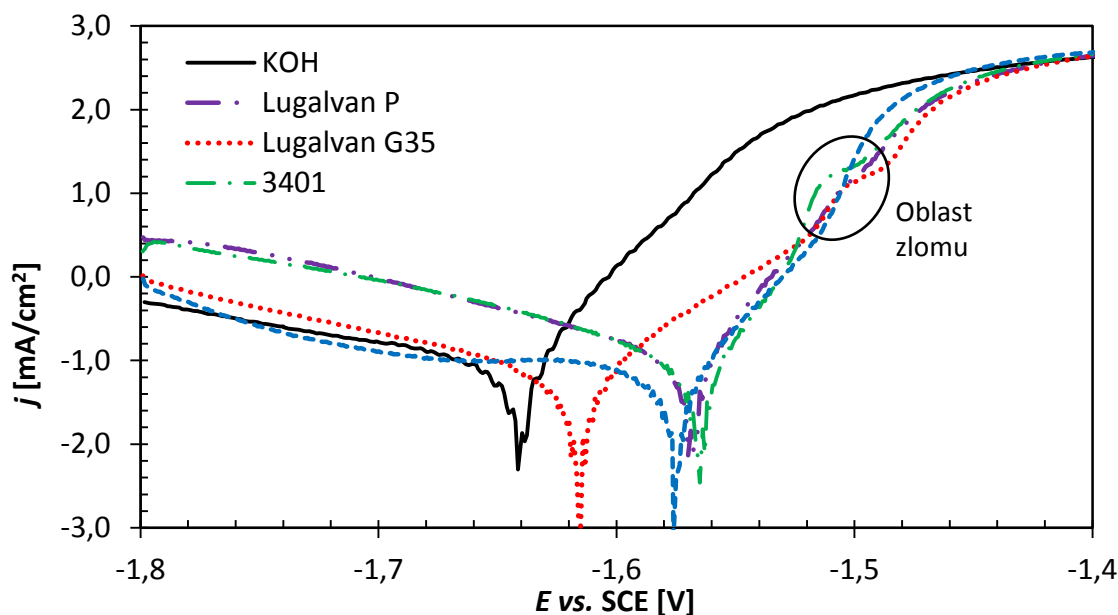
Vliv aditiv pro galvanické pokovování

Vliv aditiv Lugalvan P, Lugalvan G-35, 3401 a kationaktivního aditiva CTAB na potenciodynamické křivky v 6 mol/l KOH bez přídavku ZnO je patrný z Obr. 5.41 a vliv na vývin vodíku, při katodické polarizaci elektrody, je patrný z Obr. 5.42.

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 zlomu (vyznačeno v Obr. 5.41 jako oblast zlomu) pozorován přídavný 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 může dojít k částečné inhibici procesu rozpouštění. Po ustálení rovnováhy a vyrovnání 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. 5-12, 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).

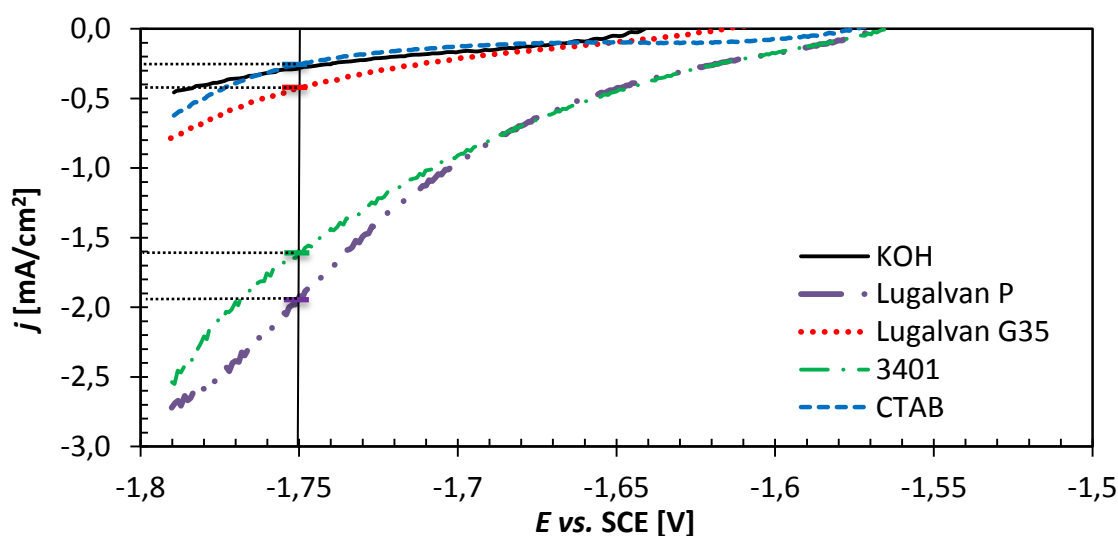
Vývin vodíku je ve srovnání s 6 mol/l KOH částečně inhibován pouze aditivem CTAB, kde byl vývin nižší v rozmezí potenciálu od -1,66 V do -1,76 V. Při vyšším katodickém přepětí byl vývin vodíku v přítomnosti aditiva CTAB urychlen pravděpodobně procesem zrychlené desorpce plynného vodíku z povrchu elektrody.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



Obr. 5.41 Potenciodynamické křivky Zn elektrody v 6 mol/l KOH elektrolytu s přidavky aditiv pro galvanické pokovovací lázně v koncentraci 500 ppm.

Tab. 5-12 Korozní parametry zinkové elektrody v elektrolytech na bázi 6 mol/l KOH s přidavkem kationaktivního aditiva CTAB a aditiv využívaných v galvanickém průmyslu v koncentraci 500 ppm.

