



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VLIV ORGANICKÝCH ADITIV NA ELEKTROCHEMICKÉ PROCESY OVLIVŇUJÍCÍ PARAMETRY AKUMULÁTORŮ ZINEK-VZDUCH

EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON ELECTROCHEMICAL PROCESSES INFLUENCING ZN-AIR BATTERY PARAMETERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Smejkal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

BRNO 2019



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**
Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Jan Smejkal

ID: 153623

Ročník: 2

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Vliv organických aditiv na elektrochemické procesy ovlivňující parametry akumulátorů Zinek-vzduch

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Z odborných článků a dříve realizovaných experimentů na Ústavu elektrotechnologie vyberte možná aditiva ovlivňující depozici zinku z alkalických elektrolytů při středních a vysokých proudových hustotách. Proveďte elektrodepozice při vybraných proudových hustotách a proměřte vliv aditiv na korozi zinkové elektrody. Vytvořené deposity studujte metodami rentgenové difrakce a s využitím elektronového mikroskopu případně dalších dostupných technik. Proměřte vliv aditiv na samovybíjení zinkové elektrody v souvislosti s vývinem vodíku a rozpouštěním (korozi) zinkového depositu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 21.5.2019

Vedoucí práce: Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na studium vlivu vybraných organických aditiv na vlastnosti a morfologii zinkového depozitu na záporné elektrodě při použití u akumulátorů zinek-vzduch. Organická aditiva byla vybrána na základě studia odborné literatury a dříve provedených experimentů. Depozice byla provedena na elektrodách z cínového plechu v roztoku 6 mol/l KOH nasyceného ZnO s přidanými aditivy. Všechna vybraná aditiva byla zkoumána se zaměřením vlivu na morfologii depozitu zinku a s ohledem na jejich schopnost potlačit dendritický růst. Morfologie zinku byla zkoumána za použití elektronového mikroskopu Tescan Vega 3 a rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex HR 600.

KLÍČOVÁ SLOVA

Zinek-vzduch, baterie, depozice, morfologie, dendritický růst, aditiva

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on the study of the influence of selected organic additives on the properties and morphology of zinc deposit on the negative electrode when used in zinc-air accumulators. Organic additives have been selected based on the study of literature and previously done experiments. The deposition was made on the tin plate electrodes in a solution of 6 mol/l KOH saturated with ZnO with added additives. All chosen additives were studied with a focus on the morphology of zinc deposit and with regard to their ability to suppress dendritic growth. Zinc morphology was studied by using a Tescan Vega 3 electron microscope and a Rigaku MiniFlex HR 600 X-ray diffractometer.

KEYWORDS

Zinc-Air, battery, deposition, morphology, dendritic growth, additives

SMEJKAL, Jan. *Vliv organických aditiv na elektrochemické procesy ovlivňující parametry akumulátorů Zinek-vzduch*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119499>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ladislav Chladil.

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Ladislavu Chladilovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a poskytnutí dalších cenných rad při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat všem, zejména rodině a manželce, za podporu a trpělivost při zpracování předkládané diplomové práce.

OBSAH

Obsah

Úvod	9
1 Elektrochemické procesy Zn-Air sekundárních článků	11
1.1 Základní princip Zn-Air akumulátoru	11
1.2 Vzduchová elektroda.....	12
1.3 Zinková elektroda.....	13
2 Jevy limitující životnost Zn-air akumulátorů	16
2.1 Dendritický růst.....	17
2.2 Tvarové změny zinkové elektrody	18
2.3 Pasivace zinkové elektrody.....	19
2.4 Samovybíjení zinkové elektrody.....	20
2.5 Koroze zinkové elektrody.....	21
3 Aditiva potlačující dendritický růst	22
3.1 Výběr vhodných aditiv	22
4 Použité měřicí metody	24
4.1 Vznik rentgenového záření	24
4.2 Rentgenová difrakce.....	25
4.2.1 Princip difrakce	25
4.2.2 Rietveldova analýza	26
4.2.3 Komponenty rentgenového difraktometru.....	27
4.2.4 Příprava vzorku	27
4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie	28
4.3.1 Popis principiálního schématu SEM	29
4.3.2 Vznik signálů při průchodu vzorkem	30
5 Shrnutí cílů	32

6	Experimentální část	33
6.1	Příprava deponovaných struktur	33
6.1.1	Příprava elektrod	33
6.1.2	Příprava roztoků	34
6.1.3	Průběh měření	35
6.1.4	Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení za přítomnosti aditiva Lugalvan G35 v různých koncentracích při nízkých proudových hustotách.....	38
6.1.5	Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení za přítomnosti aditiva Lugalvan G35 v různých koncentracích při konstantním přepětí	39
6.1.6	Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení za přítomnosti aditiv při nízkých proudových hustotách.....	40
6.1.7	Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení za přítomnosti aditiv při konstantním přepětí	42
6.2	Studium vlivu organických aditiv na vlastnosti zinkového depozitu.....	43
6.2.1	Vliv rozdílných koncentrací aditiva Lugalvan G35 na morfologii zinkového depozitu při nízkých proudových hustotách	43
6.2.2	Difraktogramy deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při nízkých proudových hustotách	49
6.2.3	Vliv rozdílných koncentrací aditiva Lugalvan G35 na morfologii zinkového depozitu při konstantním přepětí.....	52
6.2.4	Difraktogramy deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při konstantním přepětí.....	57
6.2.5	Vliv aditiv na morfologii zinkového depozitu při nízkých proudových hustotách	59
6.2.6	Difraktogramy deponovaných struktur u různých aditiv o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách	63
6.2.7	Vliv aditiv na morfologii zinkového depozitu při konstantním přepětí	65
6.2.8	Difraktogramy deponovaných struktur u různých aditiv o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí.....	70
6.3	Vliv aditiv na samovybíjení zinkové elektrody	73
6.3.1	Příprava experimentu.....	73
6.3.2	Vliv elektrolytů s přidanými aditivami na korozi a vývin vodíku	74

7 Závěr	76
Literatura	79
Seznam obrázků	84
Seznam tabulek	87

ÚVOD

Elektrochemické zdroje proudu můžeme definovat jako zařízení, ve kterých nastává přímá přeměna chemické energie na energii elektrickou. Látky, které vstupují do chemické reakce, mají rozdílný obsah vnitřní energie než reakční produkty. U vybíjení elektrochemických zdrojů proudu probíhá chemická reakce tak, že látky, které vstoupí do reakce, obsahují větší vnitřní energii než reakční produkty, takže rozdíl energie je dodán okolí ve formě tepla, mechanické práce, elektrické energie apod. Proto jsou elektrochemické zdroje proudu konstruovány tak, aby největší podíl uvolněné energie byla energie elektrická, a tak bylo dosaženo co nejlepší účinnosti při konstrukčně jednoduchém řešení [1].

Dlouhodobé skladování a uchovávání energie je v dnešní době zásadním tématem kvůli stále se zvyšujícímu procentuálnímu zastoupení alternativních zdrojů v celkové produkci elektrické energie, nutnosti efektivně a hospodárně pokrývat rozdílnou denní a noční spotřebu elektrické energie, uchovávat přebytečnou energii a dodávat energii v případě jejího nedostatku. Rozvoj akumulátorů dnes probíhá především v oblasti přenosných aplikací, u kterých není přímé spojení mezi produkcí a spotřebou elektrické energie.

Tato diplomová práce se bude zabývat bateriemi zinek-vzduch (Zn-Air), přestože mají za sebou dlouhou dobu jejich postupného vývoje, který začal na počátku 19. století, kdy se absorboval atmosférický kyslík do uhlíkové katody v Leclanchově baterii s mokkými články. Jedno z prvních komerčních využití bylo v roce 1933, kdy George W. Heise a Erwin A. Schumacher z National Carbon Company začali zpracovávat uhlíkové elektrody s voskem, aby se zabránilo zavodnění elektrod [2]. V 70. letech 20. století byl vývoj zaměřen na výzkum palivových článků velmi malých rozměrů. Byly vyvinuty například knoflíkové a prismatické primární články, které našly uplatnění pro přenosná zařízení jako sluchátka nebo pro první telefony [3]. První dobíjecí zinkovo-vzduchové články byly vyrobeny Miro Zoričem. Miro Zorič navrhl tento typ baterií pro malé autobusy v Singapuru.

Baterie zinek-vzduch (Zn-Air) je kombinací vzduchové elektrody a elektrody zinkové, která je využívána např. u stříbro-zinkové baterie, a elektrolytu z vodného roztoku hydroxidu draselného. Katoda je porézní elektroda a na tuto elektrodu je přiváděn kyslík. Aktivní hmota není obsažena přímo v materiálu elektrody, ale je dle potřeby odebírána z okolního přiváděného vzduchu. Články zinek-vzduch jsou do budoucna velmi perspektivní jak pro svoje vlastnosti, nízkou cenu a také pro minimální dopad na životní prostředí. Velkou výhodou baterie zinek-vzduch je vysoké napětí, které může teoreticky dosáhnout až 1,65 V. Častěji jsou však používány baterie s napětím v rozmezí

1,1 V až 1,2 V. Další výhodou je velká hustota naakumulované energie [4]. Hustota naakumulované energie je výrazně vyšší než např. u nikl-kadmiových akumulátorů, kde hustota dosahuje hodnoty pouze kolem 80 Wh/kg. V současné době je také velmi důležitým kritériem při výrobě baterií ekologie užitých materiálů potřebných pro jejich výrobu. Zinek-vzduch baterie mají v tomto ohledu velkou výhodu oproti nikl-kadmium, olověným nebo Li-Ion akumulátorům, protože téměř všechny části zinek-vzduch akumulátorů jsou snadno a s vysokou účinností recyklovatelné.

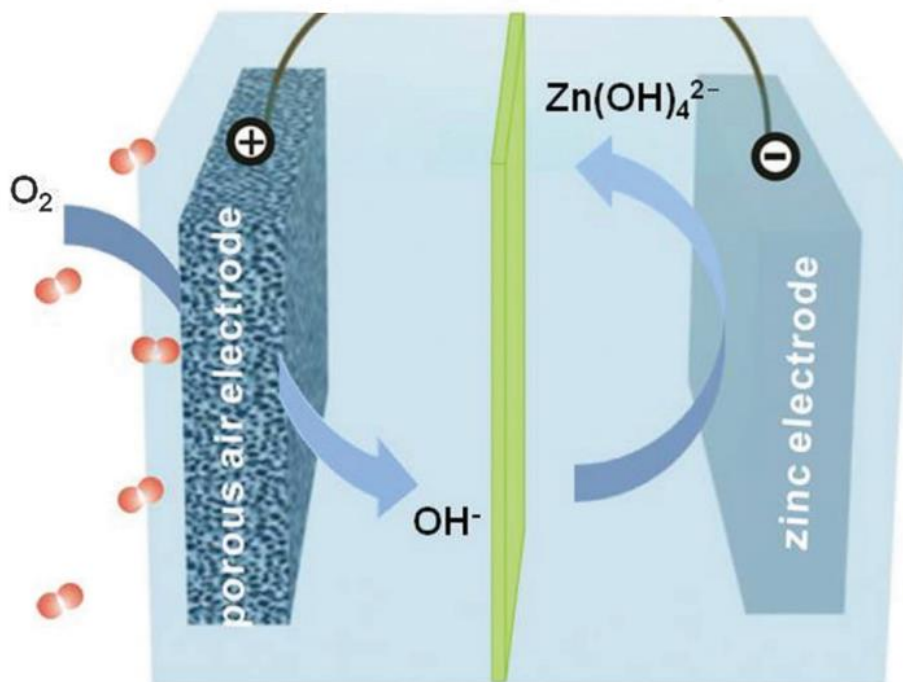
Zn-Air baterie však nejsou tolik využívány jako jiné typy baterií. To je způsobeno větším množstvím nepříznivých jevů vyskytujících se u těchto baterií. Velmi nežádoucí je tvorba dendritického růstu, při kterém dochází k nárůstu krystalů na zinkové elektrodě. Tyto krystaly zásadně snižují kapacitu akumulátoru a pokud je nárůst těchto krystalů dostatečně velký, může dojít až ke zničení celého akumulátoru. Dalším problémem je samotná koroze zinku probíhající v akumulátoru i v bezproudém stavu. Koroze zinku je úzce spojena s vývinem vodíku v akumulátoru a zapříčiňuje částečné spotřebovávání aktivní hmoty neboli samovybíjení [5].

Diplomová práce je z výše uvedených důvodů zaměřena na vliv aditiv na depozici zinku při nízkých a vysokých proudových hustotách. První část experimentů bude zaměřena na vliv různých koncentrací aditiva Lugalvan G35 na zinkový depozit. V druhé části experimentů bude zkoumán vliv vybraných volně dostupných aditiv na depozici zinku. Poslední část experimentů bude zaměřena na vliv vybraných aditiv na vývin vodíku a korozi zinkového depozitu. Cílem diplomové práce je vytipování nejvhodnějších aditiv potlačujících dendritický růst a nárůst mechového depozitu na zinkové elektrodě a studium vlivu těchto aditiv na morfologii povrchu a krystalografickou orientaci zinkové elektrody.

1 ELEKTROCHEMICKÉ PROCESY ZN-AIR SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ

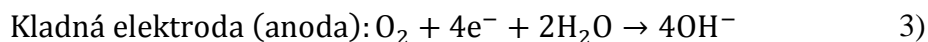
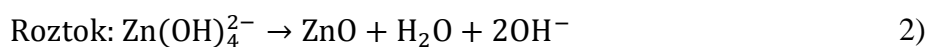
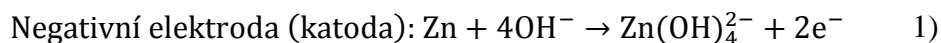
1.1 Základní princip Zn-Air akumulátoru

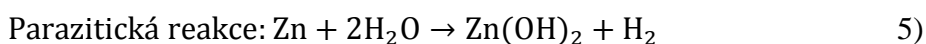
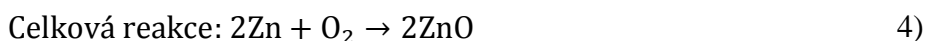
Na Obr. 1 můžeme vidět základní princip fungování baterie zinek-vzduch. Tato baterie je složena z pozitivní vzduchové elektrody, negativní zinkové elektrody a separátoru. Všechny tyto části baterie jsou ponořeny v elektrolytu. Jakmile se akumulátor vybíjí, dochází ke vzniku rozpustných iontů zinku Zn(OH)_4^{2-} . Tento proces probíhá v baterii do doby, než dojde k přesycení elektrolytu. Tato problematika je dále rozvedena v kap. 1.3.



Obr. 1 Principiální schéma funkce baterie zinek – vzduch. Upraveno dle [4].

Níže jsou uvedeny chemické reakce, které probíhají uvnitř Zn-Air akumulátoru.





Současně s reakcí na negativní elektrodě dochází k nežádoucí parazitické reakci vody a zinku (rovnice 5). Při této reakci může docházet k vývinu vodíku, který může zapříčinit korozi zinkové elektrody. Tomuto jevu je věnována kap. 2.5. Z rovnice 3 je patrné, že kyslík získaný z okolní atmosféry proniká difúzí do elektrody a je částečně redukován při kontaktu s elektrolytem. Při nabíjení probíhají stejné elektrochemické reakce jako při vybíjení, pouze jsou obráceny [6]. Podrobný popis jednotlivých chemických reakcí je uveden v kap. 1.2 a kap. 1.3.

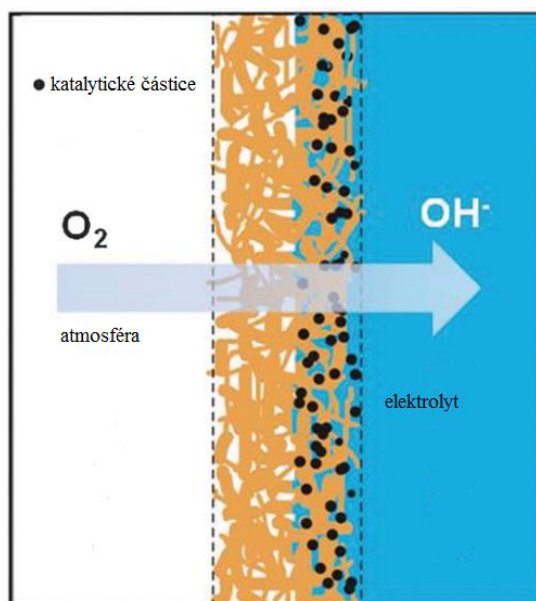
Jedním z problémů u zinek-vzduch akumulátorů je citlivost na oxid uhličitý (CO_2). Při reakci oxidu uhličitého s elektrolytem dochází k vytváření uhličitanů, které zmenšují vodivost elektrolytu a snižují porozitu vzduchové elektrody [7]. Tento problém se vyskytuje také u alkalických palivových článků. Cyklovatelnost je u akumulátorů Zn-Air jedním z velkých problémů kvůli vysoké rozpustnosti zinku v alkalických elektrolytech. Při dobíjení je dalším z velkých problémů redistribuce aktivní hmoty, která může vést k tvarovým změnám a dendritickému růstu. Těmto problémům je věnována kap. 2.

1.2 Vzduchová elektroda

Nejčastěji využívané typy difúzních elektrod jsou konstruovány z několika polytetrafluorethylenových (PTFE) a uhlíkových vrstev se dvěma vzájemně propojenými systémy hydrofilních a hydrofobních kanálků na proudovém kolektoru vyráběném nejčastěji z niklu nebo uhlíku [8]. Vlastnosti vzduchové elektrody je možné vylepšovat kvalitnějším zpracováním materiálů při výrobě elektrod nebo přidáním různě zpracovaných materiálů do struktury elektrody, např. použitím různého poměru uhlíku k polytetrafluorethylenu [9].

Hydrofilní kanálky jsou navlhčené z důvodu co nejlepšího přístupu k elektrolytu. Hydrofobní kanálky slouží jako bariéra, která zabraňuje pronikání elektrolytu, a napomáhají k urychlení difúze kyslíku z okolí do katalytických částic. Pro zajištění co nejvyšší propustnosti kyslíku přes elektrodu je nutné, aby byla elektroda co nejtenčí. Jeden z nejtenčích prototypů vysoce porézní vzduchové elektrody dosahoval tloušťky 0,13 – 0,33 mm, což je zhruba o 30 % tenčí než komerčně používané vzduchové elektrody [10]. Tento typ vzduchových elektrod je vhodný pro většinu vodných elektrolytů, ale není příliš vhodný pro iontové elektrolyty. V případě iontových elektrolytů je možné impregnovat vzduchovou elektrodu perfluorkarbyny, které slouží jako nosiče kyslíku. Tato impregnace může zvýšit vybíjecí kapacitu akumulátoru až o 50 %. Vzduchová elektroda byla impregnována v případě baterií Lithium-Air ale stejný postup impregnace

vzduchové elektrody by mělo být možné použít i v případě baterií zinek-vzduch [11].



Obr. 2 Struktura vzduchové elektrody. Upraveno dle [4].

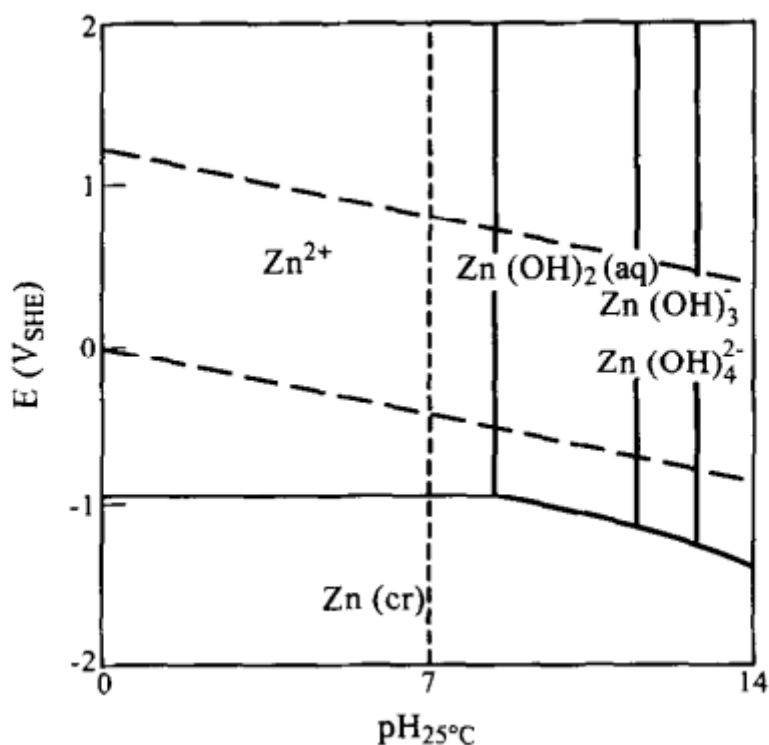
Na Zn-Air akumulátory má velký dopad okolní prostředí. Při velmi nízké vlhkosti může docházet k postupnému vysychání elektrolytu. Při velmi vysoké vlhkosti naopak může docházet k zaplavení vzduchové elektrody, která může následně snižovat výkon akumulátoru. Budoucí výzkum v oblasti vzduchových elektrod by měl být zaměřen na optimalizaci struktury a složení elektrody a na složení elektrolytu.

1.3 Zinková elektroda

Zinkové elektrody je možné připravovat několika rozdílnými způsoby. Pro jejich přípravu je nejčastěji používáno lisování zinkového prášku v celé elektrody. Dalším způsobem výroby je galvanizace. Zinkové elektrody je možné připravit buď v nabitém, nebo vybitém stavu. To, jestli se bude elektroda nacházet v nabitém nebo vybitém stavu, záleží na tom, jaký je výchozí materiál pro jejich výrobu. Pokud je výchozí materiál kovový zinek, bude se elektroda nacházet v nabitém stavu, jestliže je výchozí materiál oxid zinečnatý, tak se bude elektroda nacházet ve vybitém stavu. Elektrody, které se vyrábějí v nabitém stavu, jsou převážně uvažovány pro použití v primárních článcích, a elektrody ve vybitém stavu jsou nejčastěji používány pro sekundární články.

Zinková elektroda je v baterii jako elektroda záporná. V Rovnici 1 (kap. 1.1) je uvedena rozpouštěcí reakce zinku na katodě. Zinek se slučuje se dvěma hydroxylovými ionty a vytvoří adsorbovaný hydroxid zinečnatý $Zn(OH)_2$. Hydroxid zinečnatý dále

reaguje s dalšími dvěma hydroxylovými ionty OH^- a následně vytvoří jednoduše rozpustný $\text{Zn}[(\text{OH}_4)]^{2-}$. Ten následně přejde do elektrolytu. V případě, že je roztok nasycen, začne se zinečnan v elektrolytu srážet. Rovnice 2 znázorňuje srážení zinečnanu $\text{Zn}[(\text{OH}_4)]^{2-}$ v roztoku, začne vznikat ZnO (oxid zinečnatý) a dále dva hydroxylové ionty OH^- a molekula vody H_2O [12]. Při tomto jevu (při větším potenciálovém přepětí) může docházet k přímé tvorbě pasivační vrstvy na anodě. Tato pasivační vrstva má velmi malou rozpustnost, a proto utlumuje některé další elektrodové děje. Pasivační vrstva může mít za následek snižování životnosti baterií se zinkovou elektrodou. Pasivaci elektrody popisuje kap. 2.3. Chování zinkových elektrod ponořených ve vodných roztocích není snadné popsat kvůli možnému použití velkého množství různých zinkových sloučenin [5]. Jejich chování v širokém spektru pH je možné graficky znázornit pomocí Pourbaixova diagramu. Pourbaixův diagram pro zinek byl publikován velkým množstvím autorů [13, 14 a 15], ale pouze některé byly uvedeny pro zvýšené teploty (teploty vyšší než $25\text{ }^\circ\text{C}$) [16]. Rozlišení jednotlivých sloučenin lze provádět pomocí rentgenového difraktometru. V diagramu jsou popsány pouze stabilní formy zinkových sloučenin při nízké koncentraci rozpuštěných částic $= 10^{-6}$. Při této koncentraci také nedochází k pasivaci zinku, která je doprovázena tvorbou vrstvy oxidu zinečnatého. Nízké koncentrace rozpuštěných částic jsou relevantní pro možný výzkum zinkových elektrod [5].

