

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 789

ISSN 1213-4198

thesis
IS

Ing. Tomáš Máca

**Modifikace hydroxidu nikelnatého
pro zlepšení jeho elektrochemických
vlastností v alkalickém akumulátoru**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

Ing. Tomáš Máca

**MODIFIKACE HYDROXIDU NIKELNATÉHO PRO ZLEPŠENÍ
JEHO ELEKTROCHEMICKÝCH
VLASTNOSTÍ V ALKALICKÉM AKUMULÁTORU**

MODIFICATIONS OF NICKEL HYDROXIDE IN ORDER
TO IMPROVEMENT OF ITS PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL
BEHAVIOR IN ALKALINE ACCUMULATORS

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Mikroelektronika a technologie
Školitel: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
Oponenti: prof. RNDr. Petr Vanýsek, CSc.
doc. RNDr. Marie Studničková, CSc.
Datum obhajoby: 11. srpna 2015

Klíčová slova:

Alkalický akumulátor, Aktivní katodový materiál, Hydroxid nikelnatý, Krystalografické modifikace, Transformace fází

Keywords:

Alkaline accumulator, Cathodic active material, Nickel hydroxide, Crystallographic modifications, Transformations of phases

Místo uložení práce:

Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně

© Tomáš Máca, 2015

ISBN 978-80-214-5251-0

ISSN 1213-4198

OBSAH

1	ÚVOD	5
2	DOSAVADNÍ VÝVOJ	6
3	CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE	8
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	9
4.1	Použité syntézy alfa hydroxidu nikelnatého	9
4.1.1	Diskuse výsledků	9
4.2	Měření vybíjecí kapacity galvanostatickou technikou	10
4.2.1	Diskuse naměřených výsledků	11
4.3	Galvanostatické testy průběhu nabíjení	12
4.3.1	Diskuse naměřených výsledků	13
4.4	Studie reverzibility redox reakcí pomocí cyklické voltametrie a mikrovah	14
4.4.1	Diskuse naměřených výsledků	15
4.5	Strukturní analýzy pomocí rentgenové difrakční spektroskopie	16
4.5.1	Diskuse naměřených výsledků	16
5	ZÁVĚR	19

1 ÚVOD

Předložená dizertační práce se zabývá zlepšením parametrů alkalických akumulátorů s kladnou niklhydroxidovou elektrodou, a to intenzifikací vlastností hydroxidu nikelnatého, jenž je elektrochemicky aktivním materiálem této elektrody.

Akumulátory a galvanické články se všeobecně řadí mezi elektrochemické zdroje proudu. Tyto využívají přeměnu chemické energie v nich obsažené na elektrickou. Základní dělení je na články primární a sekundární. U primárních článků nelze po spotřebování aktivních materiálů účastnících se elektrochemických reakcí na elektrodách převést reakční produkty vnějším elektrickým proudem zpět na aktivní reaktanty. Nejrozšířenější primární články jsou zinko-burelové či zinko-uhlíkové, tedy se zinkovou obětovanou anodou a salmiakem jako elektrolytem. Na rozdíl od primárních článků lze vybitím spotřebované reaktanty u sekundárních článků znovu převést vnějším elektrickým proudem na aktivní formu. Dodaná elektrická energie se v článku akumuluje v podobě chemické energie. Elektrochemické pochody na elektrodách tak mají charakter vratných reakcí, přičemž elektrický proud uvnitř článku je přenášen ionty dostatečně vodivého elektrolytu. Jedná se tedy o články nabíjitelné, kdy jedno nabití a jedno vybití se označuje jako cyklus. Akumulátory jsou tak schopny poskytovat po dobu své životnosti řádově stovky až tisíce cyklů. V určitých případech však lze krátkodobě cyklovat i některé primární články. Takový článek pak v omezeném rozsahu do několika desítek cyklů slouží jako akumulátor.

Typově můžeme elektrochemické zdroje proudu dále rozlišovat podle uplatnění konkrétních druhů galvanických článků a elektrolytu, s nímž pracují, na celou škálu jednotlivých systémů. Komerčně nejvýznamnější jsou kyselé olověné, alkalické a Li-ion akumulátory.

Nejznámější tradiční alkalické akumulátory s kladnou niklhydroxidovou elektrodou, která je předmětem této práce, představují nikl-železný (Edisonův), nikl-kadmiový (Jungnerův) a nikl-metalhydridový.

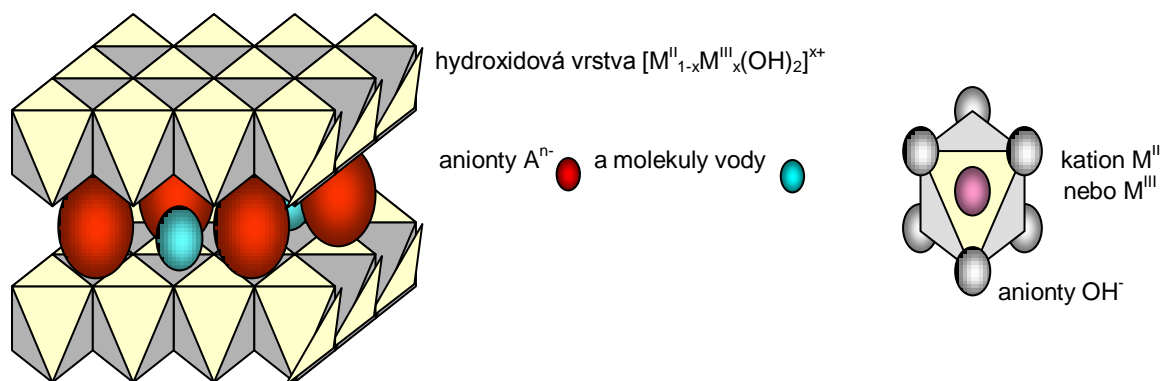
Nikl-kadmiové akumulátory jsou pak svým konstrukčním zhotovením řešeny buď jako otevřené (nehermetické), kdy je elektrolyt v přímém kontaktu s ovzduším, anebo uzavřené (hermetické, plynotěsné), které zahrnují tzv. vnitřní kyslíkový cyklus se zpětným vázáním (rekombinací) kyslíku. Kyslík se vyvíjí ke konci nabíjení a při přebíjení akumulátoru na kladné niklhydroxidové elektrodě.