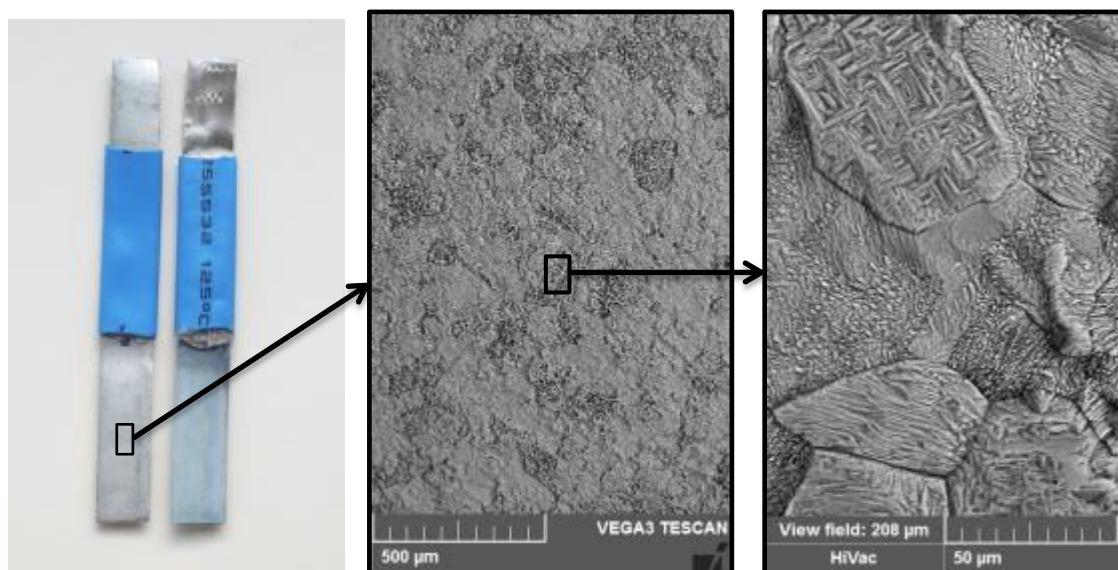
Elektrolyt	Aditivum	β_a [mV]	β_H [mV]	E_{corr} vs. SCE [V]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	CR [mm/rok]
6 mol/l KOH	Lugalvan P	32	146	-1,567	110,1	0,30
	Lugalvan G-35	59,1	164	-1,615	65,8	0,17
	3401	32,8	162	-1,564	92,4	0,24
	CTAB	32,2	175	-1,574	42,6	0,10



Obr. 5.42 Vývin vodíku na Zn elektrodě v 6 mol/l KOH elektrolytu s přidavky aditiv pro galvanické pokovovací lázně v koncentraci 500 ppm.

5.3.4 Vliv pulsní depozice na potlačení mechového depozitu

Depozice byla provedena na cínové pracovní elektrodě o ploše 2 cm^2 . Aktivní plocha elektrody byla vymezena pomocí silikonového tmelu a smršťovací bužírky. Před měřením byla elektroda ponořena do roztoku $0,1 \text{ mol/l HCl} + 0,1 \text{ mol/l H}_2\text{O}_2$ na dobu 10 s, což způsobilo naleptání cínového podkladu a vznik reprodukovatelně hrubého povrchu, viz Obr. 5.43. Z obrázku je patrná různá krystalografická orientace jednotlivých zrn cínu, jejichž velikost a orientace jsou dány především metalurgickou historií cínového plechu.



Obr. 5.43 Cínová pracovní elektroda s detailem morfologie povrchu připravená pro studium pulsní depozice Zn struktur. Elektroda je po leptání $0,1 \text{ mol/l HCl} + 0,1 \text{ mol/l H}_2\text{O}_2$ po dobu 60 s.

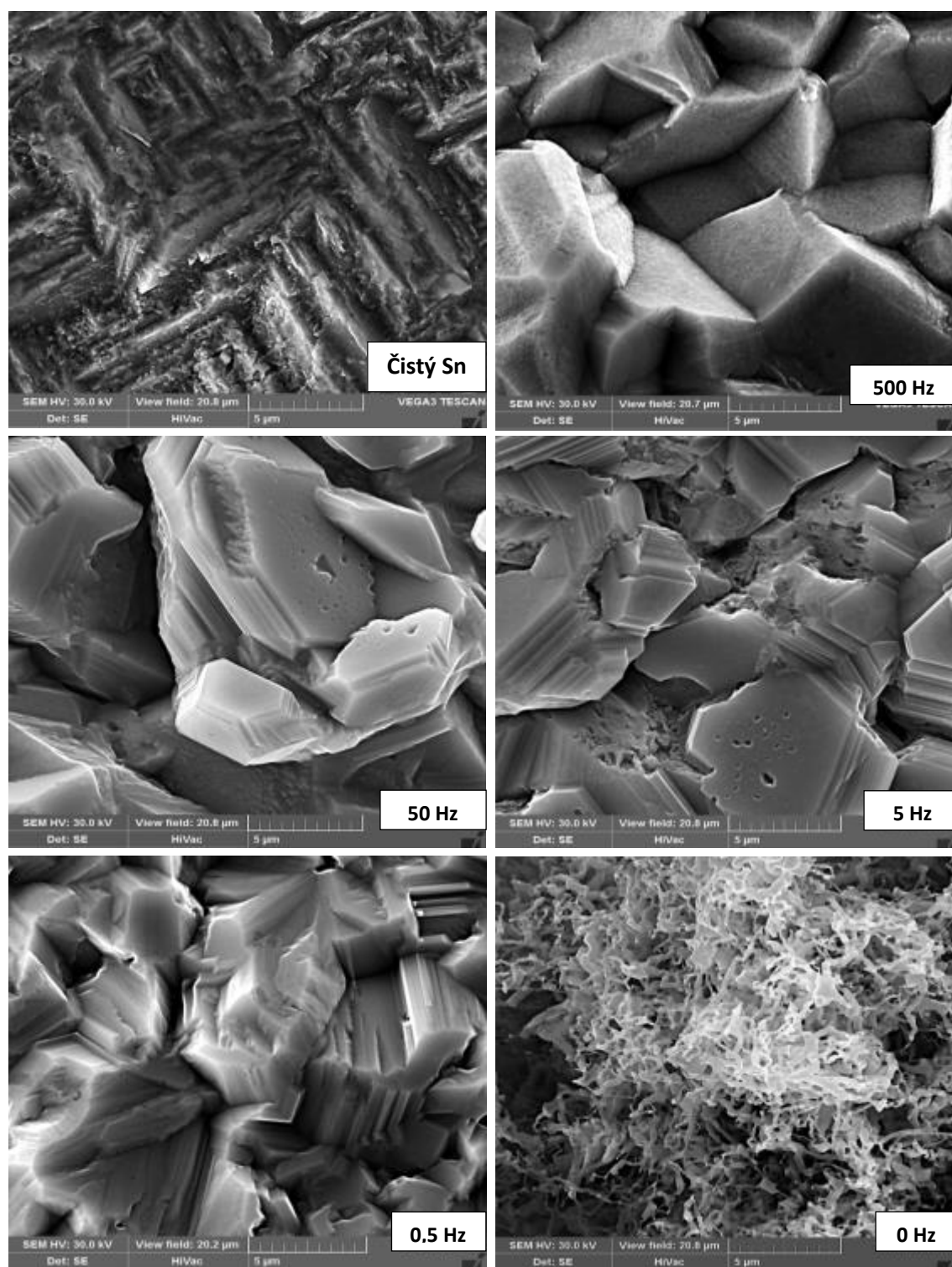
Depozice vrstev z 6 mol/l KOH sat. ZnO byla provedena při nižší proudové hustotě 10 mA/cm^2 . Frekvence pulsů f jednotlivých depozic byla 0 Hz (DC mód), 0,5 Hz, 5 Hz, 50 Hz a 500 Hz. Střída pulsů (poměr doby pulsu t_{ON} k periodě T) byla 0,5, resp. $t_{\text{ON}} = t_{\text{OFF}}$. Celková doba depozice byla 1 h, což při ploše 2 cm^2 a výše uvedené proudové hustotě odpovídá teoretické vybíjecí kapacitě Zn elektrody 20 mAh. Dosažení uvedené hodnoty vybíjecí kapacity by odpovídalo 100% účinnosti při depozici a nulovému koroznímu proudu mezi nabitím/depozicí a vybitím elektrody.