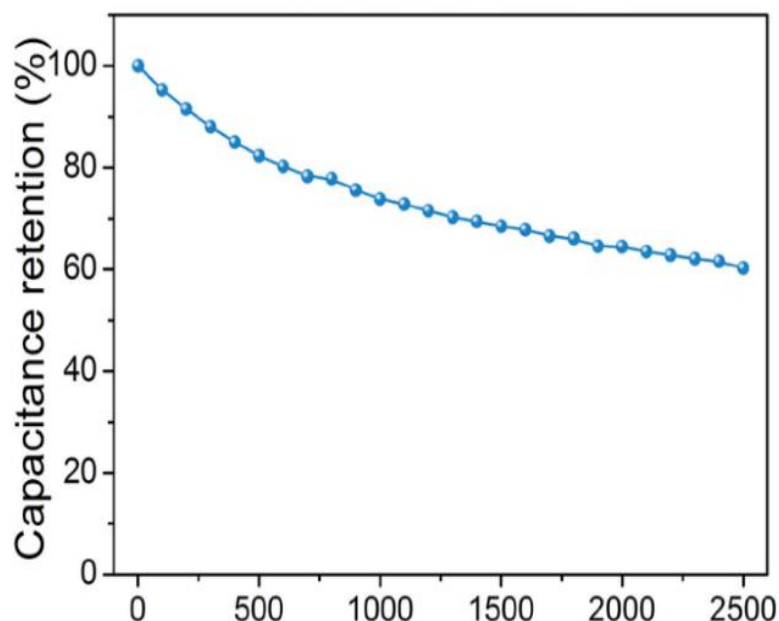


Obr. 3 Pourbaixův diagram pro oblast s nízkou koncentrací částic zinku [5].

Na elektrochemických reakcích při vybíjení a nabíjení zinkové elektrody se nejčastěji podílí oxidy, hydroxidy a jejich produkty vzniklé při vzájemném působení s alkalickým elektrolytem. Při těchto jevech se projevuje jeden z největších problémů souvisejících se zinkovou elektrodou – přerozdělení zinku na elektrodě. Jevu přerozdělování zinku na elektrodě je věnována kap. 2.2.

2 JEVY LIMITUJÍCÍ ŽIVOTNOST ZN–AIR AKUMULÁTORŮ

V akumulátoru neprobíhají pouze příznivé elektrochemické děje, ale také děje nežádoucí pro správnou životnost a funkčnost akumulátoru. Životnost Zn-Air akumulátorů je limitována několika nežádoucími jevy. Nízká životnost Zn-Air baterií je nejčastěji spojována s rozpustností oxidace záporné elektrody, a to oxidu zinečnatého v elektrolytu. Dále je samozřejmě životnost určována způsobem použití baterie, prostředím, ve kterém je baterie provozována, a režimem cyklování (systém nabíjení a vybíjení) baterie. Obecně má teplota významný vliv na životnost a kapacitu akumulátoru. U Zn-Air akumulátorů je vliv teploty doplněn vlivem vlhkosti prostředí.



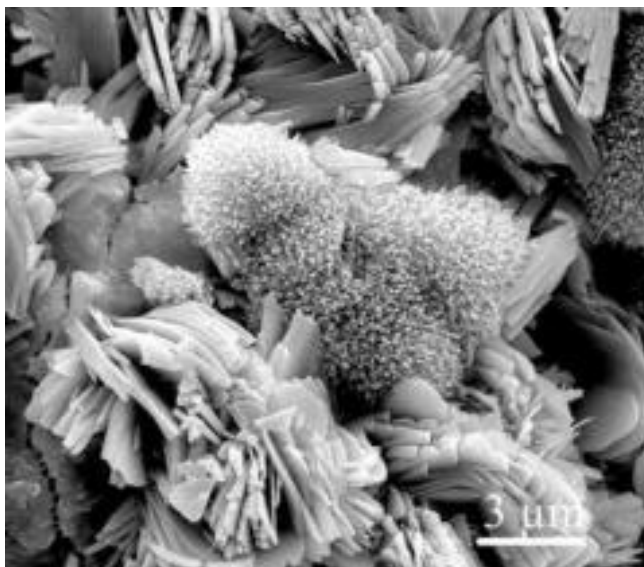
Obr. 4 Vliv cyklování na kapacitu baterie [17].

Jedním ze zásadních limitujících jevů je redistribuce aktivní hmoty na Zn elektrodě, při které dochází ke ztrátě porozity elektrody a může při nabíjení akumulátoru docházet k dendritickému růstu. Další jevy, které mohou mít vliv na životnost baterie, jsou pasivace, samovybíjení akumulátoru a koroze zinkové elektrody. Tyto negativní jevy mohou v akumulátoru probíhat jak při jeho aktivním používání, tak při jeho nevyužívání, kdy je akumulátor odpojen od systému, kterému by dodával energii a není ani nabíjen.

Pro potlačení těchto negativních procesů je možné použít různá aditiva. Aditiva je možné přidávat do elektrolytu [18, 19] nebo do samotné elektrody [20, 21]. Aditiva mohou mít kladný vliv na snižování oxidu zinečnatého v elektrolytu, mohou zlepšovat smáčecí vlastnosti elektrody a zlepšovat elektrickou vodivost elektrody.

2.1 Dendritický růst

Dendritický růst je nárůst krystalů v nepravidelných tvarech (Obr. 5) na povrchu zinkové elektrody. V případě, že se nárůst dendritů nepotlačuje, může mít dendritický růst destruktivní vliv na akumulátor. Dendritický růst narůstá ve směru od záporné elektrody k elektrodě kladné. Pokud dojde pomocí dendritů ke spojení kladné a záporné elektrody, dojde mezi elektrodami ke zkratu, a ten může zničit celý akumulátor.



Obr. 5 Snímek dendritické struktury. Převzato z [22].

Při katodické polarizaci záporné elektrody (při nabíjení zinek-vzduch baterie) se začne aktivní hmota (ve vybitém stavu tvořená krystaly ZnO) měnit na kovový zinek. Při tomto procesu dochází k depozici zinečnanů rozpuštěných v elektrolytu na proudový kolektor záporné elektrody. Reaktanty jsou obsaženy jak v roztoku jako Zn(OH)_4^{2-} tak na elektrodě ve formě ZnO. Dendritický růst je zásadní problém, který snižuje životnost zinek-vzduch akumulátorů, a projevuje se zejména při vysokých proudových hustotách u difúzně řízené reakce. Celková morfologie depozitu je značně závislá na proudových hustotách, při kterých dochází k dendritickému růstu [23].

V případě proudových hustot, které dosahují menších hodnot než 15 mA/cm^2 , dochází k tvorbě depozitu s mechovou strukturou. Deponování depozitu s mechovou strukturou je určováno rychlostí reakce přenosu náboje. Tato deponovaná struktura je tvořena malými částicemi v cylindrických tvarech [24].

Při proudových hustotách dosahujících hodnot v rozmezí 15 až 30 mA/cm^2 dochází ke tvorbě vrstvené depozitové struktury. Nárůst takovéto struktury je řízen jak difúzí, tak aktivačním procesem.

V případě proudových hustot, které dosahují větších hodnot než 30 mA/cm^2 , dochází

ke tvorbě depozitu, který roste v kolmém směru na elektrodu. V tomto případě dojde ke tvorbě dendritů. Na vrcholu dendritů se začne tvořit sférická difúzní vrstva. Při tvorbě difúzní sférické vrstvy se přesouvá ZnO k vrcholům dendritů, a proto dochází k nárůstu dendritů.

Je patrné, že potlačení dendritického růstu je možné za přítomnosti vlivů podporujících transport iontů zinku jako např. zvýšená koncentrace iontů zinku v elektrolytu, nízká viskozita v elektrolytu a vysoká čistota elektrolytu bez nečistot. Dalším způsobem, jak je možné potlačit růst dendritických vrstev, je přidání aditiv. V případě některých aditiv byl popsán jejich příznivý vliv na potlačení dendritického růstu [29].

Z důvodu potlačení dendritického růstu je nutné hledat další vhodná aditiva, která by mohla svými vlastnostmi potlačit nárůst dendritů. Je možné použít aditiva snižující rozpustnost zinku (tato aditiva se přidávají ve velkých koncentracích), ale zpravidla zvyšují korozi záporné elektrody. Další možností je přidat aditiva, která nesnižují rozpustnost zinku, ale svými vlastnostmi potlačují dendritický růst (tato aditiva se přidávají v malých koncentracích) a zpravidla u těchto aditiv dochází ke snižování koroze (vývinu vodíku). Cílem této práce je výběr některých dalších aditiv, u kterých bude zkoumán jejich vliv na dendritický růst a prodloužení životnosti zinek-vzduch akumulátorů. Popis jednotlivých vybraných aditiv je uveden v kap. 3.1.

Experimentální část této práce je zaměřena na vliv jednotlivých vybraných organických aditiv na vlastnosti zinkového depozitu vytvořeného na záporné elektrodě. Struktura, velikost, tvar, poréznost a další vlastnosti jednotlivých deponovaných struktur budou posuzovány jednak z fotek na skenovacím elektronovém mikroskopu SEM (elektronový mikroskop Vega 3 od firmy Tescan) a dále bude zkoumána krystalografická struktura jednotlivých depozitů pomocí měření na rentgenovém difraktometru XRD (rentgenový difraktometr MiniFlex HR 600 od firmy Rigaku).

2.2 Tvarové změny zinkové elektrody

Jedním z největších a nejvíce diskutovaných problémů u zinek-vzduch akumulátorů jsou tvarové změny záporné zinkové elektrody. Změna tvaru na zinkové elektrodě se objevuje při nabíjení a vybíjení. Během vybíjení se zinek oxiduje a rozpouští v elektrolytu ve formě zinečnatých aniontů Zn(OH)_4^{2-} . V průběhu nabíjení se ionty zinku obsažené v elektrolytu vrací zpět z elektrolytu na elektrodu. Ionty zinku se ovšem nemusí vracet na stejné místo na elektrodě, odkud byly při reakci vyjmuty, a proto může docházet k tvarovým změnám na elektrodě. Toto přerozdělení zinku se projevuje tvarovou změnou na elektrodě. Zinek má většinou vyšší tendenci ukládat se ve spodní třetině elektrody z důvodu vyšší koncentrace Zn(OH)_4^{2-} u dna elektrolytu, kde je vyšší hustota. Dalším důvodem ukládání zinku ve spodní třetině elektrody je působení gravitačního pole [3].

Změny tvaru mají za následek zhušťování aktivní hmoty na ploše elektrody. Toto zhušťování způsobuje snižování cyklování a rozdílné proudové zatížení v různých částech záporné elektrody. Problém tvarových změn byl popsán ve velkém množství odborných článků a je vyjádřen v několika tvarových modelech.

Jedním z tvarových modelů je model koncentrační buňky popisující posun aktivní hmoty z bočních stran a ze strany horní do středu zinkové elektrody. Model je navržen podle proudového zatížení, které je v každé části elektrody odlišné. U hran elektrody je toto proudové zatížení vyšší, a proto při vybíjení dochází na hranách elektrody k nasycení elektrolytu zinečnanem. Tímto jevem se určuje směr pohybu iontů do středu elektrody [25].

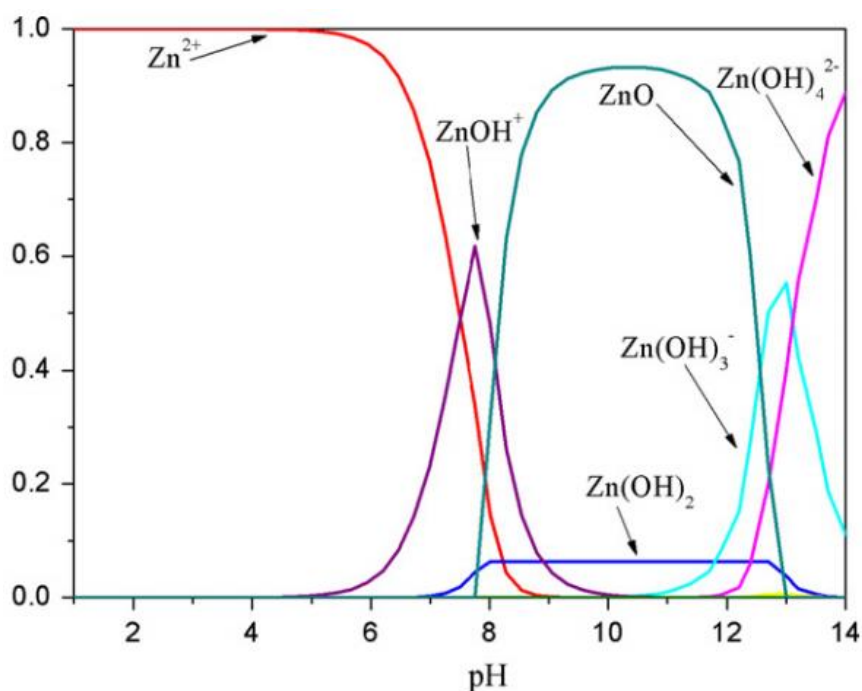
Dalším z tvarových modelů je model gradientu hustoty, který popisuje pohybu oxidu zinečnatého v okolí a na povrchu elektrody. V tomto modelu jsou tvarové změny způsobeny změnami hustoty elektrolytu v těsném okolí elektrody. Když je hustota elektrolytu v okolí elektrody vyšší, tak se v místě vyšší hustoty zvyšuje také množství oxidu zinečnatého. Při nabíjení je hustota elektrolytu vyšší v horní části elektrody, v případě vybíjení je hustota elektrolytu vyšší ve spodní části elektrody. Přenos oxidu zinečnatého je v případě nabíjení menší než při vybíjení. Rozdílná hustota ZnO zapříčiňuje přenos aktivní hmoty z jedné části elektrody na část druhou. Toto chování je částečně ovlivněno gravitačním polem Země. Tento přenos aktivní hmoty má za následek tvarové změny zinkové elektrody. V modelu gradientu hustoty jsou tvarové změny primárně přisuzovány rozdílným hustotám čistého elektrolytu, elektrolytu nasyceného oxidem zinečnatým a změnám ovlivněných gravitačním polem. Model gradientu hustoty byl popsán R. E. F. Einerhandem [26].

2.3 Pasivace zinkové elektrody

Při pasivaci zinkové elektrody dochází k vytváření vrstev oxidu zinku na povrchu zinkové elektrody. Vrstva oxidu pak může částečně nebo úplně zabraňovat přístupu elektrolytu k elektrodě. Pokud je zabráněno přístupu částečně, může docházet ke zpomalování elektrochemických procesů uvnitř akumulátoru. Pokud je vrstva příliš silná, může dojít k úplnému zastavení elektrochemických procesů uvnitř akumulátoru, což zapříčiňuje nefunkčnost akumulátoru.

Při vybíjení zinkové elektrody je koncovým produktem oxid zinečnatý, který by měl převážně vznikat z přesyceného roztoku. Toto chování je možné vidět z Rovnice 2 (kap. 1.1.). V tomto případě dochází k tvorbě hydroxidu zinečnatého, který je dobře porézní a zlepšuje difúzní vlastnosti zinkové elektrody. Při nízkém pH při rychlém vybíjení zinkové elektrody ale dochází k tvorbě vrstvy oxidu zinečnatého ZnO. Tato vrstva je velmi málo rozpustná a je nejčastěji spojována s pasivací zinkové elektrody. Vrstva oxidu zinečnatého bude výrazněji růst v přítomnosti hydroxidu zinečnatého

Zn(OH)_2 [27]. Tím může docházet ke snížení difúze iontů v oblasti zinkové elektrody, která může vést k pasivaci zinkové elektrody.



Obr. 6 Diagram znázorňující zinkové fáze v pH 0-14. Pro koncentraci Zn^{2+} 0,0001 M. Převzato z [27].

2.4 Samovybíjení zinkové elektrody

Tabulkové hodnoty elektrodového potenciálu zinku jsou -0,76 V oproti standardní vodíkové elektrodě (SHE). Standardní vodíková elektroda tvoří základní jednotku termodynamické stupnice oxidačně-redukčních potenciálů. SHE je nastavena jako standardní hodnota elektrodového potenciálu. Standardní hodnota elektrodového potenciálu je určována při standardizované teplotě 25 °C a při normálním tlaku. Reversibilní potenciál u zinkové elektrody je výrazně menší, než který je u standardní vodíkové elektrody. Díky menšímu reversibilnímu potenciálu je zinková elektroda nestabilní a dochází na ní k přeměně zinku na oxid zinečnatý za současné tvorby vodíku. Toto chování je popsáno v rovnici 5.

Vytváření vrstev na kovech, mezi které patří i zinek, je závislé na hodnotě pH. Při vybíjení zinkové elektrody dochází k vysrážení vrstvy $\text{ZnO}/\text{Zn(OH)}_2$ [12]. Alkalita (pH) elektrolytu určuje stabilitu vysrážené vnější vrstvy, která napomáhá ke zlepšení difúzních vlastností.

K potlačení samovybíjení akumulátoru může pomoci použití velmi čistého materiálu pro elektrody i pro elektrolyt, protože nečistoty v elektrolytu a v materiálu elektrod mohou vést k vývinu vodíku na zinkové elektrodě.

2.5 Koroze zinkové elektrody

Ke korozi zinku dochází především v neaktivním stavu akumulátoru (bez průchodu proudu) při současném vývinu vodíku. Toto chování je uvedeno v Rovnici 5 a určuje rychlost samovybíjení akumulátoru. Ke korozi zinku může docházet při katodické polarizaci zinkové elektrody. Zde dochází k rozložení molekul vody na zinkové elektrodě. Tento jev je popsán v Rovnici 6.



V Rovnici 6, oproti Rovnici 5, probíhají chemické reakce za účasti proudu. Při této reakci může docházet k významné redukci nabíjecí kapacity akumulátoru. Z Obr. 6 je patrné, že chování zinkové elektrody je také závislé na pH. Z diagramu je dále patrné, že k vývinu vodíku dochází, když se zinková elektroda nachází kolem nulového potenciálu [5].

K dalším dějům, při kterých může dojít k potlačení koroze na zinkové elektrodě, patří nárůst ucelené vrstvy oxidu na povrchu zinkové elektrody. Tato vrstva může částečně pomoci potlačit negativní elektrodové děje. Dalším způsobem, jak potlačit korozi zinku, je přidání organických nebo anorganických aditiv, které mohou snižovat korozi zinku. Tato aditiva mohou zabraňovat korozi vytvořením ochranné vrstvy na povrchu elektrody. V případě použití aditiv je nutné brát v úvahu dva faktory, aby nedocházelo k samovybíjení akumulátoru a současně aby nedocházelo k pasivaci elektrody při nabíjení a vybíjení akumulátoru. Jedním z aditiv, která byla vyhodnocena jako nejvhodnější, byl polyethylenglykol. Ten dosahuje dobrých výsledků v případě obou výše zmíněných faktorů [28].

3 ADITIVA POTLAČUJÍCÍ DENDRITICKÝ RŮST

Aditiv, která potlačují dendritický růst, tvar a velikost depozitu, je velké množství. Většinou ale spolu s příznivými vlastnostmi na funkci akumulátorů mají také významné negativní vlastnosti. Příznivý vliv mají např. kovy a povrchově aktivní látky (surfaktanty).

Surfaktanty jsou nejčastěji používány s cílem potlačit dendritický růst, který významně ovlivňuje životnost celého akumulátoru. Nejčastěji používanými surfaktanty jsou Triton X-100 [29], DTAB (dodecyl trimethyl ammonium bromide) [30], CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) [31] a další. Přidáním aditiv by mělo dojít k ovlivnění přemísťování iontů zinku v elektrolytu. Se změnou rychlosti přenosu elektronů dochází ke zpomalování depozice zinku a k blokování aktivních míst částicemi surfaktantů. Částice surfaktantů mají hydrofobní a hydrofilní část. Hydrofobní část je natočena směrem k povrchu, a tím vytváří bariéru pro přístup iontů k povrchu elektrody [32].

3.1 Výběr vhodných aditiv

Výběr aditiv byl proveden v několika krocích. Částečně bylo vycházeno z měření a výsledků bakalářské práce se zaměřením na studium vlivu organických aditiv na vlastnosti Ni-Zn akumulátorů [33]. Dalším zdrojem byla závěrečná zpráva o testování vlivu elektrolytů na růst zinkových dendritů, která byla provedena na Ústavu elektrotechnologie Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT [34]. Dalším zdrojem informací o vlivu aditiv na Zn depozit byly odborné články [35, 36, 37]. Posledním zdrojem byly stránky výrobců chemikálií, kde byla vytipována vhodná aditiva, u kterých nebyl v odborných článcích publikován jejich vliv na tvorbu Zn depozitu a u kterých je předpokládán možný příznivý vliv na tvorbu depozitu. Vybraná aditiva jsou používána v galvanickém průmyslu jako leštidla do zinkovacích lázní a v kosmetickém průmyslu jako smáčedla. Kvůli jejich hojnému využití v průmyslu jsou vybraná aditiva levná a snadno dostupná.

Diplomová práce je zaměřena na studium vlivu vybraných organických aditiv na zinkový depozit. Vlastnosti organických aditiv a jejich dopad na tvorbu zinkového depozitu na záporné elektrodě bude zkoumán pomocí několika analytických metod, a to práškovou rentgenovou difrakcí (XRD) a pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Vybraná aditiva

- Lugalvan G35

Lugalvan G35 je vodný roztok polyethyleniminu s nízkou molární hmotností a pH 10 – 12. Je využíván jako leštidlo zinkových lázní v galvanickém průmyslu. Je dodáván jako 50% roztok firmou BASF [38].

- Abeson Na 50

Abeson Na 50 je alkylbenzensulfonan sodný vyráběný neutralizací alkylbenzensulfonové kyseliny. Abeson Na 50 je anionaktivní tenzid s dobrými pěnotvornými, smáčecími a emulgačními vlastnostmi. Je používán jako univerzální tenzid ve velkém množství průmyslových odvětví. Dodává ho firma Enaspol jako 50% roztok [39].

- Flavol KDA

Viskózní, světle žlutý roztok cocamidopropyl betainu. Flavol KDA je jemný amorfni tenzid využívaný jako zesilovač pění a viskozity a také jako smáčedlo v tenzidových směsích a čisticích prostředcích pro domácnost a průmysl. Je dodáván jako 40% roztok firmou Enaspol [40].

- Triton X-100

Viskózní bezbarvý roztok polyethylen glycol phenyl etheru. Triton X-100 je neiontová povrchově aktivní látka využívaná v průmyslu při pokovování kovů. Je dodávána firmou Sigma-Aldrich.

- Span 85

Span 85 je biologicky odbouratelná neiontová povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové. Velmi účinný jako emulgátor, detergent nebo disperzní činidlo. Využíván v kosmetickém průmyslu. Je dodáván firmou Sigma-Aldrich jako 60% roztok.

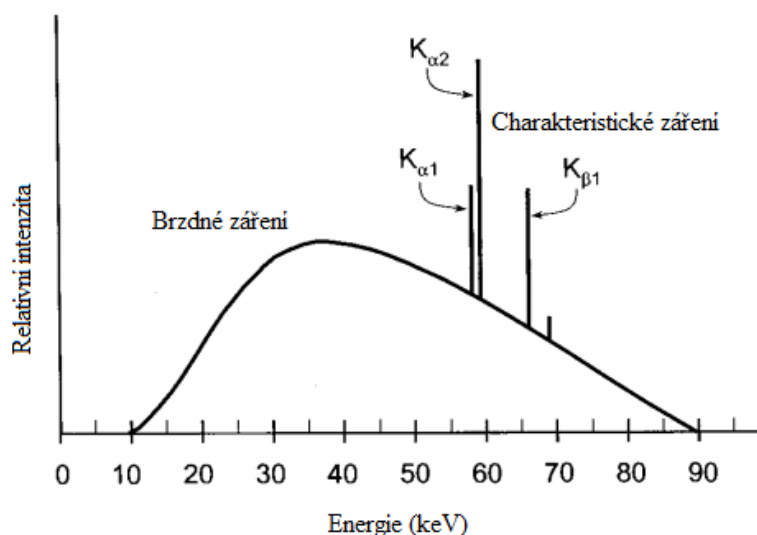
4 POUŽITÉ MĚŘÍCÍ METODY

Kapitola Použité měřicí metody se zabývá popisem jednotlivých měřících metod, které byly použity pro vyhodnocení experimentů zaměřených na studium vlivu organických aditiv na strukturu deponovaných zinkových struktur. Pro podrobné studium zinkových struktur byl použit rentgenový difraktometr Rigaku MiniFlex HR 600 a pro pořízení fotografií jednotlivých struktur ovlivněných organickými aditivami byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan Vega 3.

4.1 Vznik rentgenového záření

Tato kapitola popisuje vznik rentgenového záření. Tohoto záření využívají obě níže popsané měřicí metody.

Rentgenové záření je elektromagnetické záření dosahující vlnových délek od 10^{-8} až po 10^{-12} m. Vzniká při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů, které dopadají na povrch kovové elektrody, na energii elektromagnetického záření. Podle vlnové délky je možné rentgenové záření dělit na měkké rentgenové záření (větší vlnová délka) a na tvrdé rentgenové záření. Podle vzniku se rentgenové záření dále dělí na záření brzdné (vzniká v důsledku změn rychlosti pohybu elektronů) a charakteristické (souvisí se změnami energie elektronů) [41]. Rentgenové spektrum se zobrazeným brzdným a charakteristickým zářením můžete vidět na Obr. 7.



Obr. 7 Rentgenové spektrum se zobrazeným brzdným a charakteristickým zářením. Upraveno dle [42].