2 DOSAVADNÍ VÝVOJ

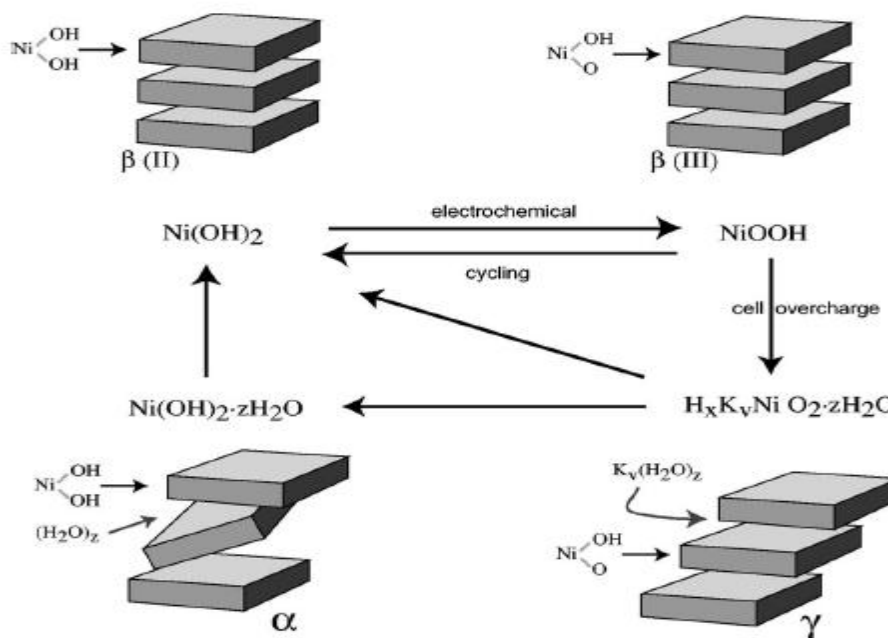
Hydroxid nikelnatý je používán jako aktivní složka kladných elektrod alkalických akumulátorů typu Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-MH a Ni-Zn. Hydroxid nikelnatý tvoří vrstevnatou strukturu brucitového typu s hexagonálním uspořádáním krystalové mřížky a vyskytuje se ve dvou základních krystalografických formách. Dosud je jako aktivní materiál kladné niklhydroxidové elektrody komerčně využíván výhradně beta hydroxid. Beta forma je svou chemickou podstatou čistý jednoduchý Ni(OH)_2 s pravidelně uspořádanou hexagonální strukturou brucitového typu s bazálním mřížkovým parametrem $c = 4,6 \text{ \AA}$ a měrnou hmotností $3,85 \text{ g.cm}^{-3}$. Struktura čistého, dokonale krystalovaného $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ však brání jeho elektrochemické aktivitě. Proto by mřížka měla vždy vykazovat jistou poruchovost. V silně defektních, nedokonale vyvinutých krystalech bude podstatně usnadněna difúze vodíkových protonů při cyklicky prováděném procesu nabíjení a vybíjení. Nabitému stavu elektrody s beta formou odpovídá oxohydroxid niklitý NiO.OH . Přebíjením přecházejí beta systémy „ $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ “ až na oxidické sloučeniny s jistou účastí čtyřmocného niklu označované jako gama fáze, jejichž přítomnost je ale velmi krátkodobá, jelikož jde o silně nestabilní, snadno se rozpadající sloučeniny (za vývinu kyslíku). To ve vybíjecích křivkách způsobuje strmé úvodní propady napětí se zanedbatelným příspěvkem odevzdaného náboje k celkové vybíjecí kapacitě. Fázová přeměna je spojena s expanzí mřížkového parametru „ c “, což vyvolává silné mechanické pnutí až nevratnou destrukci krystalové mřížky při pravidelném přebíjení. Vnějšími projevy tohoto chování jsou nárůst tloušťky elektrody, pokles kapacity a zkrácená životnost.

V případě alfa formy hydroxidu nikelnatého se již jedná o poněkud složitější sloučeninu interkalátového typu s proměnlivým stupněm hydratace viz obrázek 2.1. Struktura je odvozena opět z vrstevnaté struktury brucitu se stejným hexagonálním uspořádáním mřížky jako má beta forma avšak s mřížkovým parametrem $c = 8-9 \text{ \AA}$. Chemické složení lze vyjádřit sumárním vzorcem $\text{Ni}_{1-x}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde obecně M^{III} značí trojmocný kovový kation a A^{n-} n -mocný anion [1]. Alfa hydroxid nikelnatý se vyznačuje vyšší kapacitou ve vztahu k obsahu niklu i vyšším vybíjecím potenciálem než běžně vyráběný beta hydroxid. Umožňuje totiž využívat (i když jen částečně) přechodu niklu na čtvrté mocenství a získat tak ze stejného obsahu niklu vyšší kapacitu, teoreticky až dvojnásobnou. Elektrochemická aktivita alfa hydroxidu tedy značně překonává beta hydroxid nikelnatý. Nespornou předností alfa hydroxidu je, že materiál navíc může být elektrochemicky cyklován

bez postřehnutelných objemových změn, takže se vyznačuje vysokou odolností struktury při přebíjení. Tato vlastnost je důsledkem velmi blízkých mřížkových konstant alfa a gama fáze, jež spolu vytvářejí odpovídající redox pár. Avšak alfa modifikace podléhá v silně alkalickém prostředí elektrolytu transformaci na méně aktivní beta fázi, jak znázorňuje Bodeho schéma [2] na obrázku 2.1, a dosud nebyl nalezen osvědčený způsob její stabilizace, který by umožnil její komerční využití.



Obrázek 2.1: Vrstevnatá struktura sloučenin hydrotalcitového typu [9].



Obrázek 2.2: Bodeho schéma fázových přeměn cyklovaného hydroxidu nikelnatého [3].

3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cílem dizertační práce je zdokonalit stávající výkonnostní parametry dosahované v komerčně vyráběných alkalických akumulátorech s beta formou hydroxidu nikelnatého jako aktivním katodovým materiálem limitované nanejvýš jednoelektronovou výměnou, které v praxi u nejlepších produktů na bázi beta hydroxidu činí těsně kolem 90 % teoretické vybíjecí kapacity $C_T = 290 \text{ mAh/g Ni(OH)}_2$.

Prověřit možnosti zefektivnění elektrochemického chování aktivního materiálu kladné elektrody na bázi hydroxidu nikelnatého dosažením úspory obsahu přítomného niklu prostřednictvím více než jednoelektronové výměny (k teoreticky možné výměně až 2 elektronů) a modifikace jeho mikrostruktury a povrchových vlastností.