Na Obr. 5.44 jsou patrné morfologie povrchů vzniklých při různých depozičních frekvencích. Při stejnosměrné depozici je pozorován vznik vysoce porézních mechových shluků, které nevykazují jakoukoli makroskopickou uspořádanost krystalografických rovin a které vzhledem k nerovnoměrnému růstu představují riziko prorostení skrz separátor a zkratu baterie. Při přechodu do pulsní depozice s periodou 2 s došlo k dvojnásobnému zvýšení depozičního proudu doprovázeného nárůstem depozičního potenciálu. Výsledkem je růst těsně uspořádaných vrstevnatých krystalitů o velikosti $\sim 5 \text{ μm}$. S dalším nárůstem depoziční frekvence na 5 Hz a 50 Hz dochází

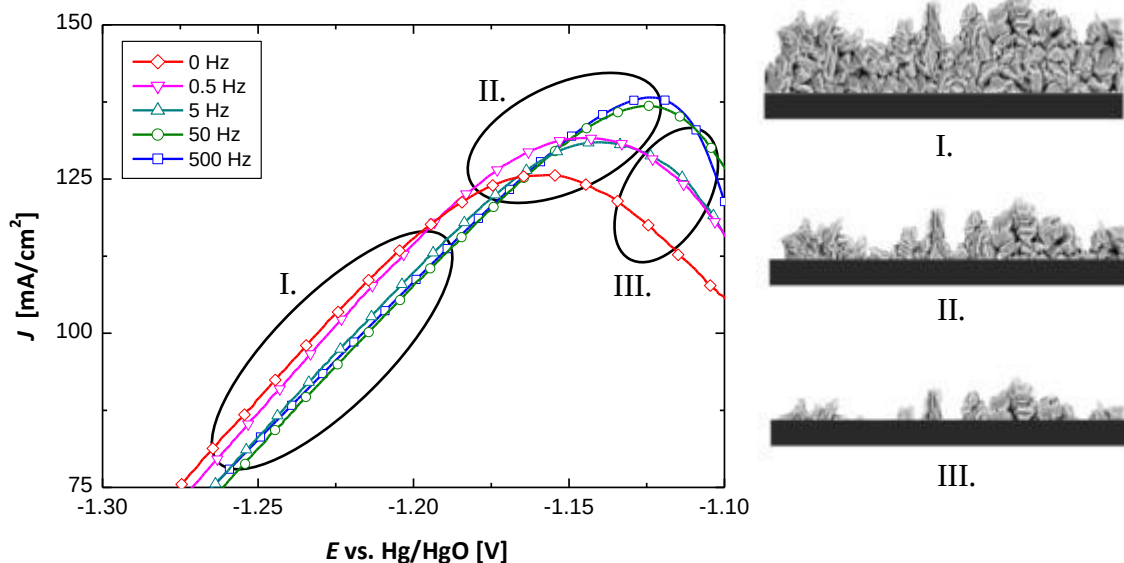
jednak k zvětšování průměru krystalů a také lze pozorovat jejich natáčení vzhledem k povrchu elektrody. Při depoziční frekvenci 5 i 50 Hz je na jednotlivých krystalech možné pozorovat, že na přechodech mezi jednotlivými krystalografickými rovinami jsou patrné žlábký. Tento úkaz je možné vysvětlit skutečností, že atomy, které mají být deponovány do těchto vrcholových míst, potřebují pro svoje zabudování vyšší hodnotu energie než atomy, které jsou deponovány na jednotlivé krystalografické roviny. Při depoziční frekvenci 500 Hz, je patrný vznik pyramidálně orientovaných, těsně uspořádaných krystalů, které již na přechodech mezi jednotlivými krystalografickými rovinami postrádají výše zmíněné žlábký. To je způsobeno tím, že při takto vysoké frekvenci, je již převážná část elektro-deponovaných atomů vylučována při vyšším potenciálu (s dostatečnou nukleační energií, která je zapotřebí pro vylučování zinku ve všech krystalografických směrech), tak aby se tvořily kompletní krystaly a nedocházelo k upřednostňované krystalizaci např. na fasetách jednotlivých krystalů.