4.2 Rentgenová difrakce

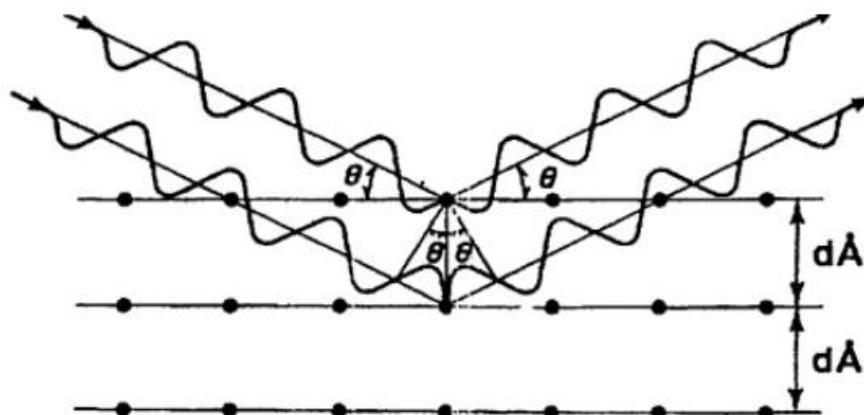
Pro měření jednotlivých zinkových struktur byl použit difraktometr Rigaku MiniFlex HR 600. Rentgenová krystalografie (XRD) je nedestruktivní metoda určená pro kvantitativní a kvalitativní analýzu rozličných materiálů. Tato metoda přináší informace o parametrech krystalové mřížky, na základě kterých můžeme identifikovat danou látku a případně poměry zastoupených fází (pokud se jedná o směsný materiál), a konečně lze pomocí XRD také za jistých podmínek určit velikost krystalitů, případně vnitřní napětí uvnitř struktury. Identifikace sloučenin probíhá na základě porovnání naměřených údajů s databázovým záznamem. Z těchto důvodů se stala rentgenová krystalografie hojně využívanou diagnostickou metodou při určování složení vzorků a materiálových vlastností zkoumaných vzorků. Tato měření najdou využití při zkoumání deponovaných povrchů ovlivněných organickými aditivami. Rietveldova analýza nám umožní určit rozměry a tvary deponovaných zinkových krystalů.

4.2.1 Princip difrakce

Rentgenová difrakce je elastický rozptyl rentgenových fotonů atomy v periodické mřížce. Rozptýlené monochromatické rentgenové paprsky, které jsou ve fázi, poskytují konstruktivní interference. Při difrakci nedochází pouze ke konstruktivní interferenci, ale také k interferenci destruktivní, kdy dochází k odečtu amplitud. Na Obr. 8 můžeme pozorovat, jak interagují dopadající paprsky se vzorkem. Toto chování je ale možné pouze v případě, že je splněna Braggova podmínka.

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta, \quad 7)$$

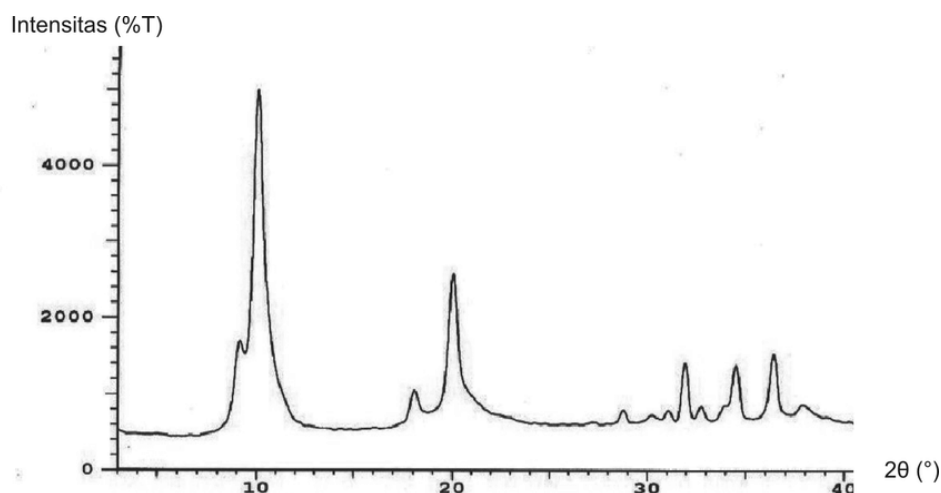
kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka, d je mezivzrostová vzdálenost a θ představuje úhel, pod kterým dopadá RTG záření.



Obr. 8 Grafická interpretace Braggovy podmínky. Převzato z [43].

Z Braggovy podmínky lze zjistit, že ke konstruktivním interferencím dochází pouze v případě, kdy je uvedený dráhový rozdíl roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého rentgenového záření. Na určité osnově mřížkových rovin může vzniknout pouze tolik řádů difrakcí, kolik celých čísel n vyhovuje podmínce $n \cdot \lambda < 2 \cdot d$ [44].

Na výše popsaném principu funguje rentgenová difrakční analýza. Vlnění tvořené ve zdroji rentgenového záření dopadá pod rozdílnými úhly na vzorek. Toto odražené vlnění je poté zaznamenáváno detektorem a vyhodnoceno pomocí počítače a programů sloužících pro vyhodnocení. Výstupem zaznamenaného měření je difrakční spektrum (difraktogram), který je uveden na Obr. 9. Tento difraktogram poté můžeme dále analyzovat a získat z něj potřebné informace o měřeném vzorku.



Obr. 9 Záznam měření provedeného pomocí rentgenové difrakční analýzy. Převzato z [45].

4.2.2 Rietveldova analýza

Rietveldova analýza byla publikována roku 1967 nizozemským vědcem a krystalografem H. M. Rietveldem. Tato analýza se stala jednou z nejužívanějších matematických metod k určování krystalové struktury. Oblast, na kterou mělo objevení této metody největší dopad, byla rentgenová strukturní analýza. Rietveldova analýza nám umožňuje získat přesnější data o struktuře vzorku, ale neslouží k přesnému určení struktury látky. V případě Rietveldovy analýzy se snažíme o co nejpřesnější namodelování naměřeného spektra pomocí matematických funkcí, které odrážejí fyzikální vlastnosti dané látky.

Rietveldova analýza nám přináší rozličné informace o struktuře materiálu, jako jsou velikost jednotlivých částic materiálu a jakým směrem jsou tyto částice rosteny (přednostní orientace), jednotlivé mřížkové parametry, defekty krystalové mříže a vzájemné poměry mezi jednotlivými fázemi. Pro správné vyhodnocení naměřeného záznamu je nutné znát přibližný strukturní model, podle kterého se následně snaží

program najít nejlepší shodu pomocí metody nejmenších čtverců [46].

Rietveldova analýza může sloužit pro analýzu přednostních orientací krystalů u deponovaných struktur. Přednostní orientace krystalů poskytuje informaci o tom, jakým směrem krystal roste. Velikost růstu v daném směru (u simulace matematickou funkcí Pseudo-Voight) je reprezentována March koeficientem. Pokud je March koeficient větší než jedna, dochází u krystalu k nárůstu v daném směru. Pokud je March koeficient menší než jedna, dochází k potlačení růstu krystalu v daném směru.

4.2.3 Komponenty rentgenového difraktometru

Rentgenový difraktometr se skládá ze tří základních částí. Je to zdroj rentgenového záření, držák vzorků a detektor rentgenového záření. Všechny tyto části je možné pozorovat na Obr. 10.



Obr. 10 Součásti rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex 600 HR. Převzato z [47].

Dalšími nezbytnými součástmi rentgenového difraktometru jsou filtry (pro použití úzkého svazku rovnoběžného záření) a clony (ořezávají paprsek ve vertikálním a horizontálním směru). Součásti jako filtry a clony upravují RTG záření do požadované podoby.

4.2.4 Příprava vzorku

Příprava vzorku pro měření je důležitou a nezbytnou součástí celého procesu měření pomocí XRD. Pokud bychom při přípravě vzorků nedodržovali předepsané postupy, docházelo by k snižování kvality samotného měření. Vzorek se ukládá do držáků, které jsou určené pro měření pomocí XRD (Obr. 11).



Obr. 11 Umístění vzorku v držáku pro měření pomocí XRD.

V případě umístění pevného materiálu na držák je důležité zachování rovinnosti daného materiálu. Dále je důležité vyrovnat výšku měřeného materiálu s okrajem držáku. Pokud by materiál přesahoval nebo by naopak byl pod úrovní okraje držáku, mohlo by docházet k posunu maxim oproti jejím reálným hodnotám. Při přípravě práškového vzorku je nutné zajistit stejnorodost po celém povrchu vzorku, aby nedocházelo při měření na různých částech vzorku k rozdílným výsledkům z důvodu, že je měřena pouze tenká vrstva na povrchu vzorku [48].

4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

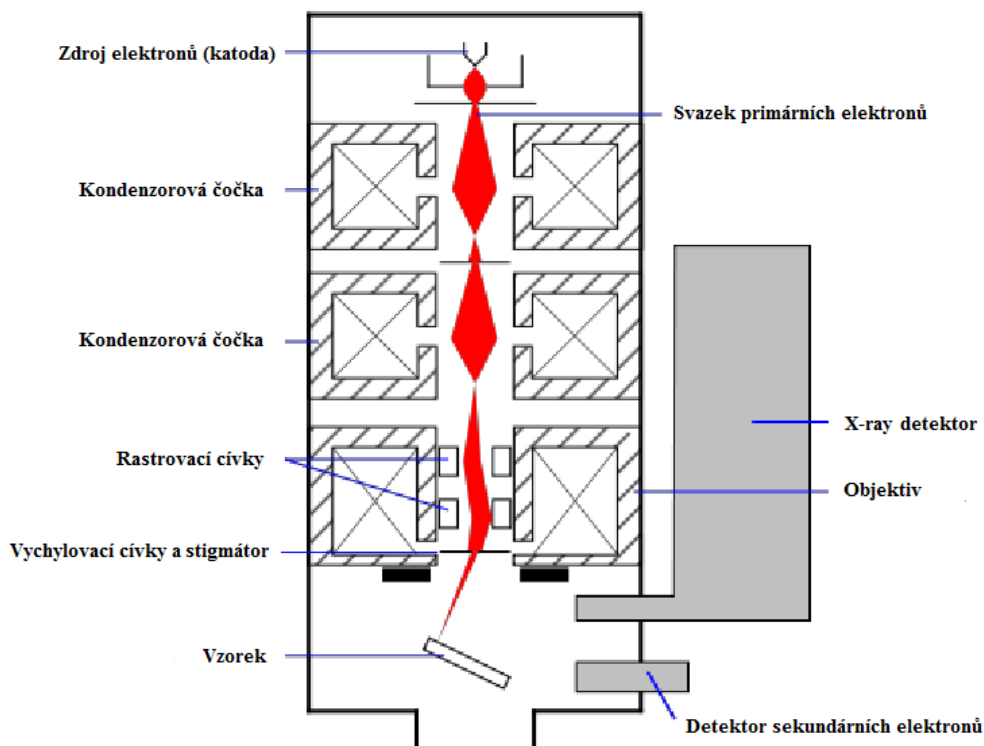
Největší rozmach v oblasti optických mikroskopů byl v 19. století. Ve 30. letech 20. století sestrojil první prozařovací elektronový mikroskop (TEM) E. Ruska a M. Knoll [49]. Následně byl na počátku 40. let 20. století sestrojen první skenovací elektronový mikroskop (SEM) V. K. Zworykinem [50].

Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie poskytuje detailní zobrazení pozorovaného vzorku. SEM umožňuje několikanásobně větší zvětšení zkoumaného vzorku, než jsme schopni pozorovat optickým mikroskopem nebo pouhým okem. Pomocí SEM jsme schopni získat informace nejen o struktuře daného materiálu, ale také můžeme provést prvkovou analýzu podobně jako u rentgenové krystalografie. Další výhodou SEM jsou minimální nároky na vzorek. Velikost vzorku není třeba před měřením nijak upravovat. Jeho velikost je omezena pouze rozměry komory elektronového mikroskopu. Pro posouzení vlivu organických aditiv na zinkovou elektrodu (tvar a struktura depozitu rostlém na zinkové elektrodě) byl použit mikroskop Tescan Vega 3, pomocí kterého

byly pořízeny detailní fotografie jednotlivých deponovaných povrchů.

4.3.1 Popis principiálního schématu SEM

Rastrovací elektronový mikroskop je primárně tvořen dvěma součástmi, a to tubusem a komorou. Principiální schéma celého SEM je zobrazeno na Obr. 12.



Obr. 12 Principiální schéma SEM. Upraveno dle [51].

Ve vrchní části Obr. 12 můžeme pozorovat zdroj elektronů (katodu). U námi používaného elektronového mikroskopu Tescan Vega 3 je jako katoda použito wolframové vlákno. Teplota zdroje dosahuje teplot kolem 2800 °C a je způsobena elektrickým proudem směřujícím do zdroje elektronů. Při této teplotě dochází k postupnému uvolňování elektronů. Zdroj elektronů je umístěn v tzv. Wehneltově válci, který směřuje svazek do prvního křížiště. Takto zaostřený svazek následně dopadá na anodu. Jelikož je mezi anodou a katodou rozdílný potenciál, dochází zde k urychlení elektronů.

Pro správnou funkci SEM je důležitá soustava kondenzorových čoček. Tyto čočky slouží k zaostření svazku primárních elektronů na co nejmenší průměr. Čočky jsou vyráběny z čistého měkkého železa a jsou usazeny v cívkách pracujících pouze ve vakuu. Na konci tubusu je systém vychylovacích cívek a stigmátor. Tyto vychylovací cívkami slouží k rastrování svazku primárních elektronů po povrchu zkoumaného vzorku. Stigmátor snižuje dopad vad čoček. Elektromagnetické čočky mají, stejně jako čočky

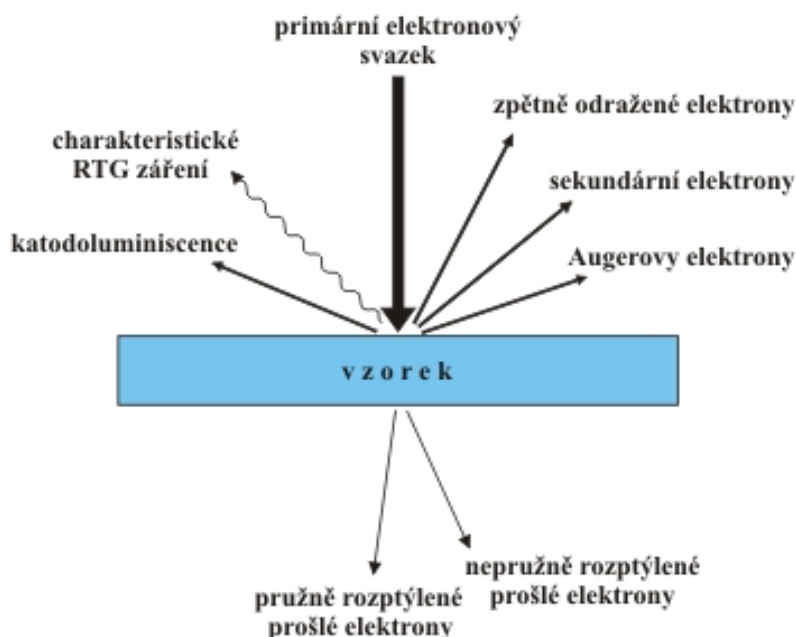
optické, velké množství vad. Nejčastějšími vadami jsou vada sférická, osový astigmatismus, chromatická vada a difrakční vada.

Další částí elektronového mikroskopu je komora, která je zpravidla umístěna ve spodní části elektronového mikroskopu. V komoře jsou umístěny detektory a vzorek. Detektory detekují signály emitované při průchodu svazku primárních elektronů vzorkem. Jednotlivé signály jsou popsány v kap. 4. 3. 2 a zobrazeny na Obr. 13.

Pro dobré zobrazení zkoumaného materiálu je nutné dodržovat pravidla pro přípravu vzorku. Hlavním kritériem pro zajištění dobrého zobrazení je vysoká čistota vzorku. Dále by měl zkoumaný materiál vyzařovat velké množství sekundárních elektronů při ozáření svazkem primárních elektronů a být při ozáření dostatečně stabilní. Dobré stability můžeme dosáhnout např. sušením zkoumaného materiálu při stálé teplotě.

4.3.2 Vznik signálů při průchodu vzorkem

Při průchodu svazku primárních elektronů vzorkem dochází k emitování velkého množství signálů. Nejdůležitějšími signály pro použití v oblasti elektronové mikroskopie jsou sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony a samotné rentgenové záření.



Obr. 13 Signály vznikající při dopadu svazku primárních elektronů na povrch pevné látky [52].

Sekundární elektrony – Sekundární elektrony vznikají při vyražení z vnější elektronové slupky atomů vzorku. Tyto elektrony jsou generovány pouze v určité hloubce, která se pohybuje okolo desítek nm. Takto vyražené elektrony mají velmi nízkou energii. Dosahují pouze poloviční energie jako svazek primárních elektronů, který dopadá na vzorek [53].

Zpětně odražené elektrony – Zpětně odražené elektrony jsou v podstatě primární elektrony, které interagovali se vzorkem a u kterých došlo k malým ztrátám energie. Generace těchto elektronů je z hloubky kolem desítek μm . Tyto elektrony nesou informaci o materiálovém kontrastu [54].

Charakteristické RTG záření – Charakteristické RTG záření vzniká v případě, pokud primární urychlený elektron vyrazí některý elektron z atomu vzorku na některé vnitřní hladině, tzn. na hladině, která je blízko jádru. Po vyražení elektronu vznikne prázdné místo a nepřítomnost elektronu naruší rovnovážný stav atomu. Takto ionizovaný atom spěje do stavu s minimální energií tak, že prázdné místo je obsazeno elektronem z vyšší energetické hladiny. Rozdíl energií těchto dvou hladin je následně vyzářen ve formě RTG záření. Charakteristické RTG záření umožňuje provádět prvkovou analýzu vzorku [54].

5 SHRNU TÍ CÍLŮ

První z cílů diplomové práce je prostudování teoretických poznatků z oblasti vlivu organických aditiv na elektrochemické procesy ovlivňující parametry akumulátorů Zinek-vzduch.

Z teoretických poznatků uvedených v předchozích kapitolách je zřejmé, že organická aditiva mají zásadní vliv na morfologii zinkového depozitu, který se tvoří při cyklování akumulátorů. Nárůst tohoto depozitu má velký vliv na funkčnost a životnost celého akumulátoru a může vést až k úplnému zničení akumulátoru. Z těchto důvodů se tato diplomová práce zabývá studiem vlivu organických aditiv na deponované vrstvy zinku. Tato aditiva mohou mít pozitivní vliv na porozitu a přerozdělení depozitu po celé vrstvě zinkové elektrody. Další významnou oblastí jejich působení může být příznivý vliv na vývin vodíku a rozpouštění (korozi) zinkového depozitu.

Před zahájením samotných experimentů bylo třeba provést několik důležitých kroků. Nejprve bylo nutné vytipovat a získat vzorky vhodných organických aditiv na základě předchozího studia odborné literatury.

V experimentální části bude provedena příprava jednotlivých vzorků elektrolytu s přidanými aditivy: Lugalvan G35, Abeson Na 50, Flavol KDA, Span 85 a Triton X-100. Dalším krokem bude výroba elektrod pro měření. Aktivní část těchto elektrod bude z cínu, další část z mosazného drátu. Pro měření bude připravena měřicí sestava s testovacími zkumavkami. Po provedení depozic vzorků budou elektrody vysušeny. Deponované struktury ovlivněné organickými aditivy budou následně zkoumány pomocí rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex 600 HR a rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega 3. Výsledkem zkoumání poté bude vyhodnocení vlivu organických aditiv z naměřených difraktogramů a fotografií pořízených pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

Další částí diplomové práce bude posouzení vlivu aditiv na vývin vodíku a rozpouštění zinkového depozitu na záporné elektrodě. Vliv aditiv na vývin vodíku a rozpouštění zinkového depozitu bude posuzován v roztoku 6 mol/l KOH.

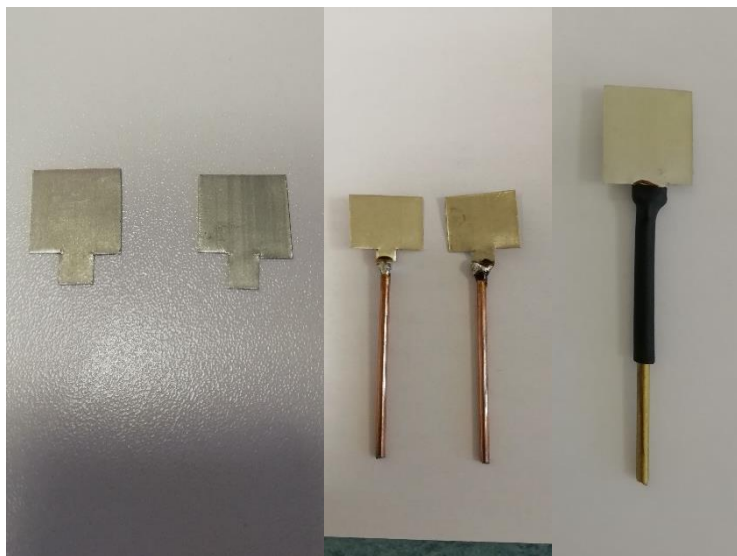
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato kapitola je zaměřena na popis postupu jednotlivých experimentů provedených v rámci diplomové práce a na vyhodnocení provedených experimentů. Experimentální část je primárně zaměřena na studium vlivu organických aditiv na vlastnosti zinkových depozitů a na potlačení dendritického růstu, který může vést až k úplnému zničení celého akumulátoru. Cíle experimentální části jsou uvedeny v kap. 5. Před provedením samotných experimentů byly připraveny elektrody a namíchán základní roztok, do kterého byla následně přimíchána aditiva v přesných koncentracích. Depozice byly provedeny v tříelektrodovém zapojení připojené k měřicí stanici BioLogic EC-lab. Deponované povrchy byly následně zkoumány pomocí elektronového mikroskopu Tescan Vega 3 (detailní fotografie povrchu deponovaných struktur) a rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex 600 HR (difraktogramy pro jednotlivé vzorky, tyto difraktogramy byly následně vyhodnoceny pomocí počítače a programu PDXL).

6.1 Příprava deponovaných struktur

6.1.1 Příprava elektrod

Elektrody byly vyrobeny z cínového plechu. Pracovní plocha elektrody byla čtvercová o délce strany 1,5 cm (aktivní plocha elektrody byla 2,25 cm²) a tloušťce 0,5 mm. K pracovní části elektrody byl připájen mosazný drát (Obr. 14). Pomocí mosazeného drátu byly k pracovní části elektrody přivedeny elektrické veličiny (proud a napětí).



Obr. 14 Vlevo aktivní plocha elektrody, ve středu připájená aktivní plocha elektrody a vpravo kompletní cínová elektroda.

Pájený spoj bylo nutné odizolovat smršťovací bužírkou, aby se pájka neuvolňovala do měřených roztoků (Obr. 14 vpravo). Před měřením bylo nutné každou elektrodu očistit v roztoku 10% kyseliny chlorovodíkové (dvakrát po dobu 30 sekund), opláchnout v destilované vodě a osušit. S takto připravenou elektrodou bylo možné provést experiment.

Na Obr. 15 je vlevo vyfocena referenční elektroda a protielektroda. Referenční elektroda byla vytvořena ze zinkového drátu připájeného k drátu mosaznému, depozice byly tedy prováděny vůči rovnovážnému potenciálu $Zn/ZnOH_4^{2-}$. Pájený spoj byl odizolován smršťovací bužírkou, aby nedocházelo k rozpouštění pájeného spoje do roztoků. Vpravo je vyfocena protielektroda. Ta byla vytvořena z niklové sítě, která měla pracovní plochu $2,5\times$ větší než pracovní elektroda.



Obr. 15 Vlevo referenční elektroda, vpravo protielektroda.

6.1.2 Příprava roztoků

Dalším přípravným krokem bylo namíchání jednotlivých roztoků. Jako první byl namíchán základní roztok, do kterého byla následně přimíchána organická aditiva v různých koncentracích.