Úkolem bylo preparovat vhodným způsobem takový progresivní materiál a provést jeho elektrochemické testy, následně objasnit příčiny vedoucí k fázovým přeměnám a z nich plynoucím poklesům výkonnosti a návazně nalézt k uvedeným nežádoucím jevům vhodné protipatření a stabilizovat strukturu během elektrochemického cyklování, nejlépe na úrovni alespoň 1000 a více cyklů jako u klasické beta modifikace.

Okruhy řešení:

- Stabilní energeticky bohatší forma (např. alfa modifikace - snížená spotřeba niklu, zvýšení náboje nad poměr 1 elektron na 1 atom niklu)
- Dokonalejší využití obsažené energie a zlepšení nábojové bilance (akceptovatelnost náboje, posun plynování, potlačení izolačních jevů v zrnech)
- Zajištění optimální textury zrn (vhodná distribuce velikosti částic a pórů, morfologie povrchu)
- Zvýšení odolnosti vůči objemovým změnám při přebíjení beta modifikace hydroxidu nikelnatého inhibicí či posunem tvorby gama fáze
- Rozšíření know-how a prohloubení poznatků v oblasti kobaltace

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vývoj alfa modifikace hydroxidu nikelnatého v této práci lze tematicky rozdělit do následujících okruhů: oblast preparační, kdy bylo nutno nalézt správné reakční podmínky k jeho vzniku s využitím vhodných identifikačních metod, po jejím úspěšném zvládnutí pak studium chování produktů jednotně vykazujících v různé míře trvalé výkonnostní poklesy při elektrochemických testech, na což navazovala fáze objasnění příčin postupné ztráty stability a z těchto zjištění vyplývající snaha o nalezení účinného protipatření k těmto nežádoucím jevům.

4.1 POUŽITÉ SYNTÉZY ALFA HYDROXIDU NIKELNATÉHO

V celkovém souhrnu odzkoušených postupů přípravy lze v principu vymežit následující přehled možných způsobů syntéz vedoucích prokazatelně na alfa formu hydroxidu nikelnatého.

a) *Srážení Al-dopovaného α -hydroxidu v přítomnosti amoniakálního pufru*
Syntéza je vedena přes komplex Ni^{2+} iontů se čpavkem v prostředí amoniakálního pufru o pH 9,5 až 10,5. Použitý postup principiálně vychází z publikace [4]

b) *Syntéza v prostředí hydrolyzující močoviny*

Intenzivně míchaná směs roztoků Ni^{2+} soli a močoviny je udržována na teplotě 90 °C, kdy po určité době dochází ke vzniku slabé opalescence (okamžik nukleace) přecházející ve spontánní vylučování sraženiny alfa hydroxidu při relativně nízkém pH 9 až 10 generovaném hydrolyzou močoviny [5], [6], [7] a [8].

c) *Syntéza hydrotalcitových struktur LDHs*

Srážení s přídavkem stabilizujícího třímocného kovového kationtu Me^{3+} . Syntéza probíhá za intenzivního míchání při teplotě 30 °C v naředěných podmínkách s regulací přívodu reaktant přesnými dávkovacími čerpadly/mikropumpami tak, aby v reakční směsi byla s vysokou přesností udržována hodnota $\text{pH} = 10,00 \pm 0,01$. Dávkování alkálií je řízeno signálem sondy nepřetržitě monitorující pH suspenze [9].

4.1.1 Diskuse výsledků

Existence alfa fáze byla ve vzorcích potvrzena strukturní analýzou pomocí rentgenové difrakční spektroskopie a dále ji pak jasně demonstrovaly výše posazené vybíjecí potenciály (přibližně o 50 až 100 mV) oproti klasické beta formě. Ze všech

prověřovaných postupů přípravy alfa modifikace se nejlépe osvědčil tzv. *hydrotalcitový (LDHs) způsob* [9], a to jak po stránce fázové čistoty produktů a jejich snadné zpracovatelnosti tak především kvůli nejvyšší poskytované úvodní kapacitě. Proto byl ve všech dalších syntézách už používán výhradně tento způsob. Experimenty byly provedeny v mnoha obměnách po stránce nastavených parametrů procesu (různých verzí dopingů, vzájemných poměrů tj. koncentrací a dávkování, reakčních teplot aj.) s cílem optimalizace elektrochemických vlastností získaného produktu, jak bude dále pojednáno.

4.2 MĚŘENÍ VYBÍJECÍ KAPACITY GALVANOSTATICOU TECHNIKOU

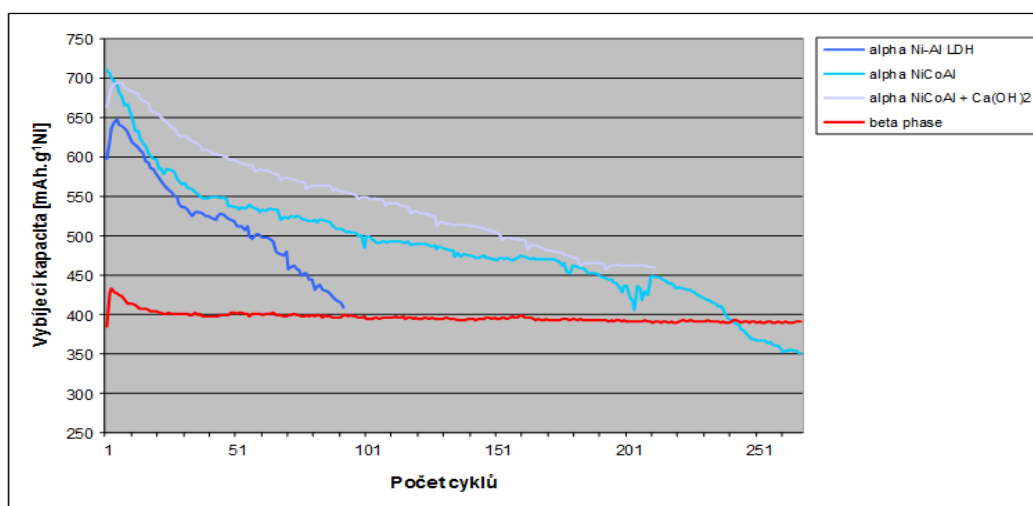
Jak bylo uvedeno výše, je krystalová struktura alfa hydroxidu nikelnatého velmi podobná struktuře sloučenin typu hydrotalcitu. Stabilitu alfa hydroxidu nikelnatého lze zvýšit zabudováním třímocných kationtů do hydroxidových vrstev. Jako nejvhodnější třímocné kationty pro doping byly v souladu s literaturou zvoleny Al^{3+} a Mn^{3+} a výsledné preparáty byly podrobeny elektrochemickým testům galvanostatickou technikou.