Elektrochemické chování deponovaných vrstev při vybíjení bylo zkoumáno pomocí lineární anodické polarizace elektrod. Na Obr. 5.45 je zaznamenán detail vybíjecích křivek, které byly měřeny rychlostí 1 mV/s v potenciálovém okně od rovnovážného potenciálu E_{OCV} do -1,1 V vs. Hg/HgO. 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 ostrůvků 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. Zn vrstva deponovaná s frekvencí 5 Hz dosahuje v oblasti I. nižší proudové hodnoty než předchozí dvě elektrody, ale hodnota I_{max} a E_p je srovnatelná s elektrodou 0,5 Hz. 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, čímž poukazují na velice dobrou a homogenně deponovanou vrstvu, která se vybíjí po celé ploše stejnou rychlostí.



Obr. 5.44 Změny morfologie zinkové vrstvy ve vztahu k různým frekvencím pulsní depozice v 6 mol/l KOH roztoku saturovaném ZnO.



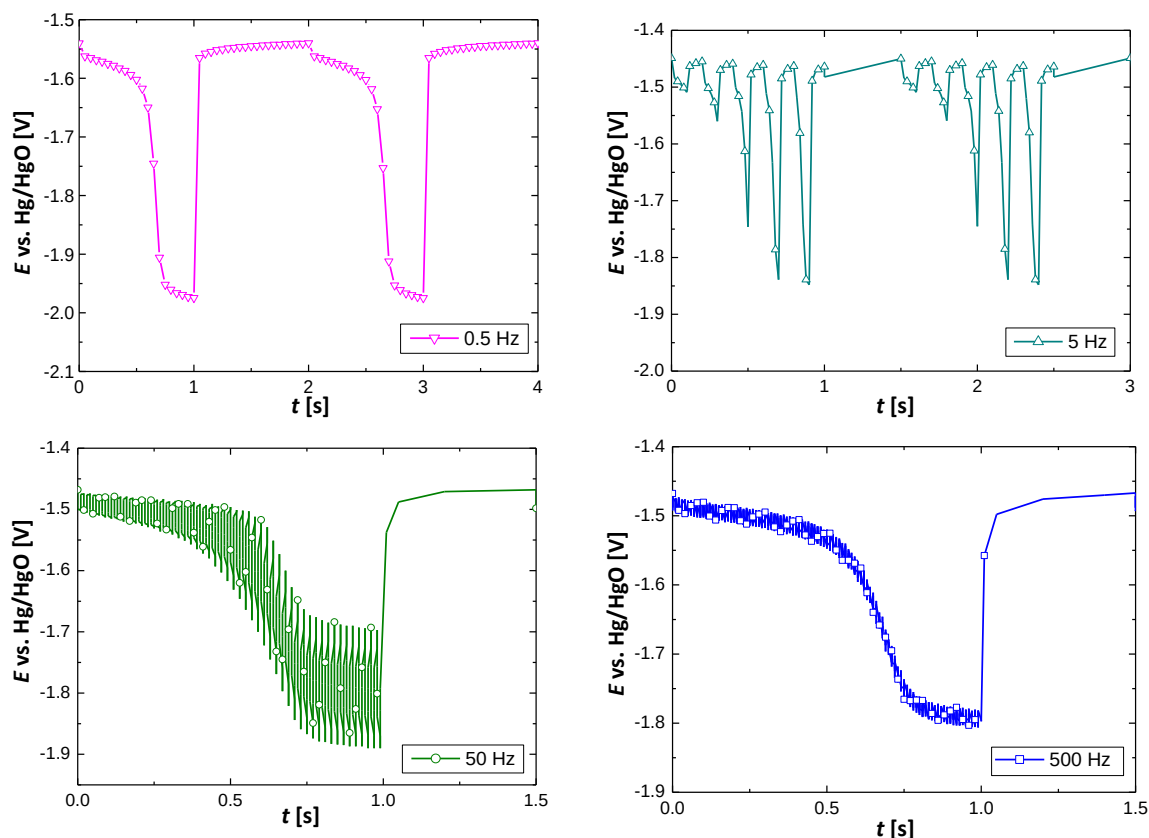
Obr. 5.45 Detail vybíjecích křivek elektrod deponovaných v 6 mol/l KOH sat. ZnO měřených lineární anodickou polarizací (vpravo) a odpovídající znázornění povrchu elektrody ve vyznačených oblastech I, II a III (vlevo).

5.3.5 Vliv pulsní depozice na potlačení dendritického růstu

Vliv pulsní depozice na propagaci 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. Z Obr. 5.47 je patrné, že při takto vysokém depozičním potenciálu dochází k růstu tlustých dendritů, které tvoří převážnou část depositu a jejichž přítomnost je v sekundárních člancích Ni-Zn neakceptovatelná.