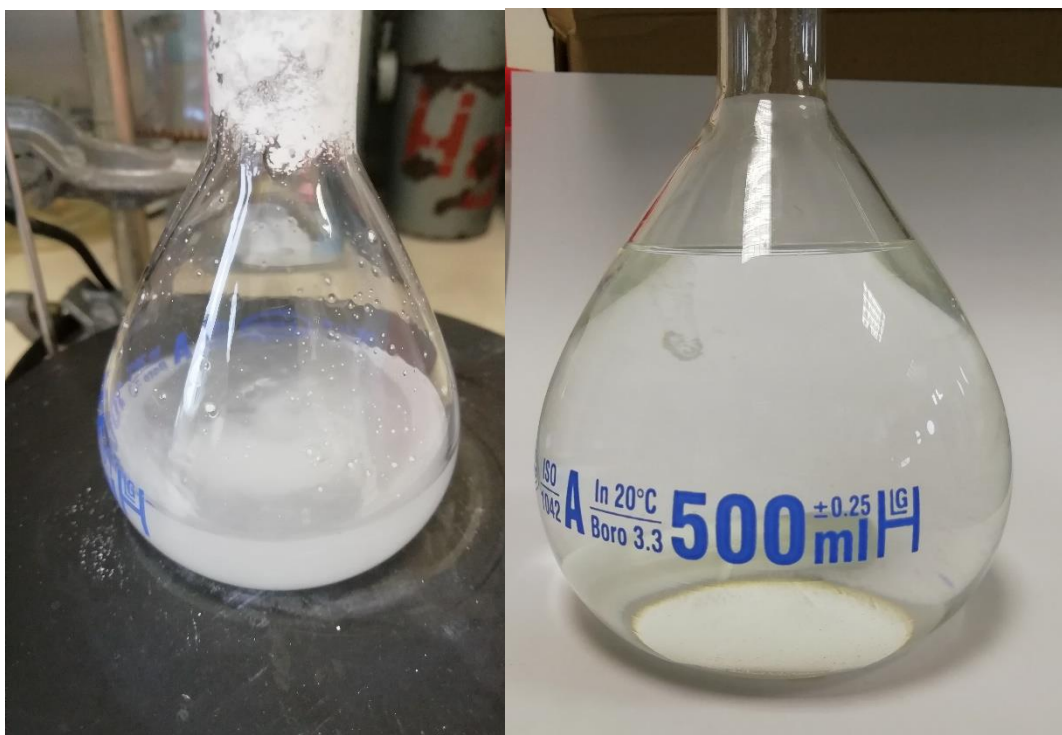
Základní roztok byl namíchán o objemu 500 ml s koncentrací 6 mol/l hydroxidu draselného a oxidu zinečnatého. Molární hmotnost KOH byla 56,11 mol/l. Pro vytvoření 500 ml 6 mol roztoku bylo použito 168,33 g hydroxidu draselného. Výpočet je popsán v Rovnici 8.

$$\frac{m_{KOH} * 6}{V} = \frac{56,11 * 6}{0,5} = 168,33 \text{ g}, \quad 8)$$

kde m_{KOH} je molární hmotnost hydroxidu draselného a V je požadovaný objem

roztoku. Rovnovážná koncentrace ZnO v roztoku 6 mol/l KOH je 37,35 g/l, proto bylo do výsledného roztoku použito 18,675 g oxidu zinečnatého.

V malém množství demineralizované vody byl rozmíchán hydroxid draselný. Míchání probíhalo za zvýšené teploty kolem 200 °C až do úplného zprůhlednění roztoku. Po rozpuštění KOH byl do roztoku přidán oxid zinečnatý. Rozpuštění ZnO probíhalo stejně jako u KOH za zvýšené teploty. Vysoká koncentrace hydroxidu a zvýšená teplota napomáhá rozpouštění ZnO. Koncentrovaný roztok byl po krátkém zchladnutí doplněn demineralizovanou vodou na přibližný objem 500 ml. Na přesný objem 500 ml byl roztok doplněn po zchladnutí roztoku na běžnou pokojovou teplotu.



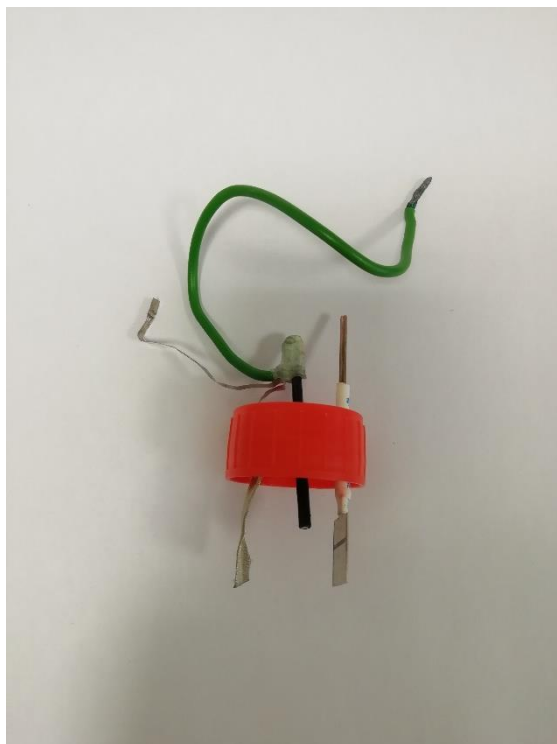
Obr. 16 Vlevo základní roztok po přidání KOH, vpravo po úplném rozmíchání ZnO.

Do zkumavek byla poté umístěna organická aditiva o předem určených koncentracích. Aditivum bylo poté rozředěno 30 ml roztoku 6 mol/l KOH a oxidu zinečnatého. Před samotným zahájením měření v tříelektrodovém zapojení bylo nutné důkladně aditiva v roztoku rozmíchat, abychom dosáhli co nejrovnoměrnější koncentrace aditiv v celém objemu měřeného vzorku.

6.1.3 Průběh měření

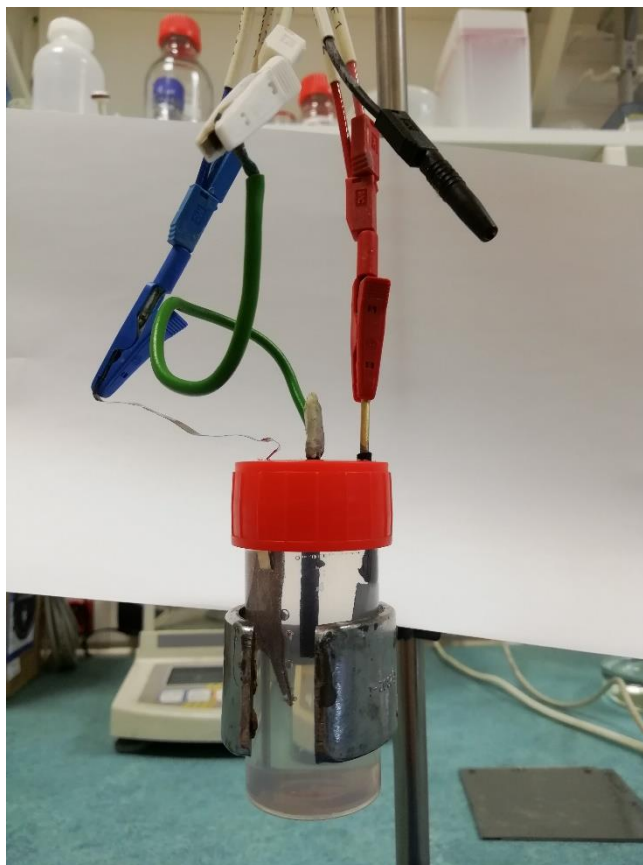
Před zahájením měření v tříelektrodovém zapojení bylo nutné připravit měřicí soustavu. Ta sestávala z úchytu zkumavky, zkumavky s upraveným uzávěrem a kabeláže připojené k měřicí stanici BioLogic EC-lab.

Roztok byl umístěn ve zkumavce se šroubovatelným uzávěrem. Pro uchycení pracovní, referenční elektrody a protielektrody bylo nutné do víčka vyvrtat otvory, do kterých byly poté jednotlivé elektrody připevněny. Pracovní elektroda byla před měřením znovu omyta, aby nedocházelo ke kontaminaci měřicího vzorku. Referenční elektroda a protielektróda byla mezi jednotlivými měřeními omyta demineralizovanou vodou, aby nedocházelo k přenosu aditiv mezi vzorky.



Obr. 17 Sestava měřící zkumavky. Vlevo proti elektroda, uprostřed referenční elektroda a vpravo pracovní elektroda.

Depozice zinku probíhala s využitím dvou metod. První metodou měření byla galvanostatická depozice (při konstantním proudu) a druhou potenciostatická depozice (při konstantním přepětí). Při galvanostatické depozici byl nastaven konstantní proud 5 mA/cm^2 . Při velikosti aktivní plochy elektrody $2,25 \text{ cm}^2$ byl výsledný konstantní proud $11,25 \text{ mA}$. Při potenciostatické depozici bylo konstantní přepětí nastaveno na 150 mV oproti rovnovážnému potenciálu elektrody, tj. přechodu $\text{Zn}/\text{ZnOH}_4^{2-}$. Oproti zadání diplomové práce, byly zvoleny výše uvedené proudové hustoty na základě konzultace s vedoucím diplomové práce, kvůli lepšímu zhodnocení vlivu aditiv na tvorbu mechového depozitu (k tvorbě mechového depozitu dochází při nízkých proudových hustotách) a dendritického růstu.



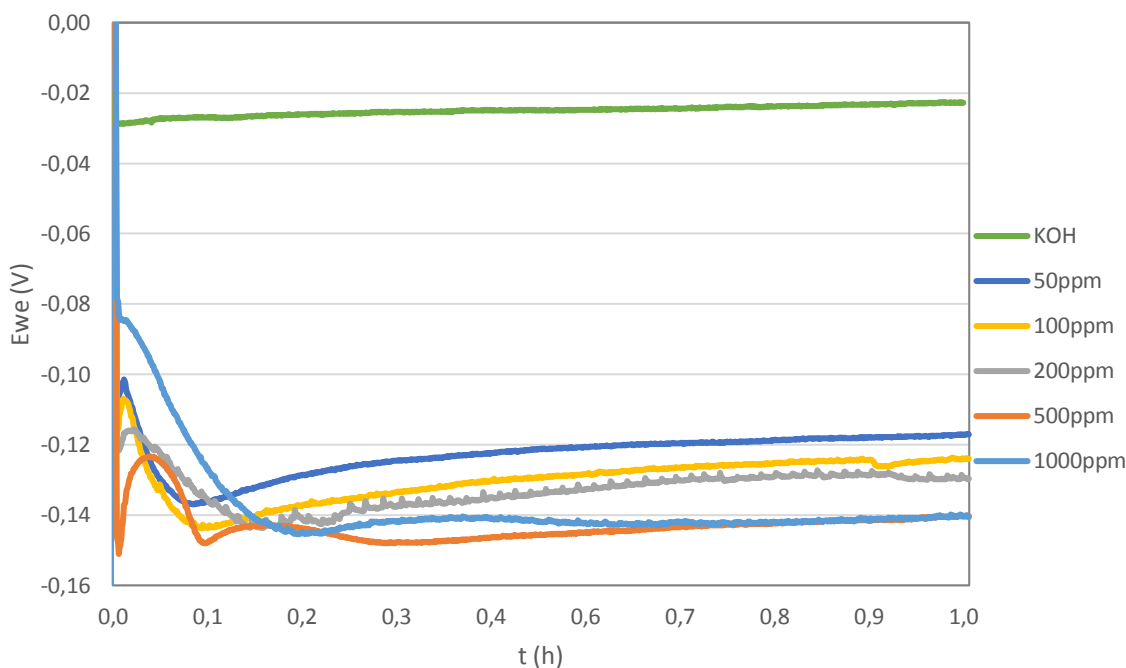
Obr. 18 Třielektrodové zapojení.

Oba způsoby měření probíhaly po dobu 60 minut. Tento čas byl zvolen na základě poznatků z měření v rámci bakalářské práce [33] a z testovacích měření v rámci diplomové práce. Testovací měření bylo prvotně nastaveno na 30 minut. Při tomto čase ale nedocházelo k dostatečně výrazným změnám morfologie povrchu zinkových elektrod a k nárůstu dendritů. Doba 30 minut nepřesáhla tzv. iniciační čas, při kterém dochází k dendritickému růstu. Z těchto důvodů byl pro depozice zvolen čas 60 minut, při kterém dochází k překročení iniciačního času vzniku dendritů.

Po provedení depozice bylo nutné pracovní elektrodu vyjmout z roztoku a dvakrát opláchnout v demineralizované vodě po dobu 1 minuty. Oplach bylo nutné provést z důvodu vymytí porézních vrstev od roztoků použitých při depozici. Takto očištěné elektrody byly umístěny do temperované komory při teplotě 40 °C po dobu 24 hodin. Do komory byly vzorky umístěny kvůli úplnému vysušení a také kvůli zabránění postupnému samovolnému navlhání.

6.1.4 Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení za přítomnosti aditiva Lugalvan G35 v různých koncentracích při nízkých proudových hustotách

Na Obr. 19 můžeme pozorovat časový průběh elektrického potenciálu při proudových hustotách 5 mA/cm^2 . Depozice byla provedena na očištěné cínové pracovní elektrodě o velikosti aktivní plochy $2,25 \text{ cm}^2$.



Obr. 19 Časový průběh elektrického potenciálu depozice v tříelektrodovém zapojení pro různé koncentrace aditiva Lugalvan G35 a pro roztok KOH bez přidaných aditiv při proudových hustotách 5 mA/cm^2 .

Jak je možné pozorovat na Obr. 19, elektrický potenciál se ustálil u všech koncentrací po zhruba 20 minutách. Po této době nedocházelo k žádným zásadním změnám, ale bylo možné pozorovat, že se zvyšující se koncentrací aditiva v roztoku docházelo k většímu nárůstu přepětí vůči potenciálu Zn elektrody. I velmi malá koncentrace aditiva ale vedla k významnému zvýšení přepětí vylučování zinku, a tedy je vždy nutné počítat se snížením efektivity nabíjecího a vybíjecího procesu.

U roztoku čistého KOH nedošlo k výrazným změnám potenciálu v průběhu depozice. Hodnota přepětí se celou dobu pohybovala kolem 25 mV.

U aditiva Lugalvan G35 o koncentraci 50 a 100 ppm došlo k nejmenšímu nárůstu přepětí oproti roztoku KOH bez přidaných aditiv. U koncentrace 50 ppm bylo přepětí 115 mV a u 100 ppm bylo přepětí 125 mV.

V případě koncentrace 200 ppm byl průběh značně rozkolísaný. Toto chování

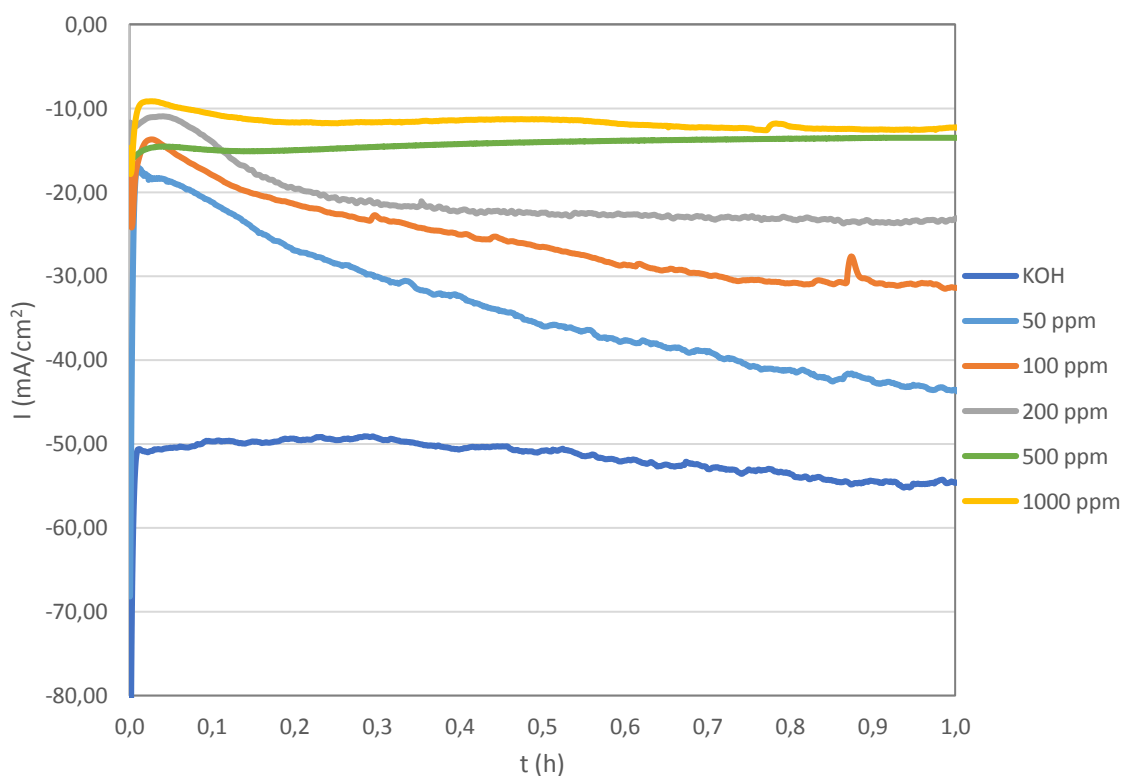
s největší pravděpodobností zapříčinil větší vývin vodíku, přepětí se pohybovalo kolem 130 mV.

U aditiva o koncentraci 500 ppm je možné pozorovat v první části depozice pokles přepětí o 30 mV. Po tomto poklesu se přepětí vrátilo zpět na hodnotu kolem 140 mV a na této hodnotě se při koncentraci 500 ppm ustálilo.

U aditiva o koncentraci 1000 ppm byl pozorován největší nárůst přepětí bez poklesu v první třetině experimentu. Přepětí dosáhlo stejné hodnoty jako v případě koncentrace 500 ppm.

6.1.5 Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení za přítomnosti aditiva Lugalvan G35 v různých koncentracích při konstantním přepětí

Na Obr. 20 můžeme pozorovat časový průběh proudové odezvy záporné elektrody při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody, což má za cíl simulovat režim vysokých proudových hustot. Depozice byla provedena na očištěné cínové pracovní elektrodě o velikosti aktivní plochy 2,25 cm².



Obr. 20 Časový průběh proudu při depozici zinku v tříelektrodovém zapojení pro různé koncentrace aditiva Lugalvan G35 a pro roztok KOH bez přidaných aditiv při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody.

Jak je možné pozorovat z Obr. 20, u aditiva Lugalvan G35 s koncentrací 50, 100 a 200 ppm docházelo v průběhu depozice k neustálému růstu proudové hustoty, a tedy ke zrychlování depozice. U aditiva Lugalvan G35 s koncentrací 500 a 1000 ppm došlo k ustálení proudu zhruba po 5 minutách. U roztoku KOH bez přidaných aditiv byl průběh proudu stabilní po dobu prvních 30 minut depozice. Po tomto čase začalo docházet k nárůstu proudové odezvy. Dále bylo možné pozorovat, že se zvyšující se koncentrací aditiva v roztoku začalo docházet k poklesu proudu.

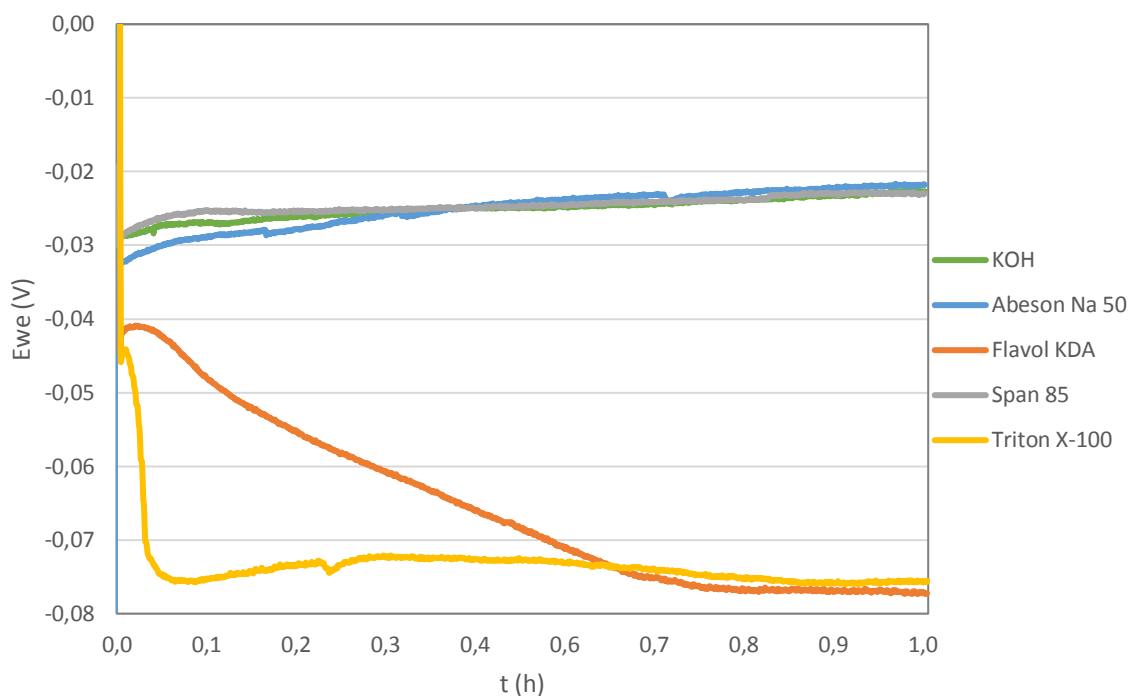
U roztoku KOH v první polovině depozice nedocházelo k žádným výrazným změnám proudu. Toto chování může naznačovat, že v první části depozice nedocházelo k zvětšování aktivní plochy depozitu. V druhé polovině depozice začalo docházet k nárůstu proudové odezvy, což může ukazovat na značný nárůst dendritů.

U aditiva Lugalvan G35 s koncentrací 50, 100 a 200 ppm docházelo k nárůstu proudové odezvy po celou dobu depozice. Nárůst proudové odezvy naznačuje nárůst aktivní plochy depozitu a k tvorbě výrazných dendritů. Bylo možné pozorovat, že se zvyšující se koncentrací aditiva v roztoku se začal snižovat nárůst proudové odezvy, což by znamenalo, že se zvyšující se koncentrací aditiva v roztoku dochází k menšímu nárůstu aktivní plochy depozitu a k menší tvorbě dendritů.

U aditiva Lugalvan G35 s koncentracemi 500 a 1000 ppm došlo k ustálení průběhu proudu po 5 minutách a od této doby do konce depozice byl průběh proudu konstantní. Toto chování značí, že v průběhu celé depozice nedocházelo k zvětšování aktivní plochy depozitu a docházelo k výraznému potlačení růstu dendritů. Fotografie elektrod a hmotnosti deponovaných struktur jsou uvedeny v kap. 6.2.3.

6.1.6 Depozice zinku v tříelektrodevém zapojení za přítomnosti aditiv při nízkých proudových hustotách

Na Obr. 21 můžeme pozorovat časový průběh elektrického potenciálu při proudových hustotách 5 mA/cm². Depozice byla provedena na očištěné cínové pracovní elektrodě o velikosti aktivní plochy 2,25 cm².



Obr. 21 Časový průběh elektrického potenciálu depozice v tříelektrodevém zapojení pro různá aditiva o koncentraci 1000 ppm a pro roztok KOH bez přidaných aditiv při proudových hustotách 5 mA/cm^2 .

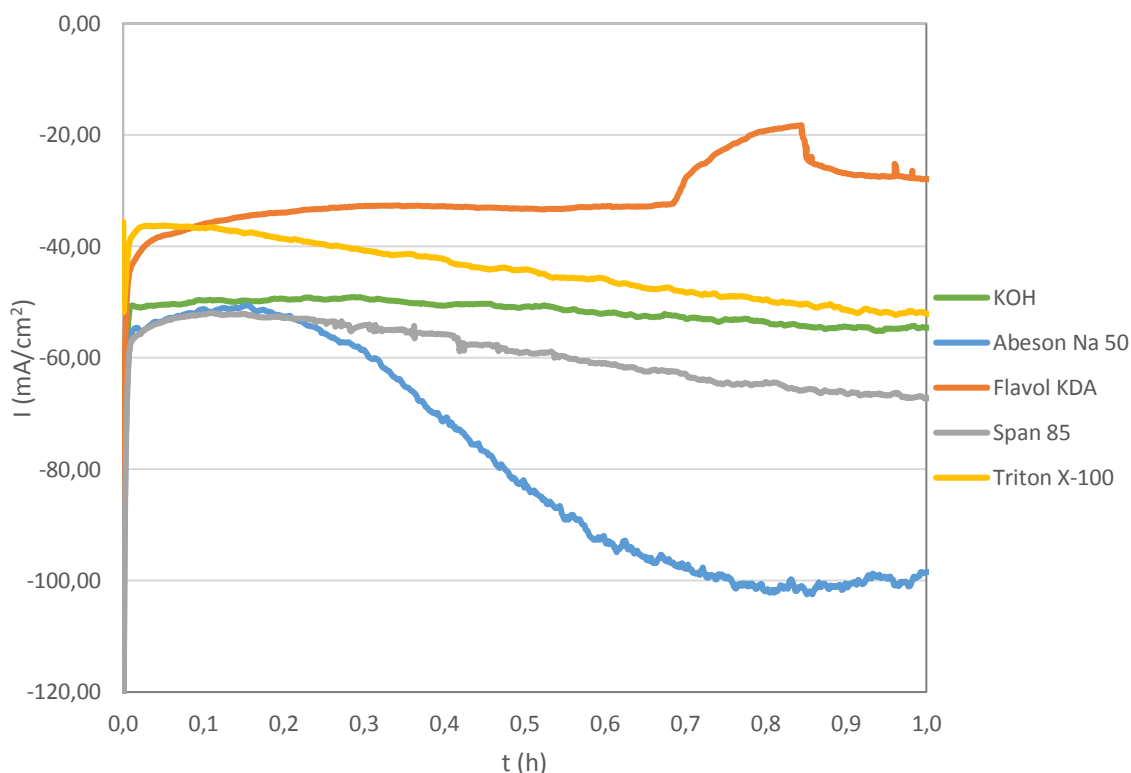
Jak je možné pozorovat na Obr. 21, u aditiv Flavol KDA a Triton X-100 došlo k výraznému ovlivnění průběhu elektrického potenciálu. V případě aditiv Abeson Na 50 a Span 85 nedošlo k výraznému ovlivnění velikosti elektrického potenciálu vůči roztoku KOH bez přidaných aditiv. U těchto aditiv a u KOH došlo na začátku depozice k mírnému poklesu potenciálu, k ustálení elektrického potenciálu došlo po 10 minutách depozice a na konci depozice byl potenciál u zmíněných roztoků totožný. Pokles na počátku depozice je možné přisoudit k nárůstu aktivní deponované vrstvy na ploše elektrody. Toto chování souvisí s nutností vzniku zárodků (nukleí), přičemž je nukleační energie větší než energie nutná pro následný růst krystalů, a proto v počáteční fázi depozice dochází ke krátkodobému nárůstu potenciálu.