Elektrochemické studie připravených vzorků alfa hydroxidu nikelnatého byly provedeny v sestavách Ni-Cd článků s 5,3M KOH jakožto elektrolytem v tzv. jednopáskové konfiguraci testované kladné elektrody oboustranně obložené dvěma celodeskovými protielektrodami v nábojovém přebytku, tak aby byla kladná nikelhydroxidová elektroda kapacitně limitující; vše v kapsové verzi konstrukce elektrod. Vlastní galvanostatická procedura probíhala v režimu cyklů s plným vybíjením do konečného napětí článku 1 V a jednotnou proudovou zátěží 0,17 C. Metodika měření sestává z nepřerušovaných galvanostaticky vedených plných cyklů nabíjení/vybíjení měřených článků se zařazenými krátkými prodlevami mezi jednotlivými kroky. Úvodní 4 cykly představují formační fázi nezbytnou pro rychlý vzestup kapacity na plnou hodnotu, jakou je formovaný materiál schopen reálně odevzdat. Formace nikelhydroxidové elektrody je prováděna ve stejném proudovém režimu, akorát v prvním cyklu zahrnuje její silné přebíjení (20 h), které odpovídá dodání 200 % teoretického náboje navíc tomuto materiálu a je pro správné naformování hydroxidu nikelnatého na maximální výkonnost rozhodující z hlediska ustavení optimálních tlakových a geometrických poměrů v elektrodě.

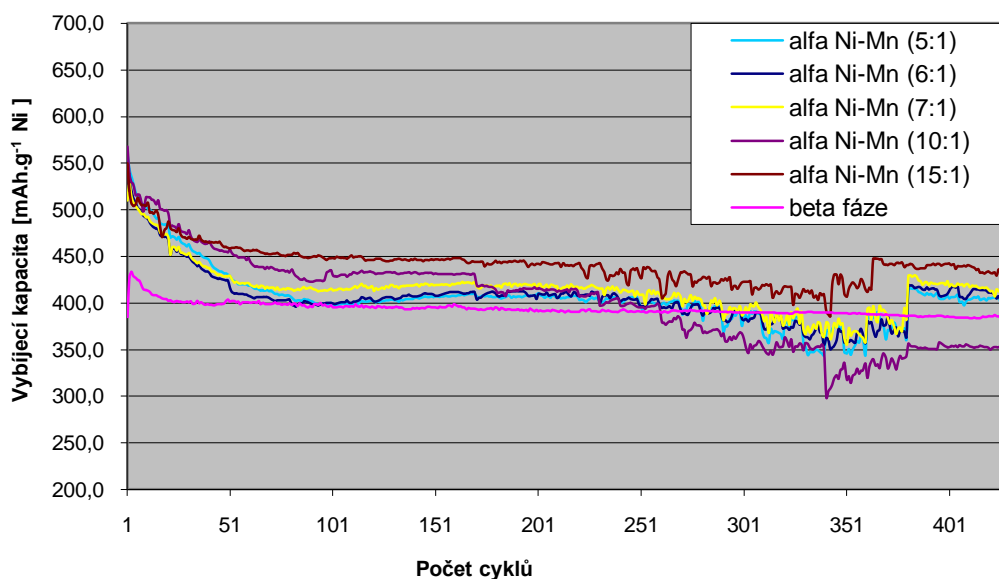
4.2.1 Diskuse naměřených výsledků

U hliníkem dopovaných vzorků alfa hydroxidu nikelnatého se ukázal být optimálním molární poměr Ni:Al rovný 6, který byl v sérii preparátů s odlišnými molárními poměry nejpříznivější z krystalochemického hlediska (fázově nejčistší produkty) i poskytovanými kapacitami po formaci. Hliníkem substituované hydroxidy se vyznačují vysokými kapacitami dosahovanými během formace a v počátečním stadiu cyklování prokazatelně indikujícími u alfa hydroxidu elektronovou výměnu nad $1 e^-$ (až $1,6 e^-$) na atom niklu.

Obdobně byla provedena optimalizace složení u manganem dopovaného alfa hydroxidu nikelnatého. Preparáty vykazují z hlediska průběhu trendů kapacity v čase, které zůstávají zachovány, jednotné chování a odlišují se navzájem v absolutně dosahovaných hodnotách kapacity, jejíž velikost jednoznačně koresponduje s obsahem niklu. Optimální složení produktu se nalézá u molárního poměru Ni:Mn v rozmezí 9 až 10. Nižší hodnoty poměru se nejeví zajímavé z výkonnostního hlediska. Vyšší hodnoty poměru zase již neznamenaají efektivnější přínos v úspoře niklu. Elektronová výměna u manganem dopovaného alfa hydroxidu nikelnatého dosahuje v maximálních hodnotách kolem $1,2 e^-$ na atom niklu.



Obrázek 4.1: Kapacita alfa hydroxidu nikelnatého dopovaného hliníkem vztažená na obsah niklu.



Obrázek 4.2: Kapacita alfa hydroxidu nikelnatého dopovaného manganem vztažená na obsah niklu.

Z průběhu cyklických životností pro jednotlivé typy Ni-Al alfa hydroxidu je z obrázku 4.1 patrná maximální vybíjecí kapacita poskytovaná ve fázi formace, po jejímž dosažení již následují prudké propady výkonnosti. Pro objasnění příčin této rychlé ztráty kapacity byl materiál dále studován jinými měřicími metodami i strukturní analýzou, jak popisují kapitoly níže.

Chování systémů Ni-Mn je zase charakterizováno od počátku rychlými poklesy kapacity, které se poměrně brzy zastaví a kapacita se dále v delším časovém úseku udržuje na poměrně ustálených hodnotách v blízkosti beta fáze (obrázek 4.2).

4.3 GALVANOSTATICKÉ TESTY PRŮBĚHU NABÍJENÍ

Schopnost aktivních materiálů akceptovat dodávaný náboj byla posuzována na základě hodnocení ohmického spádu v měřených elektrodových materiálech projevujícího se a experimentálně vyjádřeného prostřednictvím odezvy v napěťových ztrátách, které byly kompenzačně dorovnávány příspěvkem navyšovaného vnějšího napětí.