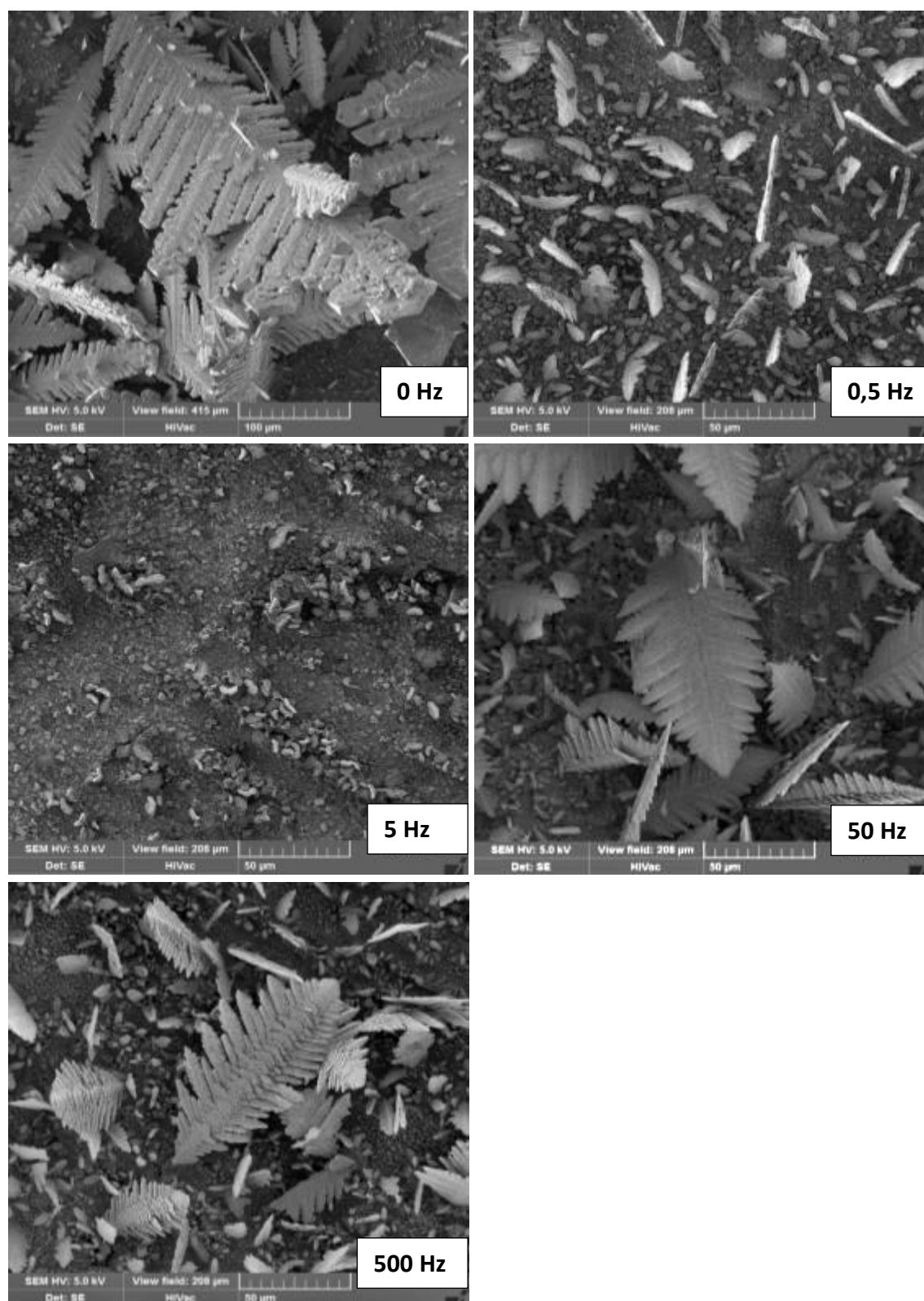
Depozice při frekvenci 0,5 Hz byla prováděna s dvojnásobnou hodnotou proudové hustoty pulsu (4 mA/cm²) pro zachování konstantního poměru náboje Q za čas t jako v případě stejnosměrné depozice. Průběh potenciálu při proudovém pulsu je patrný z Obr. 5.46. Při této depozici potenciál vzrůstal až k hodnotě 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. Na Obr. 5.48 je vidět detail depositu v prostoru mezi dendrity. Vrstva v těsné blízkosti elektrody je složena z cca. 5 μ m velkých částic, které jsou navzájem propojené.



Obr. 5.46 Časová závislost potenciálu pro jednotlivé depoziční režimy z elektrolytu 6 mol/l KOH + 1,8 mol/l KF + 1,8 mol/l K₂CO₃ saturováno ZnO.

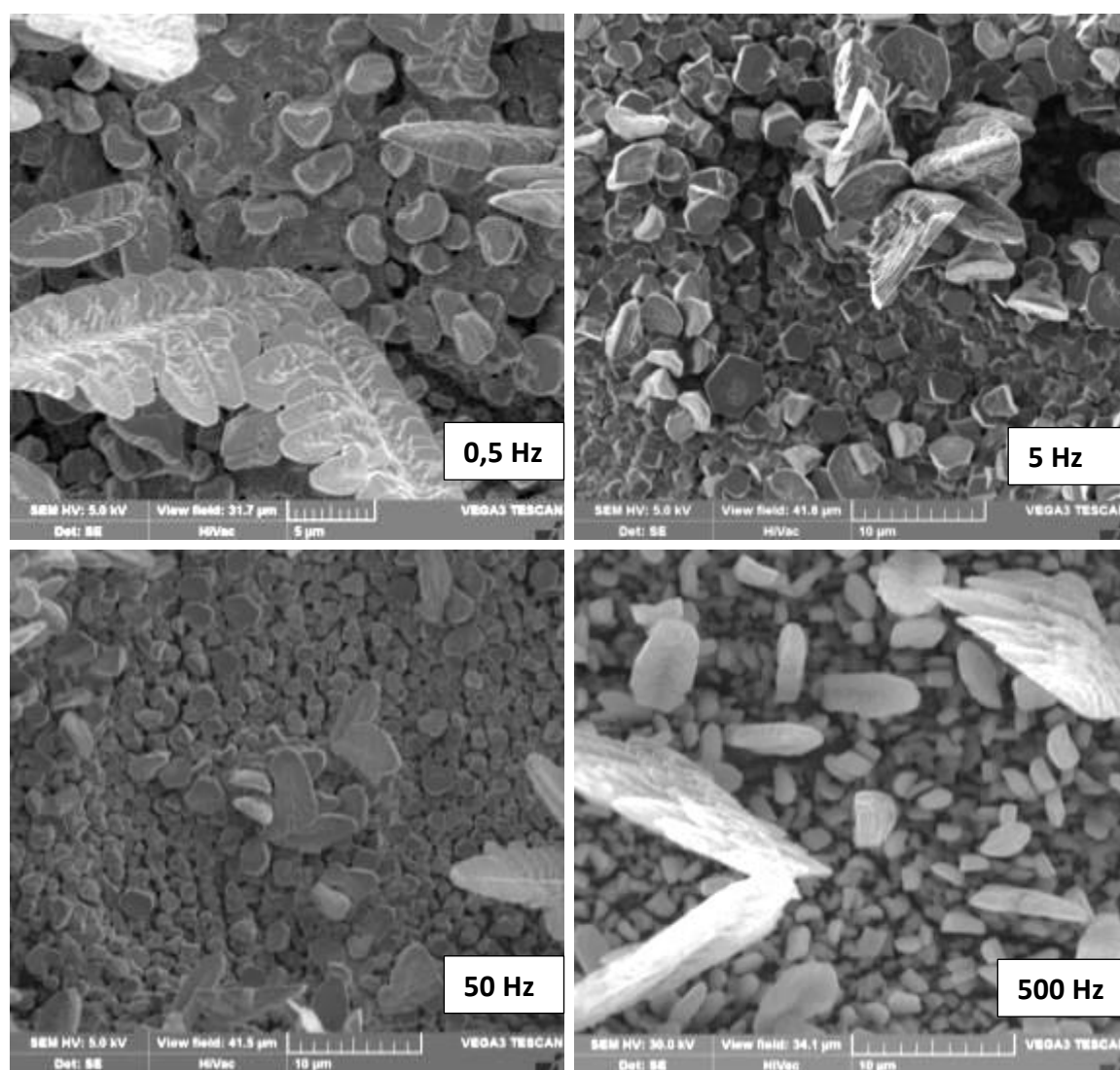
Následující depozice s frekvencí 5 Hz, byla upravena tak, že proudová hustota během pulsů byla navýšena na 6 mA/cm² a po 1 s pulsní depozice bylo zařazena 0,5 s stání. Průměrná proudová hustota byla opět zachována na hodnotě 2 mA/cm². Potenciálová odezva elektrody při depozici 5 Hz je patrná z Obr. 5.46. V průběhu pěti po sobě jdoucích pulsech dochází k postupnému nárůstu depozičního potenciálu až k hodnotě -1,9 V vs Hg/HgO. Následná doba stání po dobu 0,5 s opět způsobí vyrovnaní koncentrace zinečtanů v difúzní vrstvě v okolí elektrody. Ze snímků na Obr. 5.47 je zřejmé, že deposice v uvedeném režimu téměř zcela potlačila růst dendritů při zachování konstantní hodnoty průměrné proudové hustoty. Mikroskopické snímky deponované vrstvy na Obr. 5.48 ukazují, že 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. Potenciálové odezvy jsou patrné z Obr. 5.46. Při vzrůstu frekvence již mezi jednotlivými pulsy nedocházelo k dostatečné obnově reaktantů v difúzní vrstvě jako v případě depozice při 5 Hz depozici. Kompletní výměnu reaktantů zajistila až následující perioda 0,5 s, během které se potenciál ustálil na rovnovážné hodnotě.