U aditiva Flavol KDA došlo v prvních několika minutách k nepatrnému poklesu elektrického potenciálu. Tento pokles mohl být způsoben nárůstem deponované vrstvy na elektrodě. V další části depozice docházelo k rovnoměrnému nárůstu elektrického potenciálu, který byl zapříčiněn iniciací deponované struktury, která se vyznačuje výrazným nárůstem přepětí. V poslední třetině depozice se elektrický potenciál ustálil.

V případě aditiva Triton X-100 došlo k prudkému nárůstu elektrického potenciálu na začátku depozice. Tento výrazný nárůst potenciálu je pravděpodobně zapříčiněn iniciací deponované struktury na počátku depozice. Po tomto výrazném nárůstu elektrického potenciálu se průběh stabilizoval.

6.1.7 Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení za přítomnosti aditiv při konstantním přepětí

Na Obr. 22 můžeme pozorovat časový průběh proudové odezvy záporné elektrody při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody, což má za cíl simulovat režim vysokých proudových hustot. Depozice byla provedena na očištěné cínové pracovní elektrodě o velikosti aktivní plochy 2,25 cm².



Obr. 22 Časový průběh proudu při depozici zinku v tříelektrodovém zapojení pro různá aditiva o koncentraci 1000 ppm a pro roztok KOH bez přidaných aditiv při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody.

Jak je možné pozorovat z Obr. 22, nedošlo k ustálení proudu po celou dobu depozice ani u jednoho měřeného aditiva. U aditiva Flavol KDA se průběh proudu ustálil po 15 minutách. V čase 0,7 h depozice lze pozorovat prudký nárůst proudové hustoty. Nárůst byl pravděpodobně způsoben náhlým vývinem vodíku. Vývin vodíku byl pozorován v průběhu depozice, kdy jeho vlivem došlo k vyublání části roztoku do oblasti připojení elektrod. Tento únik roztoku krátkodobě způsobil vodivé spojení mezi elektrodami. Po odstranění vodivého spojení se průběh začal vracet k hodnotám, které byly měřeny před vývinem vodíku. Opakování experimentu nebylo provedeno z důvodu omezeného počtu elektrod.

V případě aditiva Abeson Na 50 došlo k velmi výraznému nárůstu proudové hustoty po 15 minutách depozice. Tento nárůst proudové hustoty ukazuje na růst velkých a ostrých dendritů.

Aditivum Span 85 mělo v první polovině depozice velmi podobný průběh jako roztok KOH bez přidaných aditiv. V druhé polovině depozice mělo aditivum Span 85 větší nárůst proudové hustoty než KOH. Z toho lze usuzovat, že došlo k nárůstu větších dendritů než v případě roztoku KOH.

U aditiva Triton X-100 docházelo k nárůstu proudové hustoty již od začátku depozice. Oproti KOH a aditivu Span 85 docházelo k poklesu proudové hustoty po celou dobu depozice. Nárůst proudové hustoty lze opět spojovat s nárůstem dendritů.

V případě aditiva Flavol KDA došlo k ustálení proudu po 15 minutách depozice. Takto ustálený průběh proudu byl narušen vybubláním roztoku mimo měřicí nádobu, jak bylo popsáno výše, ale vzhledem k návratu průběhu na původní hodnoty před vybubláním lze předpokládat, že by průběh byl konstantní po celou dobu depozice. Pokud by byl průběh konstantní bez výrazných proudových změn, znamenalo by to, že po 15 minutách již nedocházelo ke zvětšování aktivní plochy depozitu.

6.2 Studium vlivu organických aditiv na vlastnosti zinkového depozitu

Cílem této kapitoly je posouzení vlivu rozdílných koncentrací aditiva Lugalvan G35 a vlivu rozdílných organických aditiv o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm² a při konstantním přepětí 150 mV na morfologii deponovaných struktur. Dále je tato kapitola zaměřena na vliv aditiv na samovybíjení zinkové elektrody.

6.2.1 Vliv rozdílných koncentrací aditiva Lugalvan G35 na morfologii zinkového depozitu při nízkých proudových hustotách

U nízkých proudových hustot (5 mA/cm²) nedochází k tvorbě dendritů jako v případě vysokých proudových hustot (více než 20 mA/cm²). Místo tvorby dendritů je na záporné elektrodě pozorována tvorba výrazné mechové struktury. Depozice probíhala v roztoku 6 mol/l KOH s přidaným ZnO bez přidaných organických aditiv. Organická aditiva zásadně ovlivňují tvorbu a růst depozitu, a tím mohou dosáhnout delší životnosti celého akumulátoru.

Každá elektroda byla před měřením a po vysušení zvážena. Elektrody byly váženy z důvodu zjištění vlivu aditiv na celkovou váhu vyloučených struktur. Navážené hmotnosti vyloučených struktur jsou uvedeny v Tab. 1. V tabulce je uvedena účinnost provedené depozice. Účinnost byla vypočtena pomocí prvního Faradayova zákona elektrolýzy.

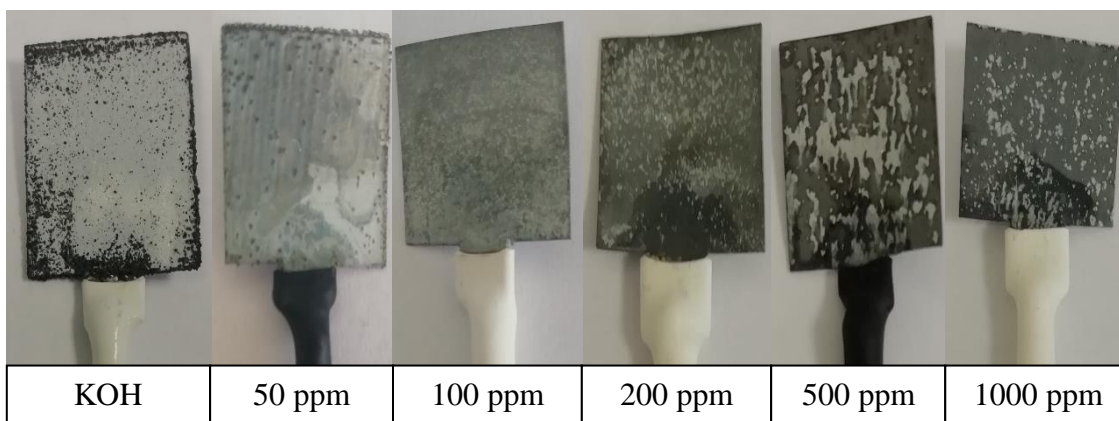
Tab. 1 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidáním aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při nízkých proudových hustotách.

Množství aditiva	KOH bez aditiva	50 ppm	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm
Hmotnost (mg)	12,4	10,8	10,3	9,4	9,0	8,8
Q (C)	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5
Faradayova účinnost (%)	90,51	78,83	75,18	68,61	65,69	64,23

Z Tab. 1 je patrné, že největší hmotnost deponované struktury byla v případě roztoku KOH bez přidání aditiv. Dále je možné pozorovat, že se vzrůstajícím množstvím aditiva v roztoku se snižuje hmotnost deponované struktury.

Teoretická hodnota hmotnosti deponované struktury pro KOH bez přidání aditiv byla 13,7 mg. U roztoku KOH bez přidání aditiv byla účinnost depozice kolem 90 %. Dále je možné pozorovat, že se zvyšující se koncentrací aditiva Lugalvan G35 začalo docházet ke snižování účinnosti celé depozice. Ke snižování účinnosti depozice docházelo z důvodu zvyšování přepětí cínové elektrody od počátku depozice, což vede ke zvyšování vývinu vodíku.

Jak je možné pozorovat na Obr. 23, změny v morfologii povrchu elektrod bylo možné sledovat i pouhým okem. Z Obr. 23 je patrný rozdíl v odstínech depozitu. Světle šedý depozit zpravidla poukazuje na větší lesklé krystaly na úrovni desítek mikrometrů, zatímco tmavě zabarvený depozit často vykazuje mikroporézní až nanoporézní vrstvu.



Obr. 23 Fotografie elektrod po depozici při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm². Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích.

U roztoku KOH bez přidání aditiv byl pozorován nárůst depozitu primárně po okrajích elektrody. Ve středu elektrody docházelo k minimálnímu nárůstu.

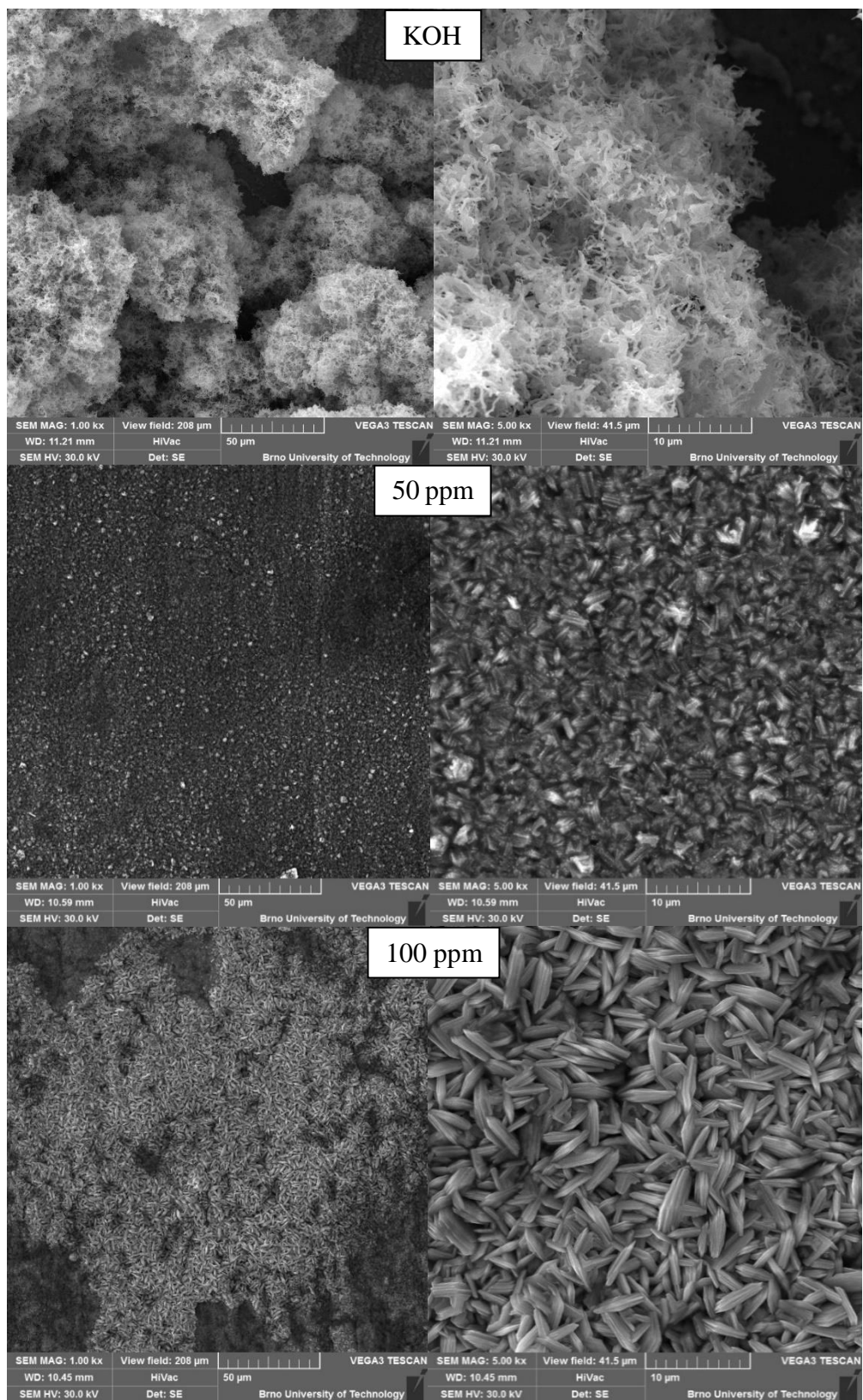
V případě aditiva Lugalvan G35 o koncentraci 50 ppm zůstal nárůst depozitu primárně na krajích elektrody stejně jako v případě KOH. Oproti KOH se změnilo zabarvení depozitu z černé na světle šedou.

U koncentrací 100 a 200 ppm docházelo k nerovnoměrnějšímu nárůstu depozitu po celé ploše elektrody. U okrajů elektrody nedocházelo k žádným výrazným změnám morfologie povrchu jako v případě KOH a koncentrace 50 ppm u aditiva Lugalvan G35.

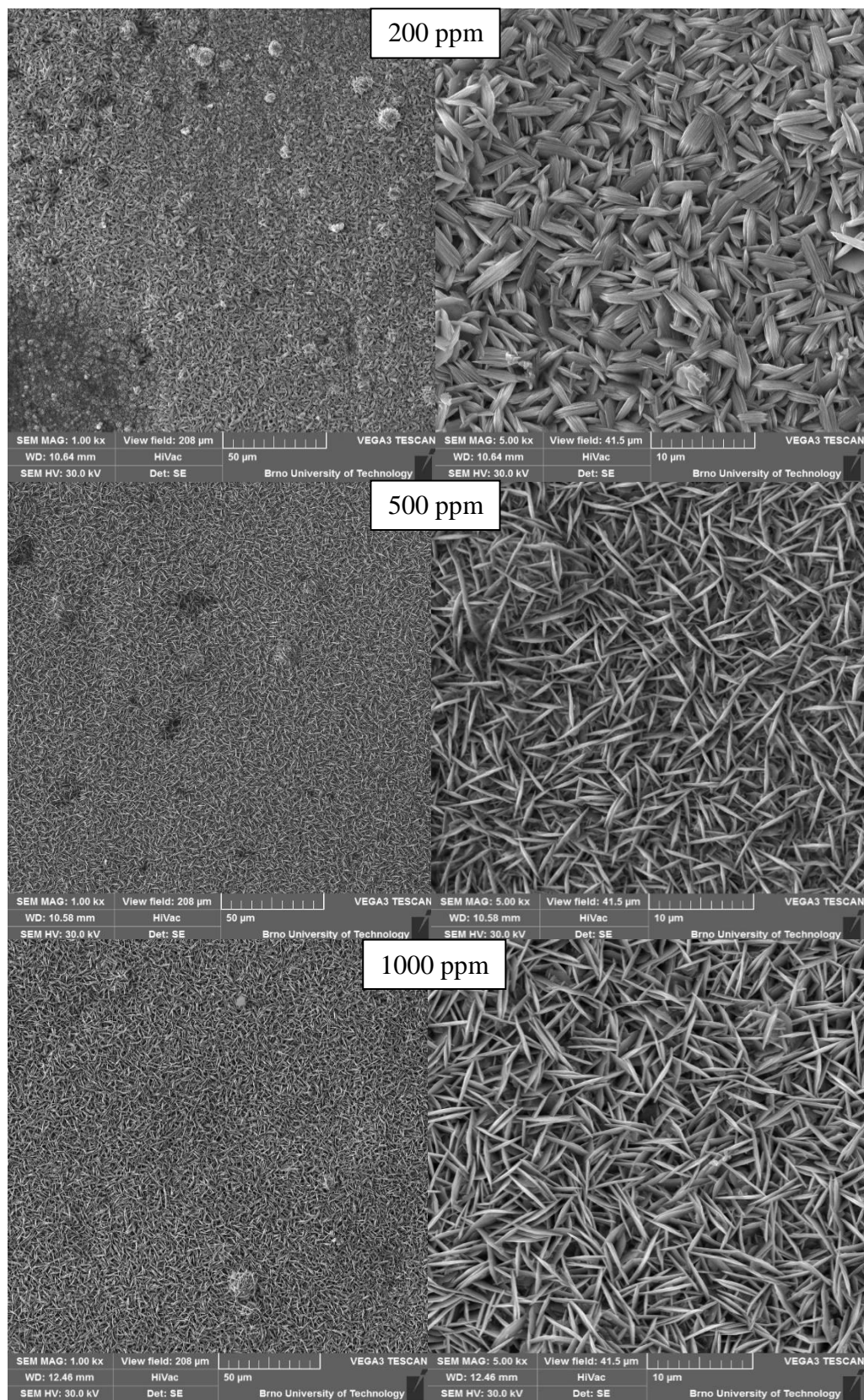
U koncentrace 500 ppm byl nárůst depozitu rovnoměrný, ale jeho zabarvení nebylo stejné po celé ploše elektrody. Kolem středu elektrody byl depozit světle šedé barvy, u krajů elektrody byl depozit výrazně tmavší. Tmavší zabarvení může poukazovat na lepší difúzní vlastnosti depozitu.

V případě koncentrace 1000 ppm bylo možné pozorovat rovnoměrný nárůst depozitu téměř po celé ploše elektrody. V okrajových částech elektrody nedocházelo k změnám morfologie depozitu.

Jednotlivé struktury byly nafoceny pomocí elektronového mikroskopu pro posouzení vlivu organických aditiv na morfologii deponované struktury. Jak je patrné z fotografií níže, byly pořízeny fotografie při dvou zvětšení. Zvětšení 1000× slouží pro celkovou představu o rosteném povrchu po celé ploše elektrody a zvětšení 5000× slouží pro detailní představu o tvaru a struktuře deponovaných částic.



Obr. 24 Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm^2 . Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení $1000\times$ a vpravo $5000\times$.

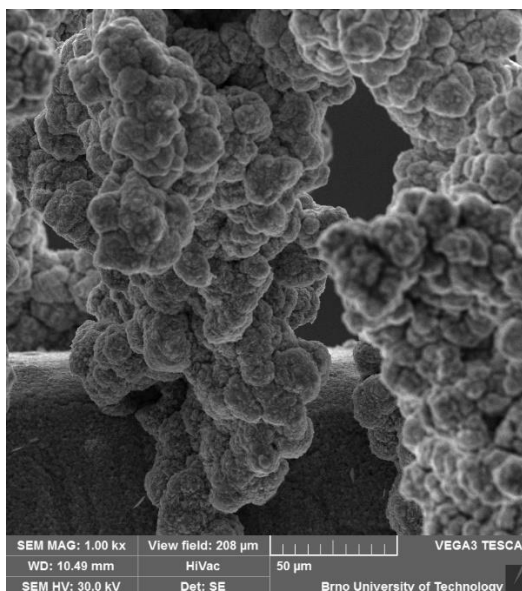


Obr. 25 Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm². Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.

Jak je patrné z výše uvedených fotografií (Obr. 24 a Obr. 25), množství aditiva Lugalvan G35 mělo značný vliv na morfologii zinkového depozitu. Ovlivnilo tvar, rovnoměrnost růstu a difúzní vlastnosti depozitu. Bylo možné pozorovat, že se zvyšující se koncentrací aditiva Lugalvan G35 v roztoku se začaly výrazně měnit jednotlivé vlastnosti zinkového depozitu.

V případě roztoku KOH bez přidaných aditiv bylo možné pozorovat nerovnoměrný nárůst mechového depozitu po celé ploše elektrody. Jednotlivé mechové shluky dosahovaly velikosti až stovek μm .

Při koncentraci 50 ppm začalo docházet k přeměně mechového depozitu na krystaly obdélníkového tvaru. Tyto krystaly nebyly rosteny po celé ploše elektrody rovnoměrně. V roztoku čistého KOH bylo možné na okrajích elektrod pozorovat velké shluky krystalů. Tyto krystaly byly rosteny v ostrých masivních shlucích, které dosahovaly délky až 2 mm. Tyto shluky se při koncentraci 50 ppm stále vyskytovaly, ale již s menší četností a menší velikostí. Shluky krystalů na krajích elektrody je možné pozorovat na Obr. 26.

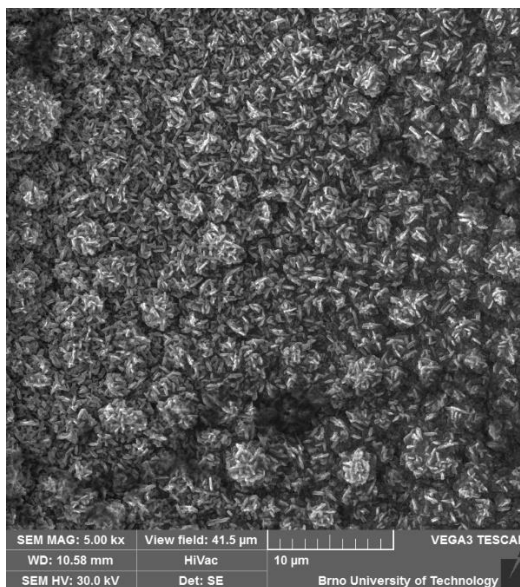


Obr. 26 Shluky krystalů na krajích elektrody při koncentraci 50 ppm u aditiva Lugalvan G35.

Při koncentraci aditiva 100 ppm začalo docházet k přeměně obdélníkových krystalů na drobné šupinky tvaru obilných zrněk. Tato zrnka nebyla rostena rovnoměrně po celé ploše elektrody, tvořily se menší ostrůvky, které se s přibývajícím koncentrací zvětšovaly. Struktura s ostrůvky krystalů ve tvaru obilných zrněk vykazovala lepší difúzní vlastnosti než struktura mimo tyto ostrůvky (shodná se strukturou rostenu při 50 ppm).

U koncentrace 200 ppm nedocházelo k výrazné změně oproti koncentraci 100 ppm. Zde docházelo pouze ke zvětšování ostrůvků s krystaly ve tvaru obilných zrněk.

Při koncentraci 500 ppm se změnil tvar krystalů oproti koncentraci 100 a 200 ppm. Tvarem se krystaly podobaly na úzké dlouhé šupinky. Tento depozit se vyznačoval vysokou porézností a rovnoměrným rostením po celé ploše elektrody. Pouze na krajích elektrody docházelo k nárůstu méně porézního depozitu. Tento depozit je možné pozorovat na Obr. 27.



Obr. 27 Depozit na krajích elektrody při koncentraci 500 ppm aditiva Lugalvan G35.

U koncentrace 1000 ppm byl rosten depozit stejného tvaru jako v případě koncentrace 500 ppm. Depozit ve tvaru šupinek byl rosten rovnoměrně po celé ploše elektrody včetně okrajových částí elektrody a stejně jako v případě koncentrace 500 ppm dosahoval dobrých difúzních vlastností.

6.2.2 Difraktogramy deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při nízkých proudových hustotách

Difraktogramy byly naměřeny pomocí rentgenového difraktometru Rigaku Miniflex HR 600. Měření probíhalo při vložené divergenční šterbině 0,01 a $k\beta$ filtru o hodnotě 0,03. Měřicí rozsah byl od 20-120° při kroku měření 0,02°. Před měřením bylo nutné vyrovnané elektrody připevnit do holderu pomocí lepící hmoty, kterou bylo dosaženo správné výšky elektrody v držáku vzorku. Rychlost měření bylo 1,5° za minutu, tzn. měření jednoho vzorku trvalo 70 minut. Hodnoty z difraktometru byly pro přehlednější vyhodnocení vztaženy k největšímu peaku zinku.