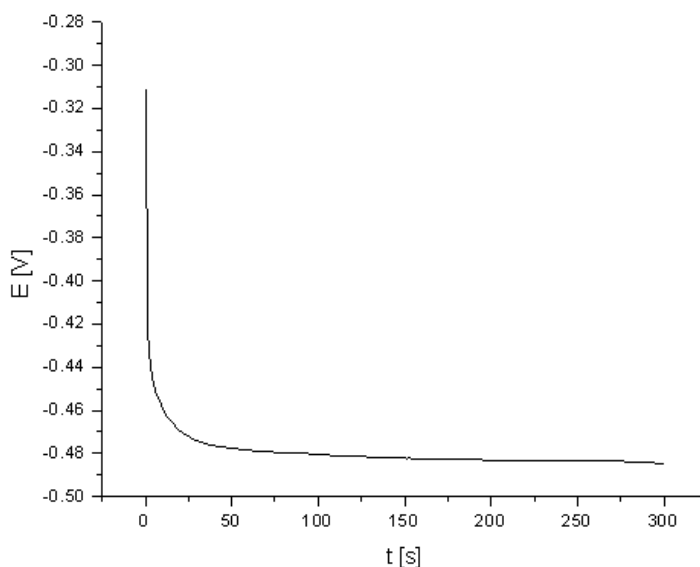
Měření byla provedena na samostatných poločláncích, kdy byl odděleně měřen výhradně jejich potenciál, tedy v tříelektrodovém zapojení studované elektrody s referenční (Hg/HgO) a pomocnou elektrodou (Pt plíšek). Nejednalo se tak o

kompletní článek, což bylo pro účely těchto testů potřebné, aby byl vyloučen případný zkreslující vliv záporné např. Cd-elektrody a bylo vystiženo pouze chování studovaného aktivního materiálu kladné elektrody z hlediska záznamu vykazovaných změn napětí a jejich jednoznačné indikace.

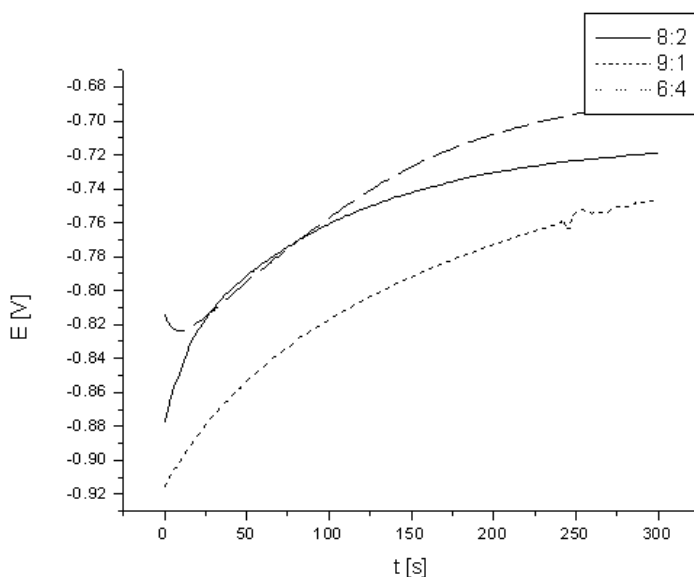
4.3.1 Diskuse naměřených výsledků

Výšky potenciálových vln v absolutní hodnotě i smysl změn potenciálů mezi dopingem alfa hydroxidu nikelnatého hliníkem a manganem ukazují, že:

- U dopingu Al systematicky dochází k plynulému vzestupu konečného nabíjecího napětí v čase v důsledku krytí a potřebného dorovnávání jeho úbytků na narůstajícím vnitřním odporu způsobeném s vysokou pravděpodobností započatou uvažovanou izolací, ztrátou vodivosti
- Doping Mn má lepší napěťovou bilanci/účinnost nabíjení. Nejpomalejší degradaci vykazuje Ni-Mn LDH v poměru 6:4



Obrázek 4.3: Galvanostatické testy průběhu nabíjení systému Ni-Al.



Obrázek 4.4: Galvanostatické testy průběhu nabíjení systému Ni-Mn s různými molárními poměry Ni:Mn uvedenými v rámečku.

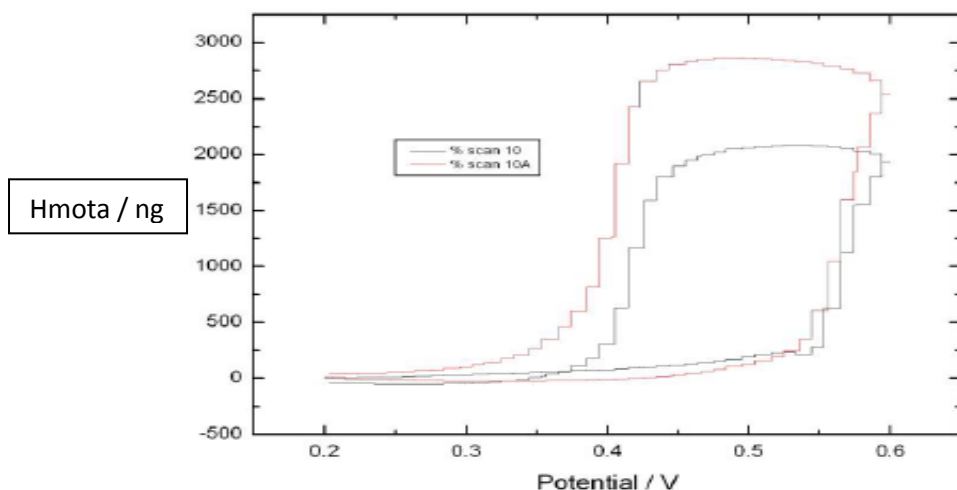
Při galvanostatických testech byl u systémů Ni-Al patrný značný vzrůst vnitřního odporu vlivem pasivace způsobující silné poklesy tj. úbytky napětí (obrázek 4.3), takže je potřeba mnohem vyššího vkládaného napětí, aby se proud dostal do materiálu. Systém degraduje již během 10 cyklů. Naproti tomu systémy Ni-Mn se chovají přesně naopak a platí, že čím je obsah manganu vyšší, tím snáz je materiál nabíjitelný (obrázek 4.4).