Obr. 5.47 Změny morfologie zinkové vrstvy ve vztahu k různým frekvencím pulsní depozice v roztoku 6 mol/l KOH + 1,8 mol/l KF + 1,8 mol/l K_2CO_3 saturovaném ZnO.

Z makroskopických snímků povrchů elektrody při 50 Hz a 500 Hz depozici (viz Obr. 5.47) je zřetelný opětovný nárůst dendritů pro obě uvedené frekvence. Mírně snížený výskyt dendritů byl zaznamenán v případě depozice s frekvencí 500 Hz. Významné změny však byly pozorovány z mikroskopických snímků na Obr. 5.48. 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. 5.48 Změny morfologie zinkové vrstvy ve vztahu k různým frekvencím pulsní depozice v roztoku 6 mol/l KOH + 1,8 mol/l KF + 1,8 mol/l K_2CO_3 saturovaném ZnO.

6 Závěr

Závěrečné zhodnocení je provedeno přímo s ohledem na vytyčené cíle disertační práce, které byly deklarovány v kapitole 3.

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

Při studiu vlivu přísadků 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 zinečnanových 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 zinečnanovými 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

Pro studium byla vybrána následující povrchově aktivní aditiva - anionaktivní tenzid Spolapon 2520/2, neionogenní tenzidy Slovasol AES 242, Tween 20 a Alfonal K, kationaktivní CTAB a komerční přísady používané při galvanickém pokovování Lugalvan P, Lugalvan G-35, 340. Z hlediska tvorby mechového depositu v oblasti nízkých proudových hustot, všechna měřená aditiva, mimo Alfonal K, vykazovala 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).

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. 6-1. Z tabulky je patrné, že v případě použití elektrolytů s přídavky 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. 6-1 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_2CO_3	✓	X	X	2,0	2,6
1 mol/l K_3PO_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: Príznivý Bez významného vlivu Mírně negativní Negativní

¹ Srovnávací hodnota pro 6 mol/l KOH

- 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.

7 Bibliografie

- [1] S. Karásek, Vliv zinečnatanových iontů na kladnou hmotu Ni-Zn akumulátorů, Brno, 2013, p. 93 l..
- [2] P. Poizot a F. Dolhem, „Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices,“ *Energy*, sv. 4, č. 6, s. 2003-, 2011.
- [3] Powerstream Technology, „PowerStream Battery Chemistry FAQ,“ 2013. [Online]. Dostupné z: <http://www.powerstream.com/BatteryFAQ.html>. [2014 01-20].
- [4] superLIB, „Smart battery control system for electric vehicles: Dual-cell Battery Concept,“ 2012. [Online]. Dostupné z: <http://www.superlib.eu/index.php?spid=en&site=preview&id=020000>. [2014-01-20].
- [5] T. A. Edison, „Reversible galvanic battery“. US Patent 684204 A, 1901.
- [6] T. Michaelowski, „Russion Patent“. Patent 5100, 28 Duben 1901.
- [7] „Edison storage battery rail car: Successful in canterbury District,“ *Edison storage battery rail car: Successful in canterbury District*, sv. 2, č. 10, s. 10-11, 1928.
- [8] J. McBreen, „Nickel/zinc batteries,“ *Journal of Power Sources*, sv. 51, č. 1-2, s. 37-44, 1994.
- [9] J. Jindra, „Sealed nickel—zinc cells,“ *Journal of Power Sources*, sv. 37, č. 3, s. 297-313, 1992.
- [10] J. Jindra, „Progress in sealed Ni-Zn cells, 1991–1995,“ *Journal of Power Sources*, sv. 66, č. 1-2, s. 15-25, 1997.
- [11] J. Jindra, „Sealed Ni–Zn cells, 1996–1998,“ *Journal of Power Sources*, sv. 88, č. 2, s. 202-205, 2000.
- [12] T. C. Adler, F. McLarnon a E. Cairns, „Low-Zinc-Solubility Electrolytes for Use in Zinc/Nickel Oxide Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 140, č. 2, s. 289-294, 1993.
- [13] Y. Zheng, J. Wang, H. Chen, J. Zhang a C. Cao, „Effects of barium on the performance of secondary alkaline zinc electrode,“ *Materials Chemistry and Physics*, sv. 84, č. 1, s. 99-106, 2004.
- [14] R. D. Armstrong a M. F. Bell, „The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution,“ *Electrochemistry*, p. 1, 1974.