Naměřená data bylo nutné vyhodnotit. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí programu PDXL. První krokem při vyhodnocení bylo zkontrolování naměřeného difrakčního spektra a odstranění případných drobných chybně přiřazených peaků. Dále bylo nutné přiřadit prvky k peakům ve spektru. Identifikace naměřených struktur je

provedena srovnáním s databázovými záznamy. Vybrané materiály byly vždy úrovně S nebo I. Tyto dvě úrovně značí, že úroveň databázového záznamu je velmi kvalitní. Dalším krokem bylo určení přednostní orientace a March koeficientu.

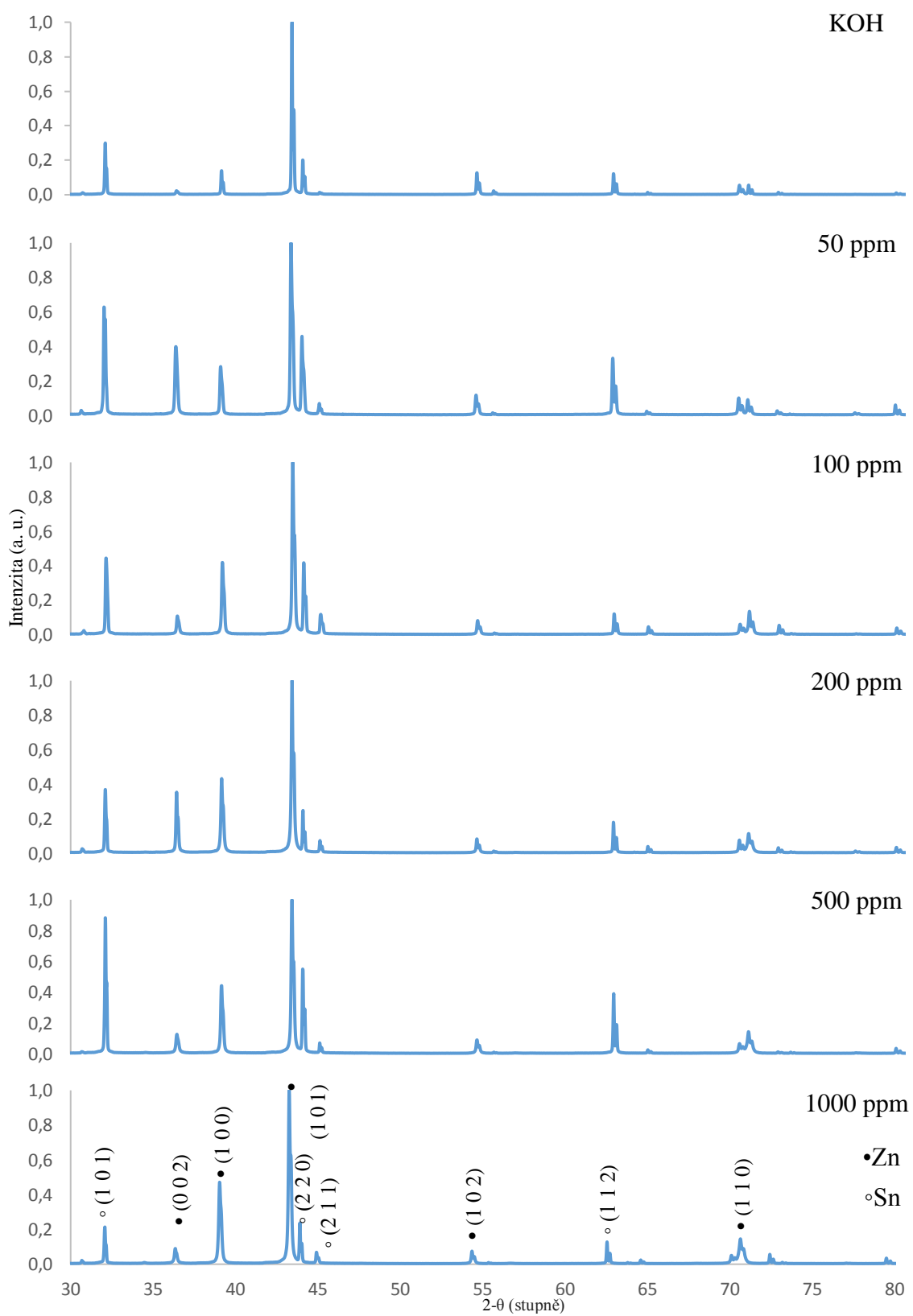
Přednostní orientace byla u cínového podkladu vždy stejná (0 0 1) kvůli použití válcovaného cínového plechu, pouze se měnila úroveň March koeficientu. Hodnoty March koeficientu jsou uvedeny v Tab. 2.

Přednostní orientace u depozitu zinku deponovaného z lázně roztoku KOH bez přidaných aditiv byla (1 0 2). Přednostní orientace (1 0 2) určuje směr růstu krystalů v rovině h a l. Velikost March koeficientu byla u roztoku KOH (>1), což poukazuje na zvýšenou depoziční kinetiku v uvedených směrech.

Přednostní orientace u zinkového depozitu deponovaného z roztoků s různou koncentrací aditiva Lugalvan G35 byla u každé koncentrace stejná (0 0 1), pouze se lišila velikost March koeficientu. Bylo možné pozorovat, že se zvyšujícím se množstvím aditiva docházelo ke zvyšování March koeficientu. U koncentrace aditiva 50 ppm byl March koeficient (<1), což naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. V případech zvyšujících se koncentrací byla velikost March koeficientu (>1), což ukazuje na zvýšenou depoziční kinetiku v uvedeném směru.

Tab. 2 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při nízkých proudových hustotách.

		KOH	50 ppm	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm
Zinek	h	1	0	0	0	0	0
	k	0	0	0	0	0	0
	l	2	1	1	1	1	1
	March koeficient	2,354	0,933	1,458	1,414	1,450	1,602
Cín	March koeficient	0,170	0,349	0,422	0,356	0,256	0,411



Obr. 28 Difrakční spektra Zn depositů z roztoku 6 mol/l KOH s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při nízkých proudových hustotách.

6.2.3 Vliv rozdílných koncentrací aditiva Lugalvan G35 na morfologii zinkového depozitu při konstantním přepětí

Depozice probíhala při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody. Hodnoty proudových hustot se pohybovaly v oblasti vysokých proudových hustot (více než 20 mA/cm²). Při takto vysokých proudových hustotách dochází k nárůstu velkých dendritů, které mohou vést až ke zničení celého akumulátoru. Přidáním organických aditiv do elektrolytů můžeme dosáhnout kladného ovlivnění struktury depozitu.

Každá elektroda byla před měřením, po měření a po vysušení zvážena. Elektrody byly váženy kvůli zjištění vlivu aditiv na celkovou váhu vyloučených struktur. Navážené hmotnosti vyloučených struktur jsou uvedeny v Tab. 3. Dále je v tabulce uvedena účinnost provedené depozice. Účinnost byla vypočítána pomocí prvního Faradayova zákona elektrolýzy.

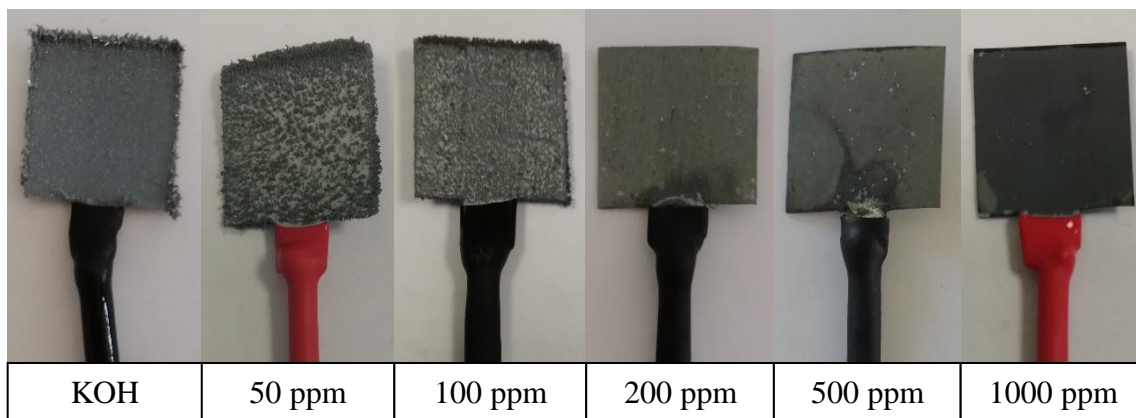
Tab. 3 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při konstantním přepětí.

Množství aditiva	KOH bez aditiva	50 ppm	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm
Hmotnost (mg)	134,5	89,2	50,2	44,3	39,9	25,1
Q (C)	414,0	277,2	151,2	133,2	122,4	93,6
Faradayova účinnost (%)	96,07	94,99	98,05	98,23	96,38	79,18

Z Tab. 3 je patrné, že největší hmotnost deponované struktury byla v případě roztoku KOH bez přidaných aditiv. Dále je možné pozorovat, že se vzrůstajícím množstvím aditiva v roztoku se snižuje hmotnost deponované struktury.

Teoretická hodnota hmotnosti depozitu se při různých koncentracích aditiva měnila kvůli působení rozdílné hodnoty náboje při depozicích. V případě KOH a koncentrace 50, 100, 200 a 500 ppm aditiva Lugalvan G35 došlo k velmi vysoké účinnosti kolem 95 %. V případě koncentrace 1000 ppm došlo k výraznému poklesu účinnosti oproti ostatním koncentracím. K poklesu účinnosti mohlo dojít kvůli vysoké koncentraci aditiva v okolí elektrody, které zabránilo nárůstu depozitu v takové míře jako u nižších koncentrací aditiva.

Změny v morfologii povrchu deponovaných elektrod jsou zachyceny na Obr. 29.



Obr. 29 Fotografie elektrod po depozici při konstantním přepětí. Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích.

U roztoku KOH bez přidaných aditiv je možné pozorovat rovnoměrný nárůst po celé ploše elektrody. Po okrajích elektrody jsou patrné velké shluky dlouhých ostrých dendritů.

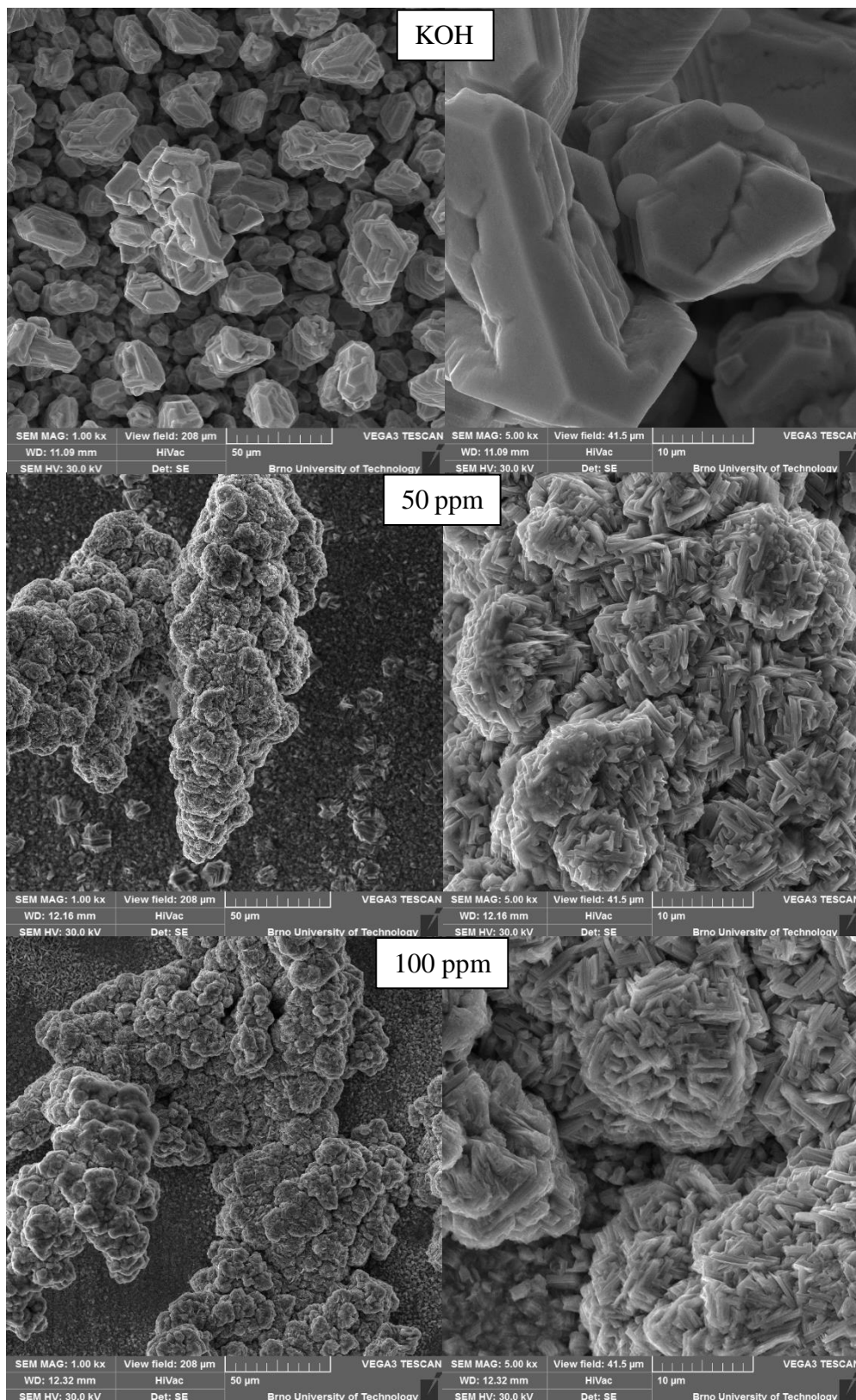
V případě aditiva Lugalvan G35 s koncentrací 50 ppm bylo možné pozorovat nerovnoměrný nárůst depozitu. Ve středu elektrody je nárůst depozitu menší a směrem k okrajům elektrody se nárůst depozitu zintenzivňuje. Na okrajích elektrody bylo možné pozorovat shluky dendritů, ale menších než v případě roztoku KOH.

U aditiva Lugalvan G35 s koncentrací 100 ppm bylo možné pozorovat podobnou strukturu jako u koncentrace 50 ppm. U koncentrace 100 ppm docházelo oproti koncentraci 50 ppm k rovnoměrnějšímu nárůstu ve středu elektrody a k menší tvorbě dendritů na okrajích.

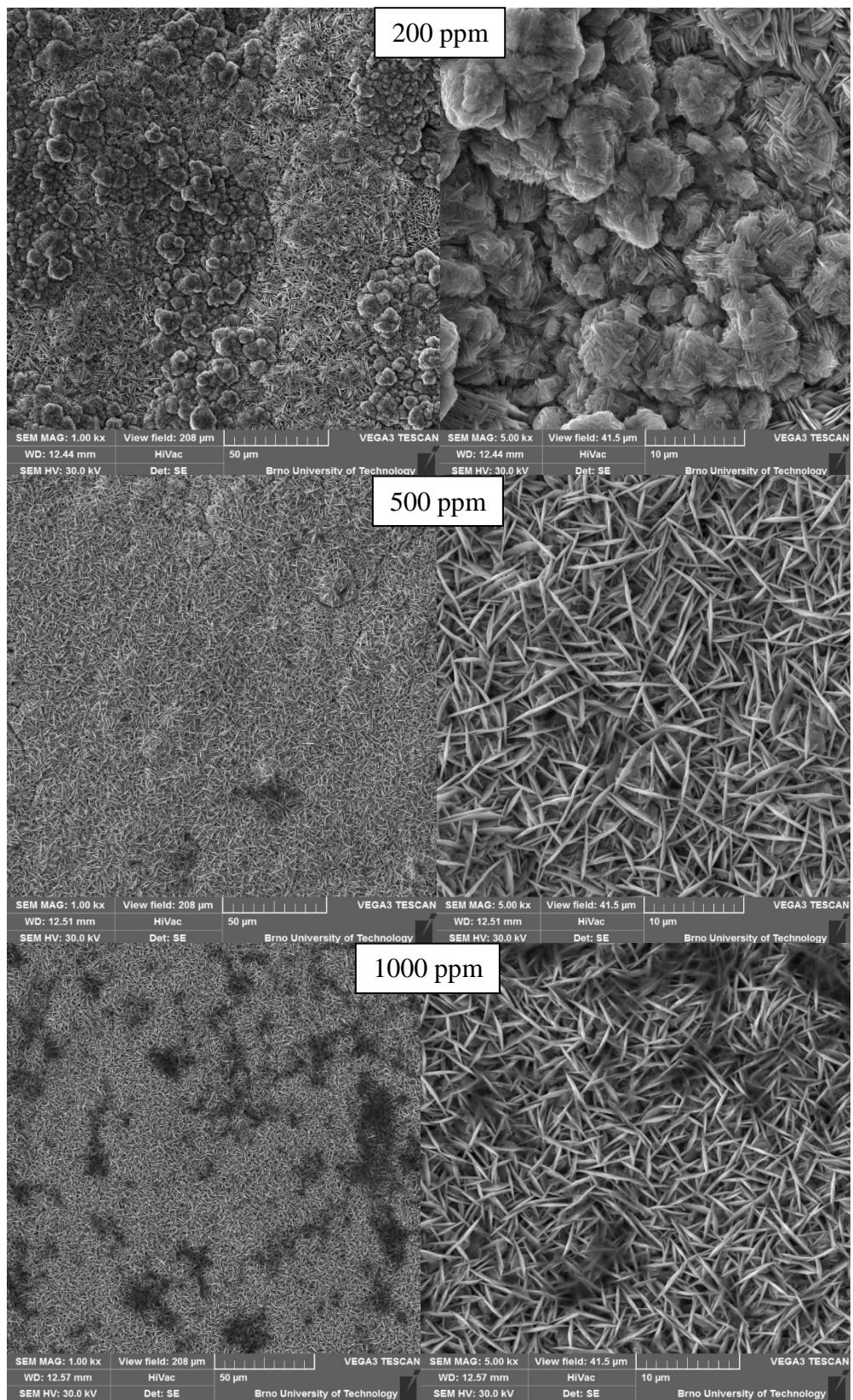
U aditiva Lugalvan G35 o koncentraci 200 ppm je patrné, že nárůst aktivní plochy depozitu byl rovnoměrný po celé ploše elektrody. Ani na okrajích není možné pozorovat nárůst dendritů.

V případě koncentrací 500 ppm a 1000 ppm u aditiva Lugalvan G35 byl pozorován rovnoměrný, celistvý nárůst depozitu. U koncentrace 1000 ppm došlo k tmavšímu nárůstu depozitu. Tmavší nárůst depozice může naznačovat vyšší porozitu struktury.

Jednotlivé struktury byly nafoceny pomocí elektronového mikroskopu ve dvou přiblíženích pro posouzení vlivu organických aditiv na morfologii deponované struktury. Zvětšení 1000× slouží pro celkovou představu o rosteném povrchu po celé ploše elektrody a zvětšení 5000× slouží pro detailní představu o tvaru a struktuře deponovaných částic.



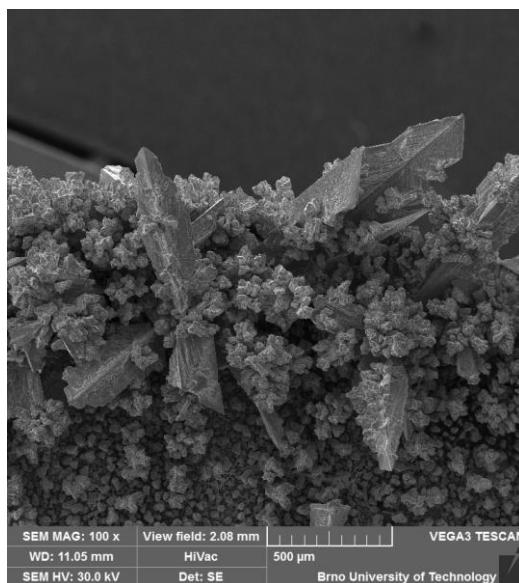
Obr. 30 Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení 1000 \times a vpravo 5000 \times .



Obr. 31 Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení 1000 \times a vpravo 5000 \times .

Jak je patrné z uvedených fotografií (Obr. 30 a Obr. 31), koncentrace aditiva Lugalvan G35 ovlivnila strukturu zinkového depozitu. Rozdílné koncentrace aditiva ovlivnily tvar, rovnoměrnost růstu a difúzní vlastnosti depozitu.

U roztoku KOH bez přidaných aditiv bylo možné pozorovat rovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše elektrody. Depozit byl rosten v nepravidelných krystalech a tato struktura nevykazovala dobrou poréznost. Na okrajích elektrody byly rosteny velké shluky ostrých dlouhých dendritů. Tyto dendrity jsou zobrazeny na Obr. 32.



Obr. 32 Shluky dendritů deponované v roztoku KOH bez přidaných aditiv na okraji elektrody.

U aditiva Lugalvan G35 o koncentraci 50 ppm došlo k nárůstu shluků krystalů. Tyto větší shluky byly tvořeny menšími kulovitými shluky složenými z nepravidelných obdélníkových krystalů. Nárůst těchto shluků nebyl rovnoměrný po celé ploše elektrody. Na okrajích elektrody byly rosteny dendrity jako v případě roztoku KOH bez přidaných aditiv.

V případě aditiva Lugalvan G 35 o koncentraci 100 ppm došlo k nárůstu podobných shluků krystalů jako v případě koncentrace 50 ppm. Nárůst těchto shluků byl ale oproti koncentraci 50 ppm rovnoměrnější po ploše elektrody. I u této koncentrace došlo k nárůstu dendritů stejně jako u roztoku KOH, ale byly výrazně kratší a nevyskytovaly se v takovém množství jako u KOH bez přidaných aditiv.

U aditiva Lugalvan G35 o koncentraci 200 ppm došlo k rovnoměrnému nárůstu depozitu po celé ploše elektrody. Tento depozit byl částečně tvořen shluky krystalů jako v případě předchozích koncentrací a z části se již začala tvořit depozitová struktura tvořená krystaly ve tvaru úzkých šupinek. Shluky krystalů byly výrazně menší než u předchozích koncentrací. Úzké šupinky vykazovaly dobrou porozitu, tento typ depozitové struktury je výhodný kvůli jeho dobrým difúzním vlastnostem.

U aditiva Lugalvan G35 o koncentraci 500 ppm 1000 ppm došlo k nárůstu depozitu po celé ploše elektrody. Depozit byl tvořen úzkými tenkými šupinkami, které vykazovaly dobrou porozitu. V okrajích elektrody došlo k úplnému potlačení tvorby dendritů.

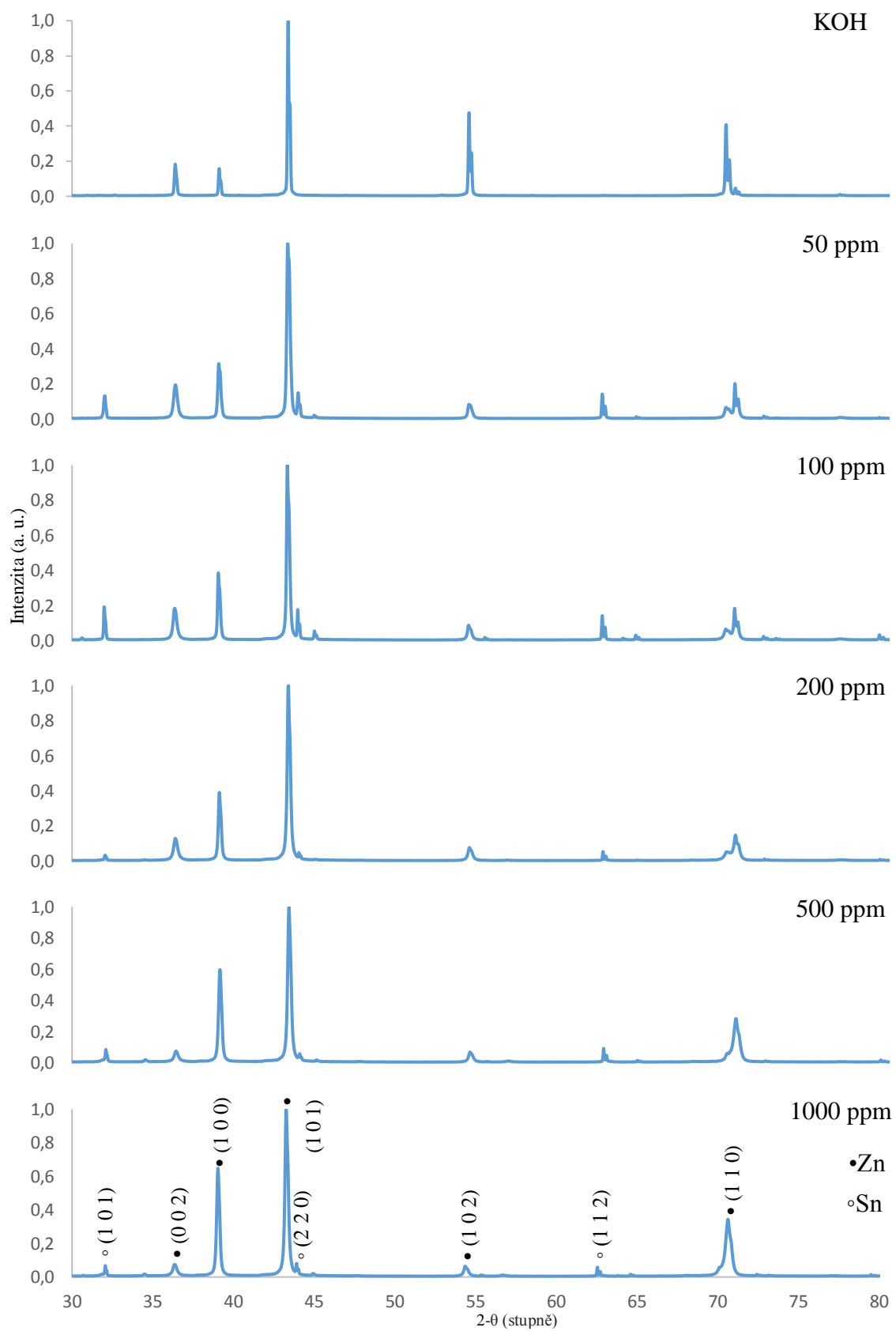
6.2.4 Difraktogramy deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při konstantním přepětí

Přednostní orientace byla u cínového podkladu vždy stejná (0 0 1) kvůli použití válcovaného cínového plechu, pouze se měnila úroveň March koeficientu. Hodnoty March koeficientu jsou uvedeny v Tab. 4.