4.4 STUDIE REVERSIBILITY REDOX REAKCÍ ALFA HYDROXIDU NIKELNATÉHO POMOCÍ CYKlickÉ VOLTAMETRIE A KŘEMENNÝCH MIKROVAH

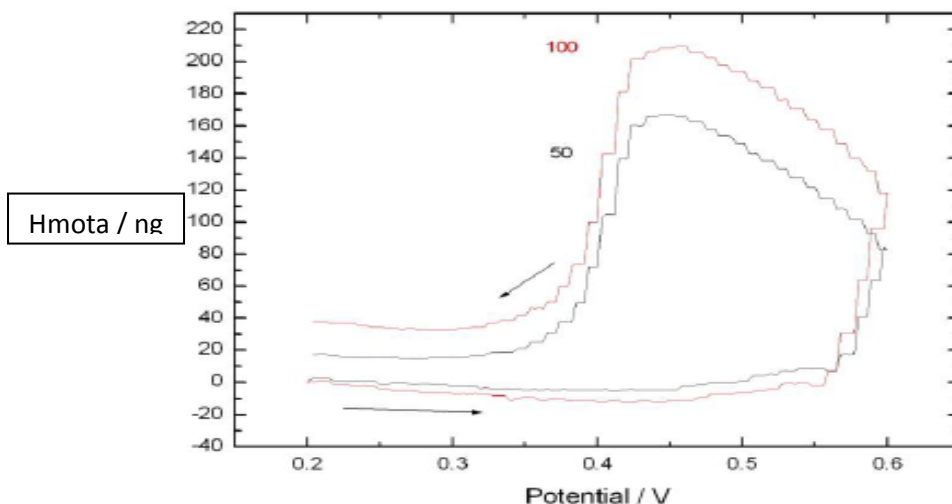
Metoda použitá ke studiu reverzibility elektrodoých redox reakcí je založena na registraci hmotnostních změn probíhajících v cyklovaném aktivním materiálu během potenciálových scanů cyklické voltametrie (CV). Křemenné EQCM mikrováhy slouží pro záznam nízkoúrovňových hmotnostních změn v tenkých vrstvách nanesených na QCM krystalu během potenciodynamických CV měření. Cyklická voltametrie s mikrováhou umožňuje zkoumat množství aktivního materiálu zúčastněného v proudotvorné reakci na základě měření hmotnostních změn při elektrochemických procesech a hodnotit reverzibilitu těchto dějů.

4.4.1 Diskuse naměřených výsledků

U alfa hydroxidu se ze začátku ukazuje zlepšená reverzibilita dějů tj. velmi dobře vratné změny (obrázek 4.5). Po určité době (scany 50 a 100 na obrázku 4.6) se už ale výrazně snižuje podíl materiálu zúčastněného v pochodech na elektrodách a zhoršuje reverzibilita v jednotlivých cyklech. Tato zbytková účast je přibližně 10%, 90 % materiálu je tedy neaktivních. Smysl probíhající hmotnostních změn je však stále dodržen, tj. jako by se ani nevytvářela (transformací) žádná beta fáze. To může indikovat např. zvyšující se nevybité podíly.



Obrázek 4.5: Massogram systému Ni-Al pro scan 10.



Obrázek 4.6: Massogramy systému Ni-Al pro scany 50 a 100.

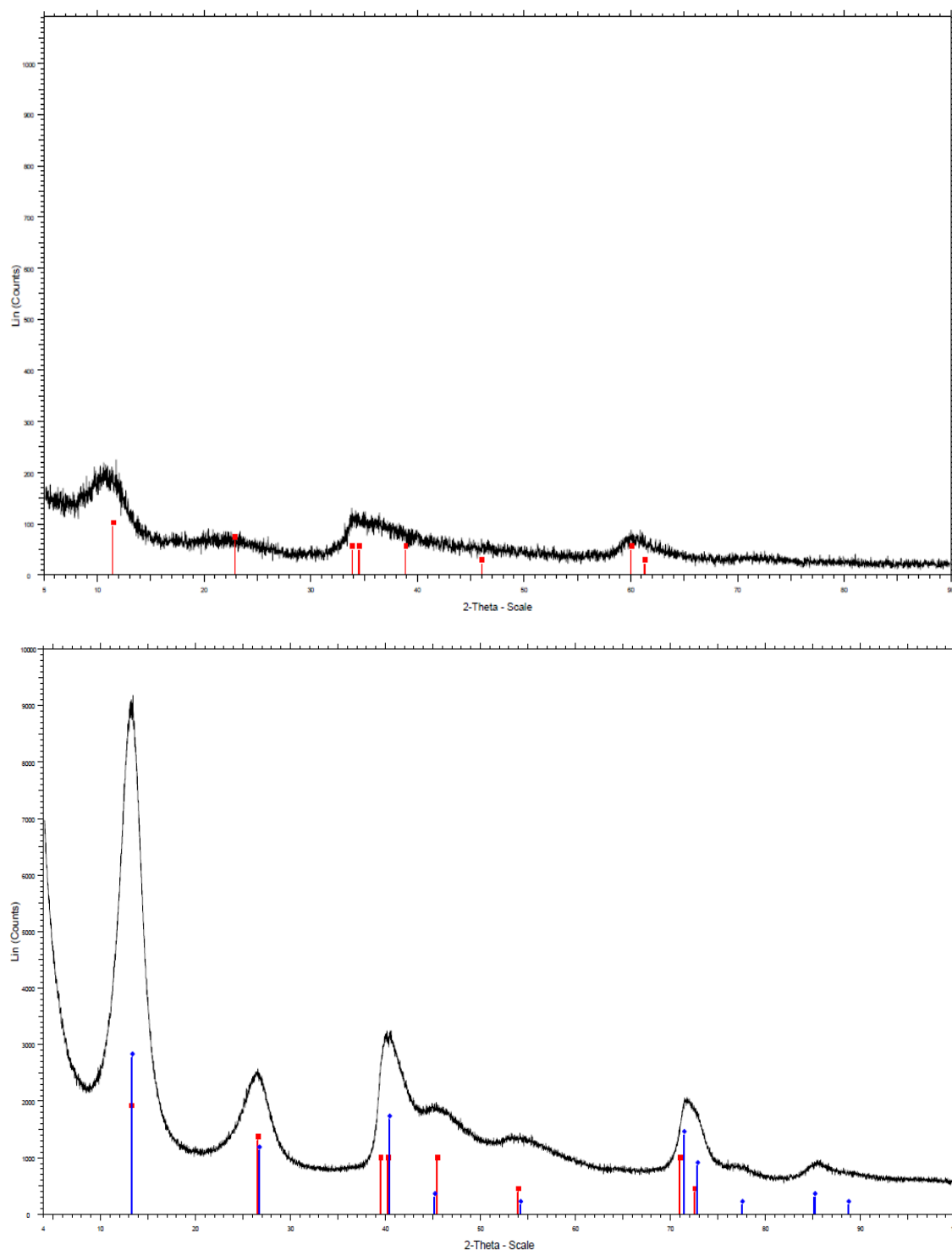
4.5 STUDIUM FÁZOVÝCH ZMĚN STRUKTURNÍ ANALÝZOU POMOCÍ RENTGENOVÉ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE

Struktura alfa modifikace hydroxidu nikelnatého se částečně odlišuje od beta formy vlivem svého interkalačního charakteru způsobujícího přibližně dvojnásobnou vzdálenost mřížkových rovin ve směru krystalografické osy „c“, což závisí na množství a druhu interkalovaných aniontů v mezirovinném prostoru a tím i stupni hydratace, neboť tyto ionty jsou solvatovány molekulami vody. K fázové identifikaci testovaných vzorků proto byla použita metoda RTG difrakční spektroskopie. Obě modifikace hydroxidu nikelnatého jsou z pořízených difraktogramů navzájem velmi dobře rozlišitelné. Zvolené vzorky byly studovány jednak jako elektrochemicky necyklované výchozí preparáty a jednak po ukončených galvanostatických testech. Smyslem bylo prověřit jejich možné transformace, změny v krystalinitě, případně vznik nových fází.

4.5.1 Diskuse naměřených výsledků

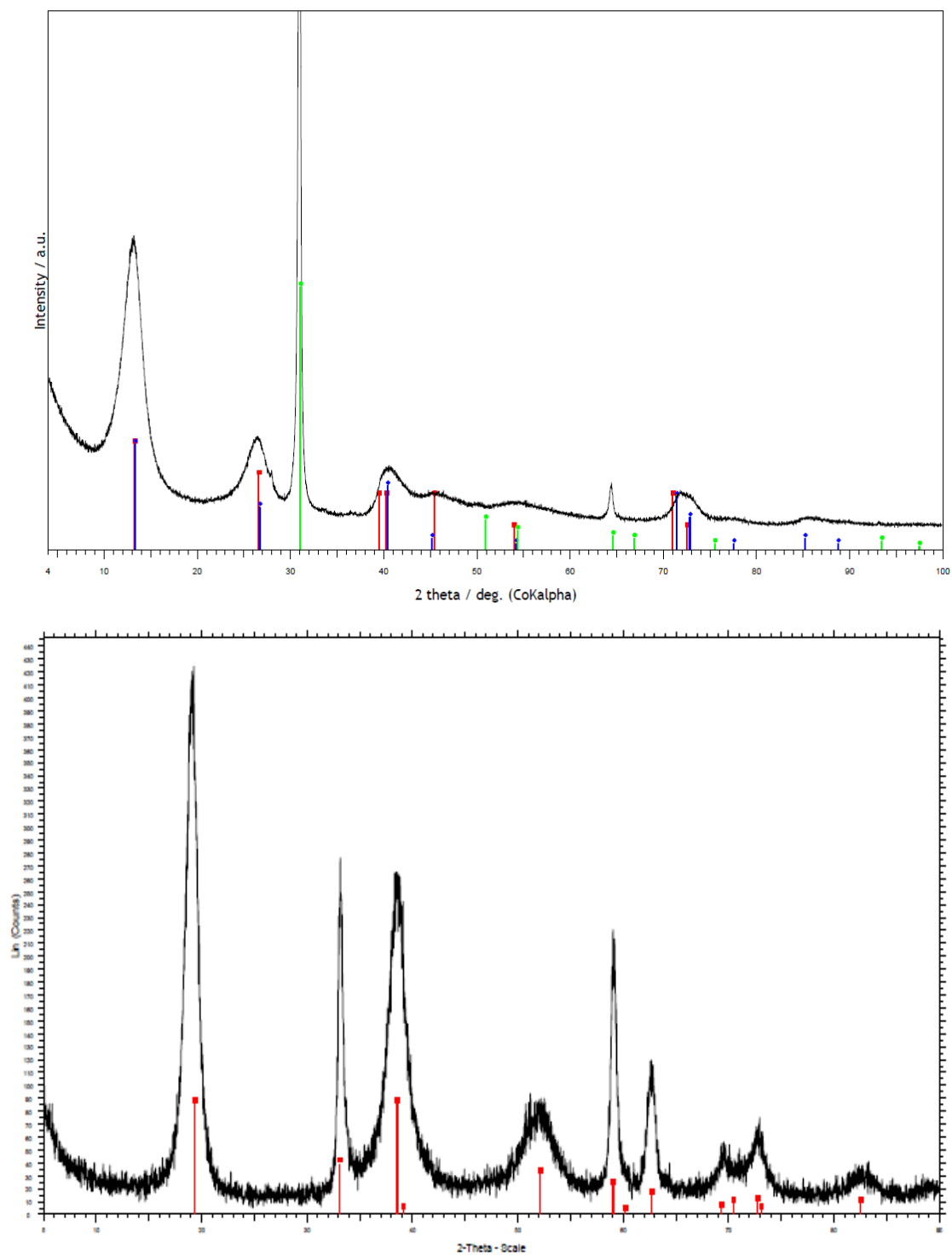
Z pořízených difraktogramů je u systému Ni-Al LDHs po galvanostatických testech zřetelný posun z výchozí špatně uspořádané, téměř amorfní formy ke zlepšené krystalinitě – původní nevýrazné a rozšířené píky (místy jen jejich náznaky) v zásadě zůstávají ve spektru umístěny v původních polohách, ale přecházejí na ostřejší signály s mnohem vyšší intenzitou (obrázek 4.7). Naproti tomu systém Ni-Mn LDHs, už na počátku lépe krystalovaný než hliníkem dopovaný hydroxid, se elektrochemickým cyklováním přeměňuje na klasickou beta formu (obrázek 4.8). Dochází tedy k transformaci fází.

XRD spektra hliníkem dopovaného alfa hydroxidu nikelnatého



Obrázek 4.7: Aktivní materiál Ni-Al LDH elektrochemicky necyklovaný (nahore) a po ukončeném cyklování (dole).