- [15] B. Beverskog a I. Puigdomenech, „Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 °C,“ *Corrosion Science*, sv. 39, č. 1, s. 107-114, 1997.
- [16] S. Thomas, I. Cole, M. Sridhar a N. Birbilis, „Revisiting zinc passivation in alkaline solutions,“ *Electrochimica Acta*, sv. 97, s. 192-201, 2013.
- [17] M. Mokaddem, P. Volovitch a K. Ogle, „The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel,“ *Electrochimica Acta*, sv. 55, č. 27, s. 7867-7875, 2010.
- [18] Q. C. Horn a Y. Shao-Horn, „Morphology and Spatial Distribution of ZnO Formed in Discharged Alkaline Zn/MnO₂ AA Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 150, č. 5, s. A652-, 2003.
- [19] L. Baugh a A. Higginson, „Passivation of zinc in concentrated alkaline solution—I. Characteristics of active dissolution prior to passivation,“ *Electrochimica Acta*, sv. 30, č. 9, s. 1163-1172, 1985.
- [20] R. E. F. Einerhand, Zinc Electrode Shape Change, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1989.
- [21] R. Y. Wang, D. W. Kirk a G. X. Zhang, „Effects of Deposition Conditions on the Morphology of Zinc Deposits from Alkaline Zincate Solutions,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 153, č. 5, s. C357-, 2006.
- [22] R. Y. Wang, D. W. Kirk a G. X. Zhang, „Characterization and Growth Mechanism of Filamentous Zinc Electrodeposits,“ *ECS Transactions*, sv. 2007, č. 16, s. 19-27, 2007.
- [23] J. W. Diggle, A. R. Despic a J. O. Bockris, „The Mechanism of the Dendritic Electrocrystallization of Zinc,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 116, č. 11, s. 1503-, 1969.
- [24] F. Mansfeld a S. Gilman, „The Effect of Lead Ions on the Dissolution and Deposition Characteristics of a Zinc Single Crystal in 6N KOH,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 117, č. 5, s. 588-, 1970.
- [25] J. W. Diggle a A. Damjanovic, „The Electrocrystallization of Zinc Dendrites in High-Purity, and Inhibitor Doped, Alkaline Zincate Solutions,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 117, č. 1, s. 65-, 1970.
- [26] F. Mansfeld a S. Gilman, „The Effect of Tin and Tetraethylammonium Ions on the Characteristics of Zinc Deposition on a Zinc Single Crystal in Aqueous KOH,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 117, č. 9, s. 1154-, 1970.
- [27] A. Gomes a M. da Silva Pereira, „Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants,“ *Electrochimica Acta*, sv. 51, č. 7, s. 1342-1350, 2006.

- [28] H. Chang a C. Lim, „Zinc deposition during charging nickel/zinc batteries,“ *Journal of Power Sources*, sv. 66, č. 1-2, s. 115-119, 1997.
- [29] M. Li, S. Luo, Y. Qian, W. Zhang, L. Jiang a J. Shen, „Effect of Additives on Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc from Acidic Sulfate Solutions,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 154, č. 11, s. 567-571, 2007.
- [30] L. Chang, „Diffusion layer model for pulse reverse plating,“ *Journal of Alloys and Compounds*, sv. 466, č. 1-2, s. 19-22, 2008.
- [31] M. Chandrasekar a M. Pushpavanam, „Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications,“ *Electrochimica Acta*, sv. 53, č. 8, s. 3313-3322, 2008.
- [32] R. E. F. Einerhand, W. H. M. Visscher a E. Barendrecht, „Hydrogen production during zinc deposition from alkaline zincate solutions,“ *Journal of Applied Electrochemistry*, sv. 18, č. 6, s. 799-806, 1988.
- [33] V. Ravindran a V. Muralidharan, „Cathodic processes on zinc in alkaline zincate solutions,“ *Journal of Power Sources*, sv. 55, č. 2, s. 237-241, 1995.
- [34] V. Nartey, L. Binder a K. Kordesch, „Identification of organic corrosion inhibitors suitable for use in rechargeable alkaline zinc batteries,“ *Journal of Power Sources*, sv. 52, č. 2, s. 217-222, 1994.
- [35] M. G. Chu, „Substrate Effects on Zinc Deposition from Zincate Solutions,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 128, č. 11, s. 2281-, 1981.
- [36] J. McBreen, „Zinc Electrode Shape Change in Secondary Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 119, č. 12, s. 1620-1628, 1972.
- [37] R. E. F. Einerhand, „Zinc Electrode Shape Change,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 138, č. 1, s. 7-17, 1991.
- [38] E. G. Gagnon, „Pasted-Rolled Zinc Electrodes Containing Calcium Hydroxide for Use in Zn/NiOOH Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 134, č. 9, s. 2091-2096, 1987.
- [39] J. Yu, H. Yang, X. Ai a X. Zhu, „A study of calcium zincate as negative electrode materials for secondary batteries,“ *Journal of Power Sources*, sv. 103, č. 1, s. 93-97, 2001.
- [40] S. Wang, Z. Yang a L. Zeng, „Study of calcium zincate synthesized by solid-phase synthesis method without strong alkali,“ *Materials Chemistry and Physics*, sv. 112, č. 2, s. 603-606, 2008.
- [41] E. Cairns, „SECONDARY BATTERIES – NICKEL SYSTEMS | Nickel–Zinc,“ *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, s. 528-533, 2009.