Přednostní orientace u depozitu zinku deponovaného z lázně roztoku KOH s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích byla u každé koncentrace stejná, a to (0 0 1). U různých koncentrací se lišila velikost March koeficientu. Z tabulky je patrné, že se zvyšující se koncentrací aditiva docházelo k nárůstu March koeficientu. U koncentrací 50, 100 a 200 ppm byl nárůst March koeficientu velmi malý, ale vždy byl March koeficient (>1), což poukazuje na zvýšenou depoziční kinetiku v daném směru. U koncentrací 500 a 1000 ppm byl nárůst March koeficientu výraznější než v případě nižších koncentrací.

Tab. 4 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při konstantním přepětí.

		KOH	50 ppm	100 ppm	200 ppm	500 ppm	1000 ppm
Zinek	h	1	0	0	0	0	0
	k	0	0	0	0	0	0
	l	2	1	1	1	1	1
	March koeficient	0,396	1,199	1,223	1,267	1,651	1,822
Cín	March koeficient	0,400	0,312	0,371	0,356	0,463	0,630



Obr. 33 Difrakční spektra Zn depozitů z roztoku 6 mol/l KOH s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při konstantním přepětí.

6.2.5 Vliv aditiv na morfologii zinkového depozitu při nízkých proudových hustotách

U nízkých proudových hustot (5 mA/cm^2) nedochází k tvorbě dendritů jako v případě vysokých proudových hustot (více než 20 mA/cm^2). Na záporné elektrodě se začínou vytvářet výrazné mechové struktury. Depozice probíhala v roztoku 6 mol/l KOH s přidaným ZnO bez přidaných organických aditiv. Organická aditiva zásadně ovlivňují tvorbu a růst depozitu, a tím mohou dosáhnout delší životnosti celého akumulátoru.

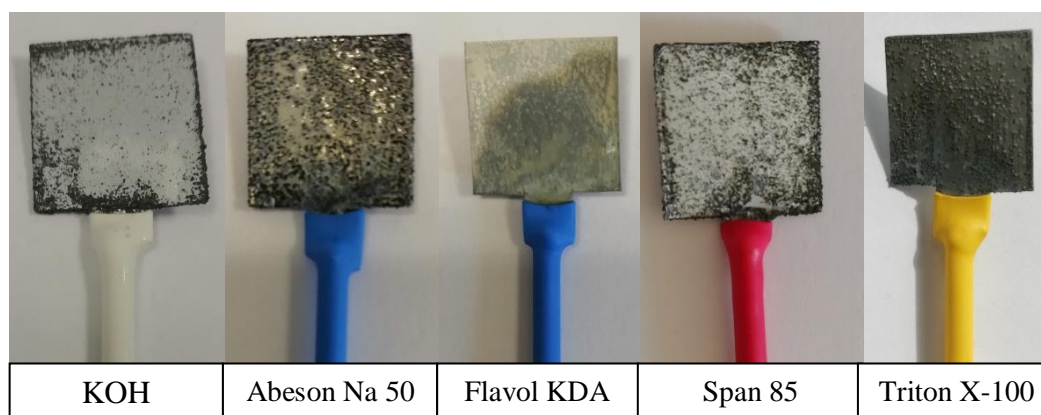
Každá elektroda byla před měřením, po měření a po vysušení zvážena. Elektrody byly váženy kvůli zjištění vlivu aditiv na celkovou váhu vyloučených struktur. Navážené hmotnosti vyloučených struktur jsou uvedeny v Tab. 5. Dále je v tabulce uvedena účinnost provedené depozice. Účinnost byla vypočtena pomocí prvního Faradayova zákona elektrolýzy.

Tab. 5 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidanými aditivami o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách.

Množství aditiva	KOH bez aditiva	Abeson Na 50	Flavol KDA	Span 85	Triton X-100
Hmotnost (mg)	12,4	15,7	12,0	3,2	12,9
Q (C)	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5
Faradayova účinnost (%)	90,51	114,60	87,59	23,36	94,16

Z Tab. 5 je možné pozorovat, že největší nárůst deponované struktury byl u aditiva Abeson Na 50. V případě aditiv Flavol KDA a Triton X-100 byla hmotnost deponovaných struktur téměř shodná. Nejmenší hmotnostní nárůst deponované struktury byl v případě aditiva Span 85. Hmotnost byla téměř $5\times$ nižší než u aditiva Abeson Na 50 a poloviční oproti roztoku KOH bez přidaných aditiv.

Teoretická hodnota hmotnosti deponované struktury pro KOH bez přidaných aditiv byla 13,7 mg. Účinnost depozice se pohybovala kolem 90 % v případě KOH bez přidaných aditiv, aditiva Flavol KDA a Triton X-100. Aditivum Span 85 vykazovalo výrazné potlačení nárůstu depozitové struktury a dosáhlo velmi nízké účinnosti depozice kolem 20 %. U aditiva Abeson Na 50 došlo k účinnosti depozice nad 100 %. Toto chování může být způsobeno ulpěním aditiva na povrchu elektrody. U tohoto aditiva došlo k zvýšené účinnosti depozice nad 100 % i v případě depozice při konstantním přepětí.



Obr. 34 Fotografie elektrod po depozici při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm². Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm.

Změny v morfologii povrchu elektrod po depozici je možno pozorovat na Obr. 34.

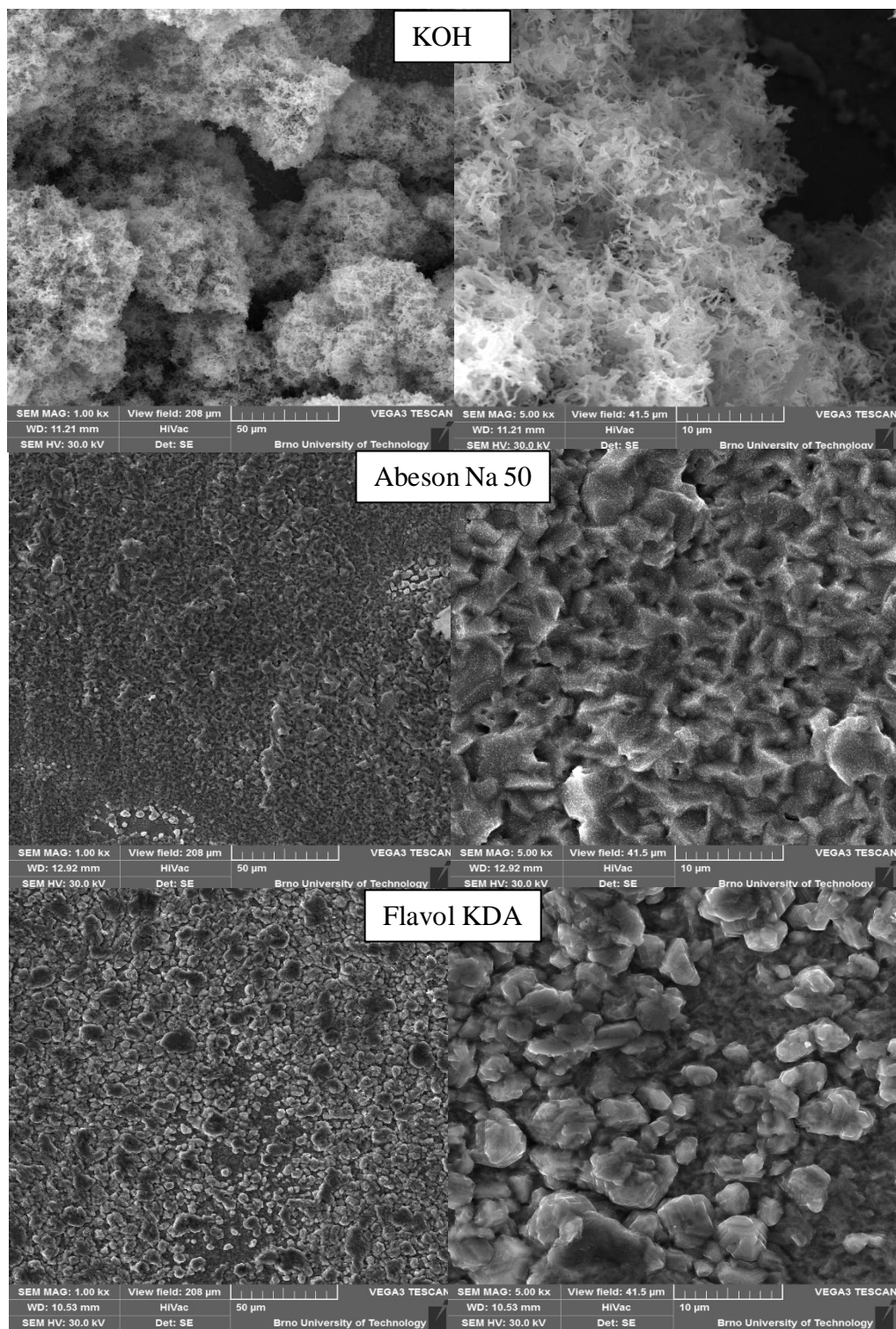
U roztoku KOH bez přidaných aditiv je možné pozorovat silně nerovnoměrný nárůst vrstvy depozitu. Ve středu elektrody nedošlo v průběhu depozice téměř k žádnému nárůstu, po krajích elektrody došlo k nárůstu depozitu.

U aditiva Abeson Na 50 došlo k nerovnoměrnému nárůstu větších shluků depozitu po celé ploše elektrody.

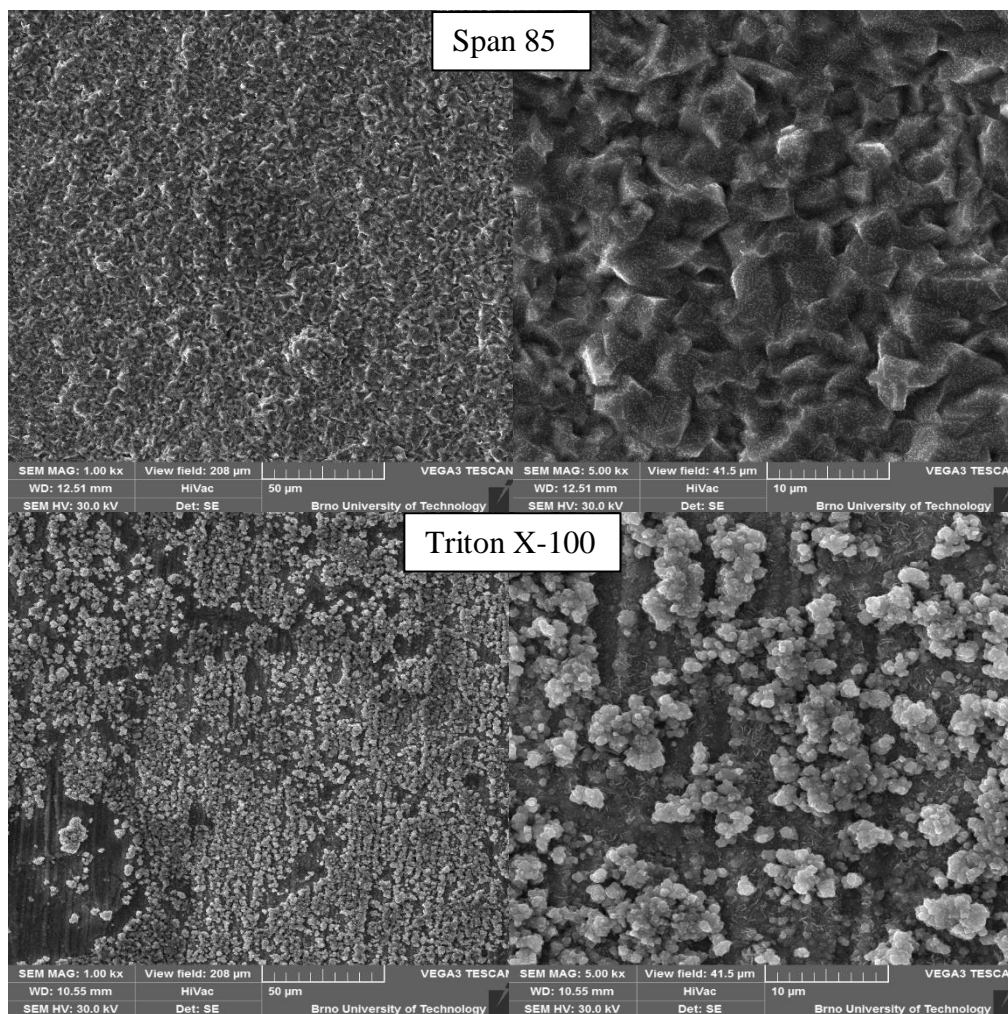
V případě aditiva Flavol KDA došlo k nerovnoměrnému nárůstu depozitu po celé ploše elektrody včetně okrajových částí.

U aditiva Span 85 je patrná velmi podobná vrstva depozitu jako v případě roztoku KOH. U aditiva Span 85 je ale nárůst intenzivnější jak ve středu elektrody, tak po jejích krajích.

V případě aditiva Triton X-100 bylo možné pozorovat nárůst deponované struktury po celé ploše elektrody. V okrajových částech jsou patrné drobné kruhové shluky depozitu.



Obr. 35 Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm². Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.



Obr. 36 Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm^2 . Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení $1000\times$ a vpravo $5000\times$.

Jak je patrné z uvedených fotografií (Obr. 35 a Obr. 36), použitá aditiva o koncentraci 1000 ppm výrazně ovlivnila strukturu zinkového depositu. Při použití rozdílných aditiv došlo k ovlivnění tvaru, rovnoměrnosti růstu a difúzních vlastností zinkového depositu.

V případě roztoku KOH bez přidaných aditiv bylo možné pozorovat nerovnoměrný nárůst mechového depositu po celé ploše elektrody. Jednotlivé mechové shluky dosahovaly velikosti až stovek μm .

U aditiva Abeson Na 50 (kap. 6. 1. 6.) byl pozorován velmi podobný průběh elektrického potenciálu jako u KOH, ale na elektrodě došlo k nárůstu velmi odlišného depositu. Deposit u aditiva Abeson Na 50 byl vrstvený s velmi malou porozitou. Deposit byl nerovnoměrně rostený ve větších shlucích po celé ploše elektrody.

Aditivum Flavol KDA způsobilo nerovnoměrný nárůst depositu po celé ploše elektrody. Deponovaná struktura byla vrstvená a tvořena krystaly nepravidelných tvarů.

Depozit byl rostený v kruhových tvarech, což naznačuje, že růst krystalů probíhal ve všech směrech stejně. Toto chování zapříčiňuje, že depozit nebude růst v přednostním směru ke kladné elektrodě.

V případě aditiva Span 85 byl průběh elektrického potenciálu stejný jako v případě KOH a aditiva Abeson Na 50. Struktura depozitu byla shodná jako u aditiva Abeson Na 50.

Aditivum Triton X-100 vykazovalo nerovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše elektrody. Depozit rostl v kruhových shlucích, což naznačuje, že růst probíhal ve všech směrech stejně. Nárůst depozitu v kruhových shlucích je kladný jev, protože nebude docházet k nárůstu depozitu v přednostním směru ke kladné elektrodě

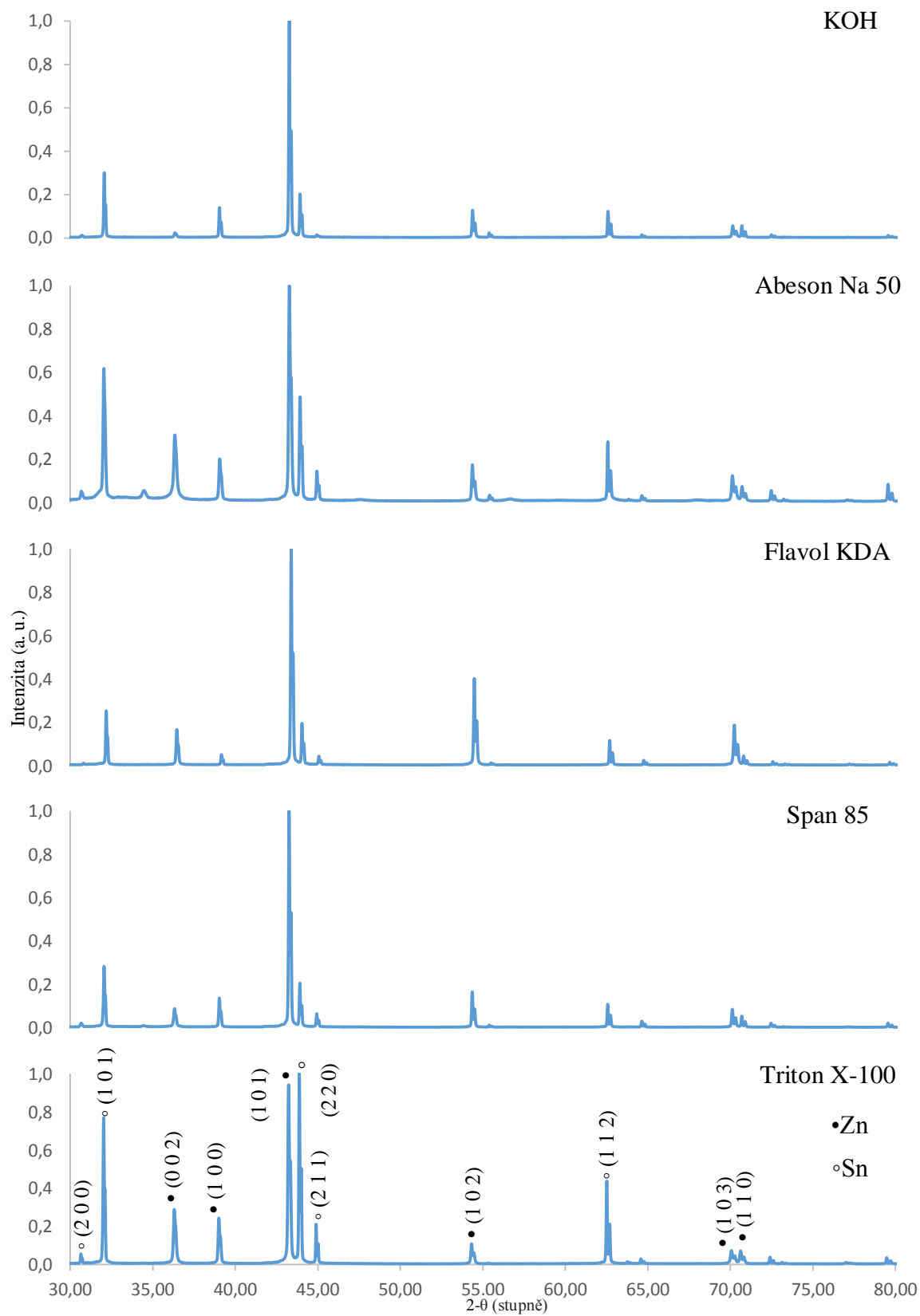
6.2.6 Difraktogramy deponovaných struktur u různých aditiv o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách

Přednostní orientace byla u cínového podkladu vždy stejná (0 0 1) z důvodu použití válcovaného cínového plechu, pouze se měnila úroveň March koeficientu. Hodnoty March koeficientu jsou uvedeny v Tab. 6.

Přednostní orientace u depozitu zinku deponovaného z lázně s aditivem Abeson Na 50 byla (1 0 1) a hodnota March koeficientu byla 0,98, což poukazuje na malé potlačení růstu v uvedeném směru. Přednostní orientace zinkového depozitu deponovaného s aditivem Flavol KDA a Span 85 byla stejná jako v případě roztoku KOH bez přidaných aditiv (1 0 2). Velikost March koeficientu byla ale velmi rozdílná. Při použití aditiva Flavol KDA byla hodnota March koeficientu (<1). Tato hodnota poukazuje na potlačení růstu v daném směru. Při použití aditiva Span 85 byla hodnota March koeficientu 2,005, což poukazuje na výrazné zvýšení depoziční kinetiky v uvedeném směru. U depozitu zinku deponovaného z lázně s aditivem Triton X-100 byla přednostní orientace (0 0 2) a hodnota March koeficientu 1,033. Tato hodnota March koeficientu poukazuje na malé zvýšení depoziční kinetiky v uvedeném směru.

Tab. 6 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných aditivech o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách.

		KOH	Abeson Na 50	Flavol KDA	Span 85	Triton X-100
Zinek	h	1	1	1	1	0
	k	0	0	0	0	0
	l	2	1	2	2	2
	March koeficient	2,354	0,980	0,374	2,005	1,033
Cín	March koeficient	0,170	0,417	1,270	0,419	0,326



Obr. 37 Difrakční spektra Zn depozitů z roztoku 6 mol/l KOH s přidáním různých aditiv o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách.

6.2.7 Vliv aditiv na morfologii zinkového depozitu při konstantním přepětí

Depozice probíhala při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody. Hodnoty proudových hustot se pohybovaly v oblasti vysokých proudových hustot (více než 20 mA/cm²). Při takto vysokých proudových hustotách dochází k nárůstu velkých dendritů, které mohou vést až ke zničení celého akumulátoru. Přidáním organických aditiv do elektrolytů můžeme dosáhnout kladného ovlivnění struktury depozitu.

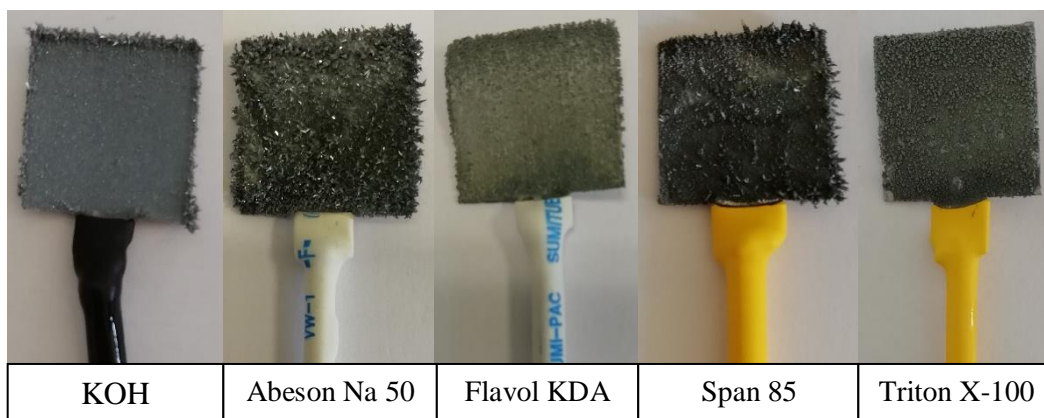
Každá elektroda byla před měřením, po měření a po vysušení zvážena. Elektrody byly váženy kvůli zjištění vlivu aditiv na celkovou váhu vyloučených struktur. Navážené hmotnosti vyloučených struktur jsou uvedeny v Tab. 7. Dále je v tabulce uvedena účinnost provedené depozice. Účinnost byla vypočtena pomocí prvního Faradayova zákona elektrolýzy.

Tab. 7 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidávanými aditivami o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí.

Množství aditiva	KOH bez aditiva	Abeson Na 50	Flavol KDA	Span 85	Triton X-100
Hmotnost (mg)	134,5	222,1	78,8	124,3	94,9
Q (C)	414	648	252	486	360
Faradayova účinnost (%)	96,07	101,18	92,38	75,52	77,85

Z Tab. 7 je možné pozorovat, že největší nárůst deponované struktury byl u aditiva Abeson Na 50. Hmotnost deponované struktury u aditiva Triton X-100 se blížila hmotnosti u aditiva Flavol KDA. Nejmenší hmotnostní nárůst deponované struktury byl v případě aditiva Flavol KDA.