XRD spektra manganem dopovaného alfa hydroxidu nikelnatého



Obrázek 4.8: Aktivní materiál Ni-Mn LDH elektrochemicky necyklováný (nahore) a po ukončeném cyklování (dole).

5 ZÁVĚR

Při vývoji alfa fáze hydroxidu nikelnatého v této práci byly připraveny a testovány laboratorní preparáty hydroxidů nikelnatých různě dopované vhodnými stabilizujícími příměsemi. Všechny připravené vzorky byly prokazatelně identifikovány jako alfa modifikace metodikou XRD strukturní analýzy. Dále se podařilo objasnit důvody výkonnostních ztrát pro jednotlivé typy obdržených produktů. Odhalené příčiny poklesu elektrochemické aktivity jsou následující:

V případě cyklovaného systému Ni-Al LDH nastává pasivace niklu ve vyšších mocenstvích, aniž by docházelo k transformaci na beta formu. Systém se v nabitém stavu elektricky izoluje a nemůže dojít ke kompletnímu vybití dodané kapacity. Existuje zde hypotéza vzniku $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ tedy elektrochemicky neaktivní bazické soli, která je isostrukturní s alfa hydroxidem $\text{Ni}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

U materiálu na bázi Ni-Mn LDH probíhá během cyklování transformace na beta formu. Proces přeměny je značně urychlený. Systém se stává lépe reverzibilním a dále se chová jako klasická beta fáze.

Pro víceprvkový doping byla prokázána separace fází, kdy z původní alfa struktury vyrůstá málo výkonný beta hydroxid, přičemž podstatná, převažující část materiálu zůstává v modifikaci alfa. Rekrystalizaci na dobře krystalovanou, mnohem méně aktivní beta fázi indikuje rovněž významné zmenšení povrchu s přibývajícimi cykly oproti počáteční velmi jemné krystalinitě aktivního materiálu.

Přestože alfa modifikace potenciálně nabízí excelentní výkonnostní parametry, dochází při jejím cyklování v silně alkalickém elektrolytu KOH nakonec vždy k její degradaci. Je to do značné míry dáno hlavně tím, že tato energeticky bohatší forma je tedy i termodynamicky méně výhodná. Přes všechny publikované přednosti alfa modifikace, které se podařilo prokázat pouze zčásti, se bohužel nepotvrdila zásadně důležitá dlouhodobá cyklická stabilita tohoto aktivního materiálu nezbytná pro jeho možné komerční využití v průmyslově vyráběných alkalických akumulátorech, kde se tedy nejeví jako perspektivní. Tento závěr nepřímou potvrzuje skutečnost, že se na trhu dosud nevyskytuje takový akumulátor s kladnou niklhydroxidovou elektrodou, který by svým napětím a kapacitou jednoznačně ukazoval na přítomnost alfa hydroxidu v něm. V této práci byl preparován a elektrochemicky testován zpočátku výkonnostně velmi dobře disponovaný materiál (parametricky silně překračující možnosti beta fáze) avšak bez dlouhodobější výdrže počátečních slibných parametrů během provozu akumulátoru, která je pro tuto aplikaci rozhodující. Nevýhodou alfa hydroxidu jako aktivního elektrodového materiálu dále zůstává snížená objemová kapacita a hustota plnění elektrod dané jeho nižší měrnou i sypanou hmotností vyplývající z jeho strukturní podstaty jakožto „nízkohustotní“ fáze.

CITOVANÁ LITERATURA

- [1] J. Dai, Sam. F. Y. Li, T. D. Xiao, D.M. Wang, D.E. Reisner, *J. Power Sources* 89 (2000) 40–45.
- [2] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *Electrochim. Acta* 11 (1966) 1079.
- [3] A. Van der Ven, D. Morgan, Y.S. Meng, G. Ceder, *J. Electrochem Soc.*, 153 (2) A210-A215 (2006).
- [4] X.Z. Fu, X. Wang, Q. Xu, J. Li, J.Q. Xu, J.D. Lin, D.W. Liao, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2109–2115.
- [5] Y.L. Zhao, J.M. Wang, H. Chen, T. Pan, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Int. J. Hydrogen Energ.* 29 (2004) 889 – 896.
- [6] Y.L. Zhao, J.M. Wang, H. Chen, T. Pan, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 91–98.
- [7] M. Akinc, N. Jongen, J. Lemaitre, H. Hofmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) I559- I564.
- [8] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, R.P. Das, *Mater. Chem. Phys.* 81 (2003) 45–49.
- [9] F. Kovanda, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie pevných látek, Zpráva k zakázce č. 108 61 5004 (2005).

Curriculum vitae

Osobní data

Jméno a příjmení: Tomáš Máca, Ing.

Datum narození: 30. 8. 1971

E-mail: macatomas@seznam.cz

Vzdělání

2009–(2015): VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, doktorské studium, obor Mikroelektronika a technologie

1989–1995: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra anorganické technologie

Kvalifikace

Inženýr chemie (červen 1995)

Znalosti

Jazyky: Angličtina – středně pokročile

PC: Microsoft Office

Praxe

19. 7. 1995–31. 12. 2013 Bochemie a.s., Bohumín, pozice: samostatný výzkumný pracovník (pro elektrochemické zdroje proudu)

Materiálový výzkum v oblasti chemických zdrojů elektrické energie, především pro alkalické akumulátory. Studium proudotvorných dějů probíhajících v elektrochemicky aktivních materiálech a elektrolytech akumulátorů z hlediska kinetiky elektrodových reakcí. Hodnocení těchto materiálů po stránce stability cyklováním a v různých konstrukčních typech elektrod.

Účast na zavádění nových technologií a další technologický dohled nad nimi po realizaci (z laboratorní, čtvrt- a poloprovozní fáze modelování a ověřování procesů až k přenosu do výrobního měřítká s uplatněním postupů správné výrobní praxe).

Optimalizace a intenzifikace stávajících výrobních procesů s návrhy úprav technologických postupů a zařízení.

Řešitelská účast a členství v projektovém týmu interního podnikového výzkumného projektu „Ni-Zn akumulátor“ se státní podporou v programu TIP-MPO. Prioritní zaměření na vývoj záporné zinkové elektrody s cílem enormního prodloužení její obecně krátkodobé životnosti inhibicí dendritického růstu a potlačením jejích tvarových změn během provozu akumulátoru.

Zájmy

Elektrochemické zdroje proudu, cestování, turistika, plavání

Doporučení

Možné dodat na požádání.