- [42] E. Ahlberg, U. Palmqvist, N. Simic a R. Sjövall, „Capacity loss in Ni–Cd pocket plate batteries. The origin of the second voltage plateau,“ *Journal of Power Sources*, sv. 85, č. 2, s. 245-253, 2000.
- [43] A. Van der Ven, D. Morgan, Y. S. Meng a G. Ceder, „Phase Stability of Nickel Hydroxides and Oxyhydroxides,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 153, č. 2, s. A210-A215, 2006.
- [44] A. Delahaye-Vidal, „Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode,“ *Solid State Ionics*, sv. 84, č. 3-4, s. 239-248, 1996.
- [45] D. Singh, „Characteristics and Effects of γ -NiOOH on Cell Performance and a Method to Quantify It in Nickel Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 145, č. 1, s. 116-120, 1998.
- [46] C. Liu a Y. Li, „Synthesis and characterization of amorphous α -nickel hydroxide,“ *Journal of Alloys and Compounds*, sv. 478, č. 1-2, s. 415-418, 2009.
- [47] J. Yao, Y. Li, Y. Li, Y. Zhu a H. Wang, „Enhanced cycling performance of Al-substituted α -nickel hydroxide by coating with β -nickel hydroxide,“ *Journal of Power Sources*, sv. 224, s. 236-240, 2013.
- [48] 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, s. 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]..
- [49] S. Deabate, F. Fourgeot a F. Henn, „Electrochemical behaviour of the β (II)-Ni(OH)₂/ β (III)-NiOOH redox couple upon potentiodynamic cycling conditions,“ *Electrochimica Acta*, sv. 51, č. 25, s. 5430-5437, 2006.
- [50] A. Sierczynska, K. Lota a G. Lota, „Effects of addition of different carbon materials on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrode,“ *Journal of Power Sources*, sv. 195, č. 22, s. 7511-7516, 2010-11.
- [51] M. Ortiz, E. Castro a S. Real, „Effect of cobalt electroless deposition on nickel hydroxide electrodes,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, s. -, 2014.
- [52] T. Ramesh a P. V. Kamath, „The effect of cobalt on the electrochemical performance of β -nickel hydroxide electrodes,“ *Electrochimica Acta*, sv. 53, č. 28, s. 8324-8331, 2008.
- [53] M. Ortiz, E. Castro a S. y Real, „The cobalt content effect on the electrochemical behavior of nickel hydroxide electrodes,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, sv. 37, č. 13, s. 10365-10370, 2012.

- [54] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, Y. Chabre, B. Beaudoin a J.-M. Tarascon, „The Outcome of Cobalt in the Nickel–Cobalt Oxyhydroxide Electrodes of Alkaline Batteries,“ *Journal of Solid State Chemistry*, sv. 162, č. 2, s. 270-281, 2001.
- [55] C. Shaoan, Y. Anbao, L. Hong, Z. Jianqing a C. Chunan, „Effects of barium and cobalt on electrochemical performance of nickel hydroxide with chemically co-precipitated zinc,“ *Journal of Power Sources*, sv. 76, č. 2, s. 215-217, 1998.
- [56] M. E. Uñates, „Influence of Zinc Hydroxide Addition on the Electrochemical Behavior of Precipitated Thin Hydrous Nickel Hydroxide on Platinum Substrate,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 135, č. 1, s. 25-, 1988.
- [57] C. Tessier, L. Demourgues, C. Faure, M. Basterreix, G. Nabias a C. Delmas, „Structural and textural evolution of zinc-substituted nickel hydroxide electrode materials upon ageing in KOH and upon redox cycling,“ *Solid State Ionics*, sv. 133, č. 1-2, s. 11-23.
- [58] M. Wu, C. Huang, Y. Wang a C. Wan, „Effects of surface modification of nickel hydroxide powder on the electrode performance of nickel/metal hydride batteries,“ *Electrochimica Acta*, sv. 44, č. 23, s. 4007-4016, 1999.
- [59] Y.-G. Yoon a S.-I. Pyun, „Hydrogen transport through nickel hydroxide film: current transient analysis,“ *Electrochimica Acta*, sv. 42, č. 16, s. 2465-2474, 1997.
- [60] I. Krejci a P. Vanýsek, „Effect of zinc and iron ions on the electrochemistry of nickel oxide electrode: slow cyclic voltammetry,“ *Journal of Power Sources*, sv. 47, č. 1-2, s. 79-88, 1994.
- [61] J. Cheng, Y.-H. Wen, G.-P. Cao a Y.-S. Yang, „Influence of zinc ions in electrolytes on the stability of nickel oxide electrodes for single flow zinc–nickel batteries,“ *Journal of Power Sources*, sv. 196, č. 3, s. 1589-1592, 2011.
- [62] K. K. Kanazawa a J. G. Gordon, „Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid,“ *Analytical Chemistry*, sv. 57, č. 8, s. 1770-1771, 1985.
- [63] Stanford Research Systems, *Operation and Service Manual: QCM200, QCM25*, revision 2.4 editor, USA, 2011.
- [64] R. F. Thornton, „Properties of Alternate Electrolytes for Secondary Zinc Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 127, č. 7, s. 1448-, 1980.
- [65] 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.
- [66] S. I. Cordoba-Torresi, „Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 138, č. 6, 1991.

- [67] S. I. Cordoba-Torresi, „Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 138, č. 6, 1991.
- [68] C. Tessier, C. Faure, L. Guerlou-Demourgues, C. Denage, G. Nabias a C. Delmas, „Electrochemical Study of Zinc-Substituted Nickel Hydroxide,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 149, č. 9, s. A1136-, 2002.
- [69] R. Y. Wang, D. W. Kirk a G. X. Zhang, „Effects of Deposition Conditions on the Morphology of Zinc Deposits from Alkaline Zincate Solutions,“ *Journal of The Electrochemical Society*, sv. 153, č. 5, s. C357-, 2006.
- [70] R. D. Armstrong a M. F. Bell, „The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution,“ *Electrochemistry*, p. 1, 1974.
- [71] G. Sauerbrey, „Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung,“ *Zeitschrift für Physik*, sv. 155, č. 2, s. 206-222, 1959.
- [72] J. Yu, H. Yang, X. Ai a X. Zhu, „A study of calcium zincate as negative electrode materials for secondary batteries,“ *Journal of Power Sources*, sv. 103, č. 1, s. 93-97, 2001.

8 Seznam použitých zkratk 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 maticí (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.