Teoretická hodnota hmotnosti depozitu se při různých koncentracích aditiva měnila kvůli působení rozdílné hodnoty náboje při depozicích. V případě KOH a aditiva Flavol KDA byla účinnost přes 90 %. V případě aditiv Span 85 a Triton X-100 byla účinnost částečně potlačena a dosahovala účinnosti kolem 75 %. U aditiva Abeson Na 50 došlo jako v případě nízkých proudových hustot k vyšší účinnosti než 100 %. Účinnost vyšší než 100 % může být zapříčiněna ulpěním aditiva na povrchu elektrody.



Obr. 38 Fotografie elektrod po depozici při konstantním přepětí. Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm.

Jak je možné pozorovat z Obr. 38, změny v morfologii povrchu elektrod bylo možné sledovat i pouhým okem.

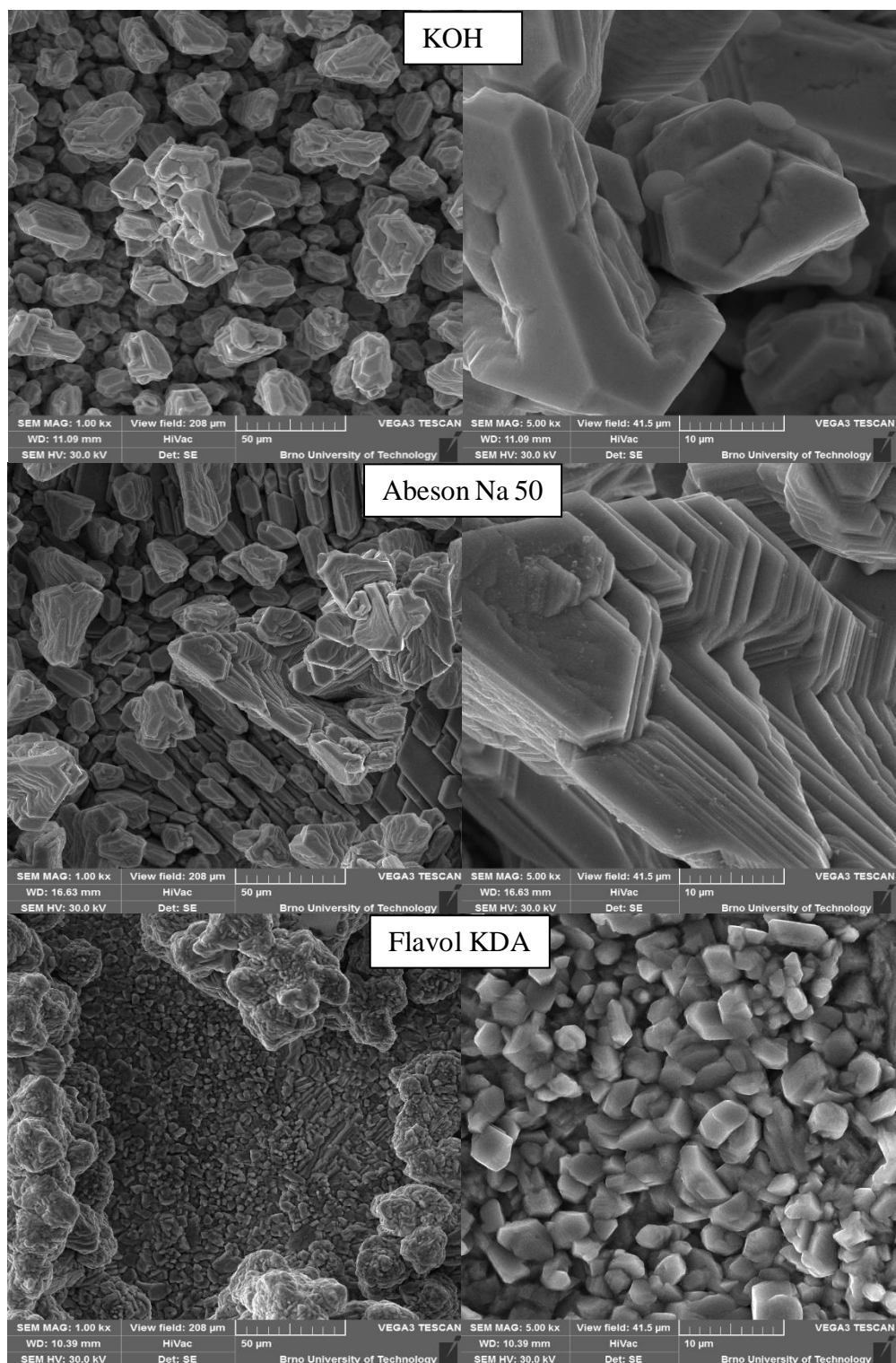
U roztoku KOH bez přidaných aditiv je možné pozorovat rovnoměrný nárůst po celé ploše elektrody. Po okrajích elektrody jsou patrné velké shluky dlouhých ostrých dendritů.

V případě aditiva Abeson Na 50 došlo k nárůstu dlouhých ostrých dendritů. Tyto dendrity byly rosteny primárně v okrajových částech elektrody. Ve středu elektrody bylo možné pozorovat depozit bez nárůstu těchto dendritů.

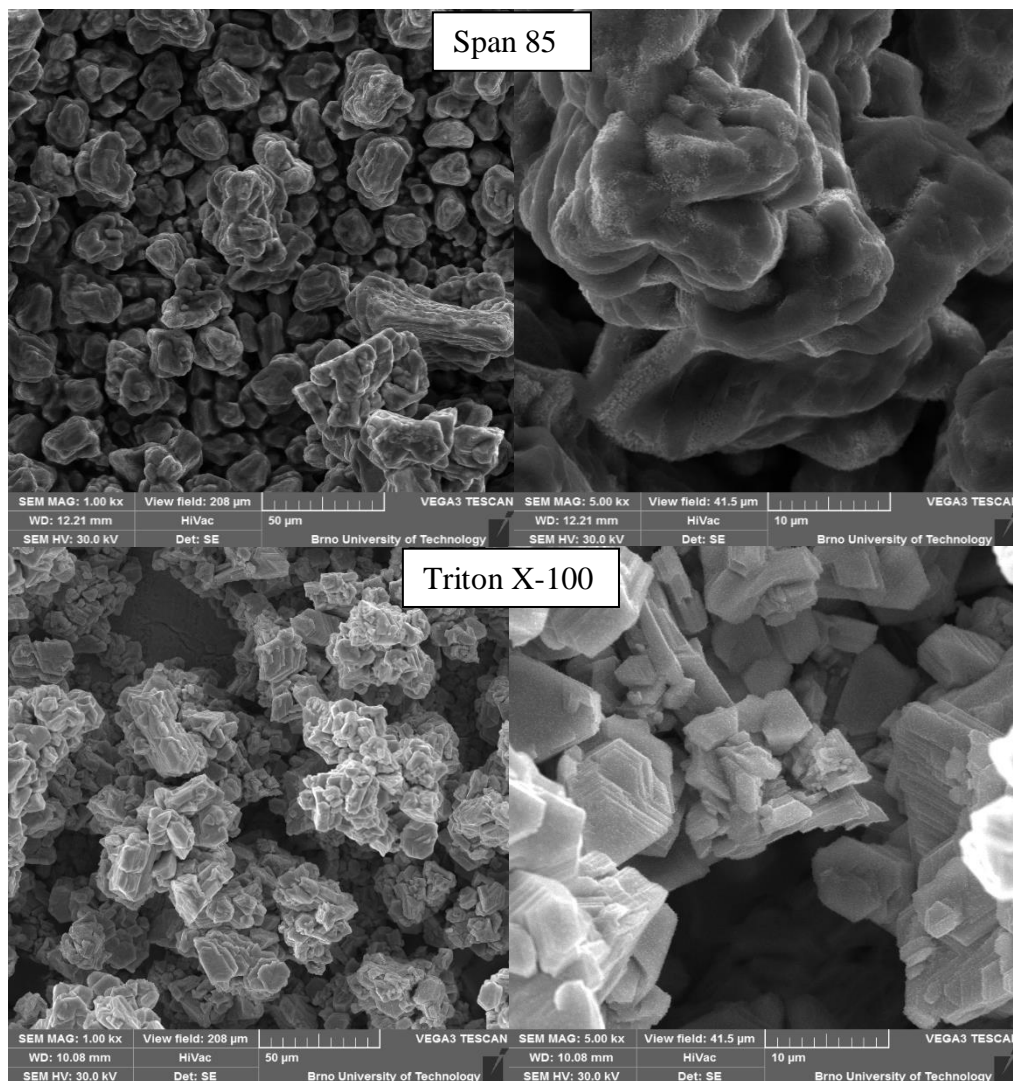
U aditiva Flavol KDA došlo k nárůstu vrstvy depozitu po celé ploše elektrody. V okrajových částech v horní polovině elektrody bylo možné pozorovat nárůst krátkých dendritů. Dendrity se vyskytovaly i u spodního okraje elektrody, ale ve výrazně menší míře než v horních okrajích.

U aditiva Span 85 bylo možné pozorovat nárůst dendritů po celé ploše elektrody. Po okrajích byly tyto dendrity dlouhé a ostré, ve středu elektrody byly rosteny spíše kratší dendrity.

V případě aditiva Triton X-100 došlo k nárůstu velmi silné vrstvy depozitu. Tato vrstva byla po ploše elektrody rostena rovnoměrně, v horní polovině začalo docházet k nárůstu drobných shluků depozitu.



Obr. 39 Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení 1000 \times a vpravo 5000 \times .

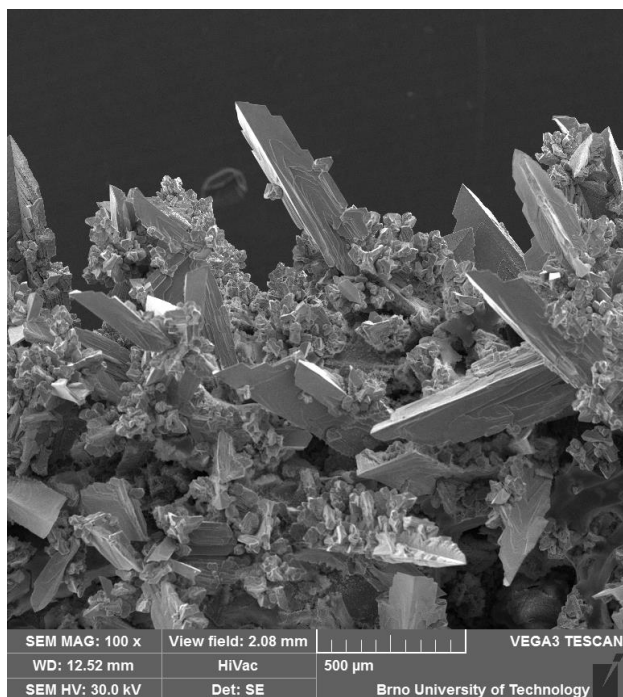


Obr. 40 Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.

Jak je patrné z uvedených fotografií (Obr. 39 a Obr. 40), použitá aditiva o koncentraci 1000 ppm výrazně ovlivnila strukturu zinkového depozitu. Při použití rozdílných aditiv došlo k ovlivnění tvaru, rovnoměrnosti růstu a difúzních vlastností zinkového depozitu.

U roztoku KOH bez přidaných aditiv bylo možné pozorovat rovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše elektrody. Depozit byl rosten v nepravidelných krystalech a tato struktura nevykazovala dobrou poréznost. Na okrajích elektrody byly rosteny velké shluky ostrých dlouhých dendritů. Tyto dendrity jsou zobrazeny na Obr. 32.

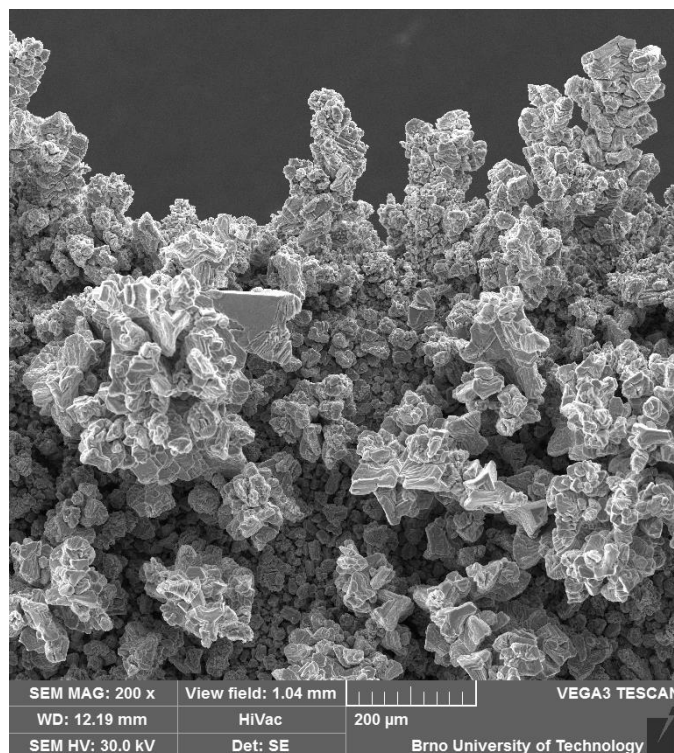
U aditiva Abeson Na 50 došlo ve středu elektrody k nárůstu vrstveného, neporézního depozitu. V okrajových částech poté bylo možné pozorovat ostré dlouhé dendrity (Obr. 41).



Obr. 41 Shluky dendritů deponované v roztoku s přidaným aditivem Abeson Na 50 na okraji elektrody.

V přítomnosti aditiva Flavol KDA došlo k vzniku neporézní struktury. Na této neporézní struktuře docházelo k nárůstu shluků tvořených drobnými krystaly. V okrajových částech elektrody docházelo k nárůstu dendritů jako v případě aditiva Abeson Na 50, ale tyto dendrity byly kratší než u aditiva Abeson Na 50.

V případě aditiva Span 85 docházelo k nárůstu velmi výrazné deponované struktury. Aditivum Span 85 iniciovalo vznik shluků. Tyto shluky nebyly kruhového tvaru, ale byly rosteny v kolmém směru na povrch elektrody. V okrajových částech došlo k nárůstu velmi dlouhých krystalů (Obr. 42).



Obr. 42 Shluky krystalů v okrajových částech elektrody deponovaných v přítomnosti aditiva Span 85.

Aditivum Triton X-100 vykazovalo také nárůst velmi silné vrstvy depozitu. Aditivum Triton X-100 iniciovalo vznik shluků těsně uspořádaných krystalů rostlých v kolmém směru na povrch elektrody. V okrajích elektrody nedocházelo k tvorbě dendritů jako u ostatních aditiv.

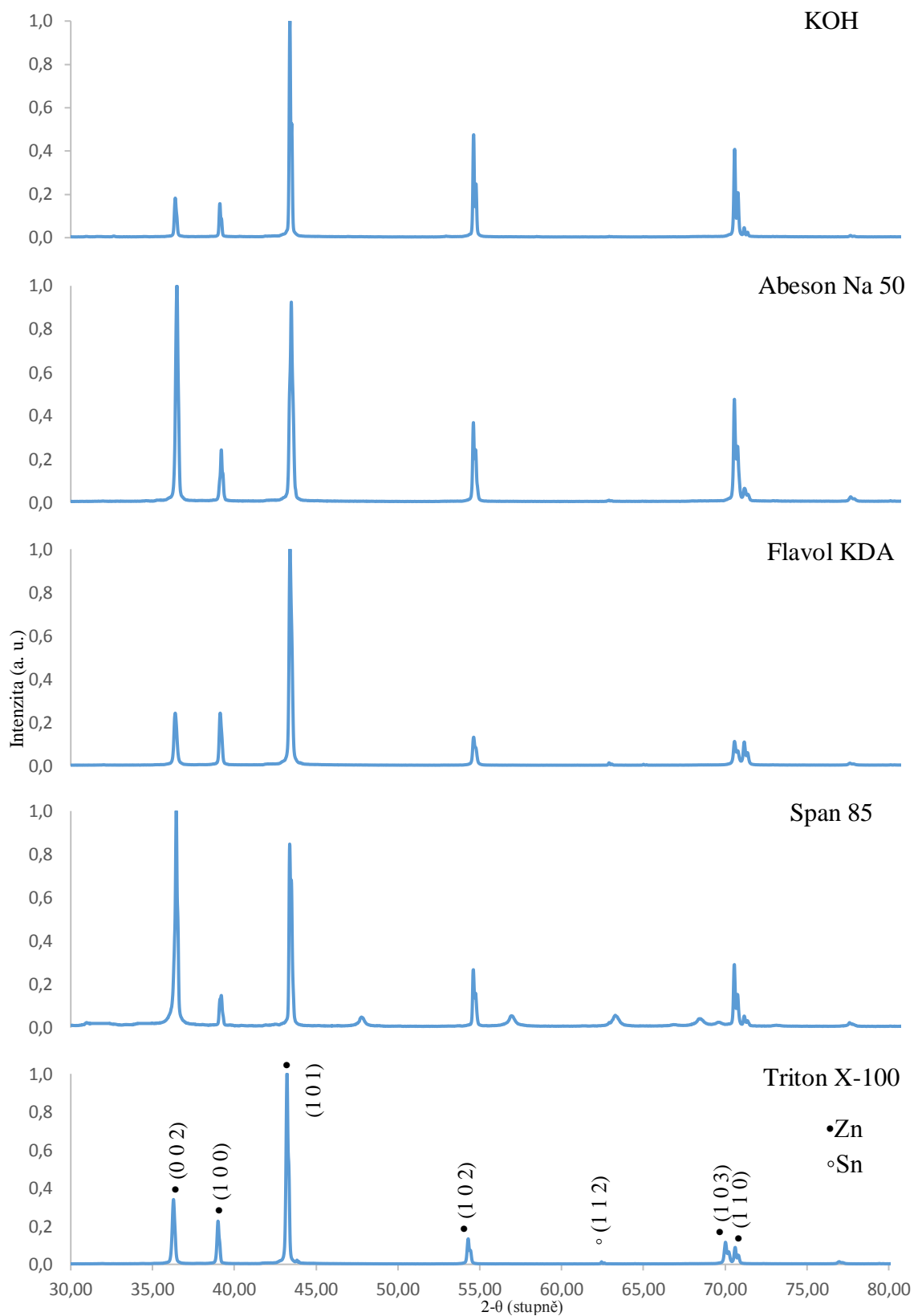
6.2.8 Difraktogramy deponovaných struktur u různých aditiv o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí

Přednostní orientace byla u cínového podkladu vždy stejná (0 0 1) kvůli použití válcovaného cínového plechu, pouze se měnila úroveň March koeficientu. Hodnoty March koeficientu jsou uvedeny v Tab. 8.

Přednostní orientace u depozitu zinku deponovaného z lázně s aditivem Abeson Na 50 vykazovalo přednostní orientaci (1 0 3) s hodnotou March koeficientu (<1), což naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. Při použití aditiva Flavol KDA a Triton X-100 vykazovala deponovaná struktura přednostní orientaci (1 0 1) a March koeficient byl v obou případech (<1), což naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. Při použití aditiva Span 85 byla přednostní orientace (0 0 2) a hodnota March koeficientu byla 0,34. Velikost March koeficientu u tohoto aditiva poukazuje na potlačení růstu v uvedeném směru.

Tab. 8 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných aditivech o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí.

		KOH	Abeson Na 50	Flavol KDA	Span 85	Triton X-100
Zinek	h	1	1	1	0	1
	k	0	0	0	0	0
	l	2	3	1	2	1
	March koeficient	0,396	0,516	0,708	0,340	0,886
Cín	March koeficient	0,400	0,510	0,550	0,769	0,397



Obr. 43 Difrakční spektra Zn depositů z roztoku 6 mol/l KOH s přidávanými různými aditivami o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí.

6.3 Vliv aditiv na samovybíjení zinkové elektrody

Vývin vodíku a rozpouštění zinkového depozitu na záporné elektrodě mají významný vliv na samovybíjení akumulátorů. Zásadní vliv na samovybíjení zinkové elektrody má složení elektrolytu, ve kterém je elektroda ponořena. Z výše uvedených důvodů bylo provedeno měření potenciodynamických křivek zinkové elektrody v roztoku 6 mol/l KOH s přidanými aditivy. Do roztoků nebyl přidán ZnO.

6.3.1 Příprava experimentu

Před měřením bylo třeba vytvořit elektrody, namíchat roztoky elektrolytů a připravit měřící soustavu v tříelektrodovém zapojení.

Elektrody byly vytvořeny z cínového drátu. Aktivní plocha elektrody byla 1 cm². Aktivní plochu bylo třeba oddělit od zbylé části elektrody. Oddělení bylo provedeno smršťovací bužirkou, která byla přilepena epoxidovým lepidlem. Lepidlo bylo nutné nechat vytvrdit v peci o teplotě 120 °C. Elektrody byly před měřením ponořeny v 30% roztoku HCl po dobu 10 sekund a poté opláchnuty v demineralizované vodě.



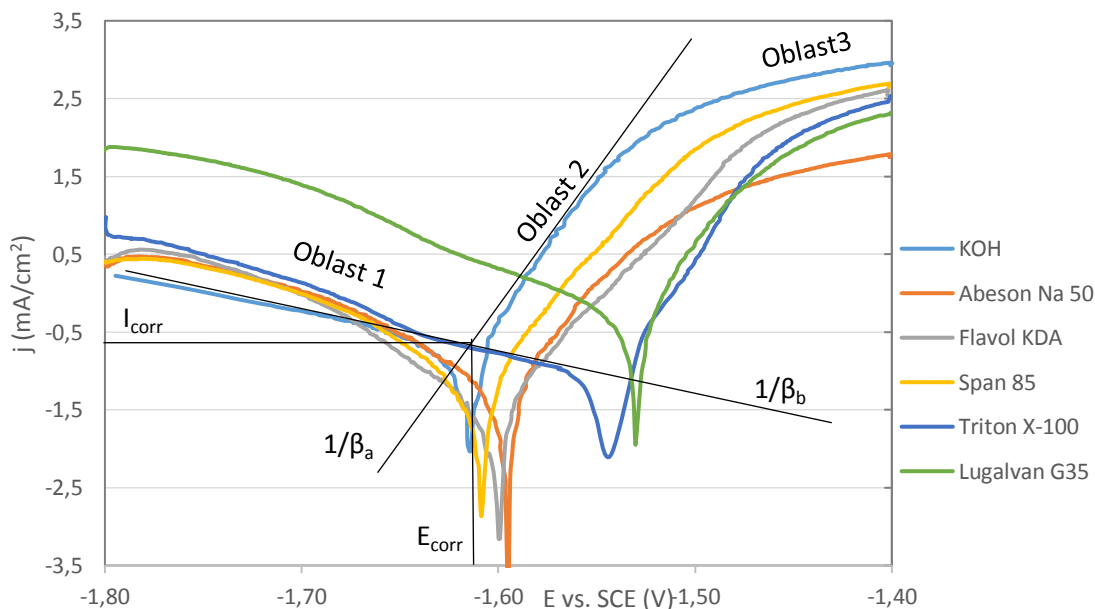
Obr. 44 Odizolovaná zinková elektroda.

Měření potenciodynamických křivek bylo provedeno v tříelektrodovém zapojení. Pracovní elektroda byla vytvořena ze zinkového drátu, protielektróda byla tvořena platinovým plíškem a potenciál byl měřen vůči standardní kalomelové elektrodě o hodnotě 222 mV. Jako elektrolyt byl použit 6 mol/l KOH bez přidaných aditiv a 6 mol/l KOH s přidanými aditivy o koncentraci 1000 ppm.

Měření vzorků probíhalo při lineární cyklické voltametii v rozsahu od -1,8 V do -1,4 V. Při měření byl elektrolyt míchán magnetickou míchačkou o rychlosti 500 ot/min.

6.3.2 Vliv elektrolytů s přidanými aditivy na korozi a vývin vodíku

Na Obr. 45 jsou uvedeny jednotlivé potenciodynamické křivky zinkové elektrody naměřené v elektrolytu 6 mol/l KOH a elektrolytech 6 mol/l KOH s přidanými aditivy. Měření probíhalo v rozmezí potenciálu od -1,8 V vs. SCE do -1,4 V vs. SCE. V oblasti 1 dochází k proudové odezvě kvůli vývinu vodíku na Zn elektrodě. Lineární část průběhu v oblasti 1 je možné proložit přímkou, kterou lze charakterizovat převrácenou hodnotou β_b . Se zvyšujícím se potenciálem začíná docházet ke zpomalování vývinu vodíku a začíná docházet k rozpouštění zinku. U rozpouštění zinku dochází k opačné proudové odezvě (hodnoty proudu se stávají kladnými). Rozpouštění zinku je převažující reakcí v oblasti 2. Průběh v této oblasti je opět možné proložit přímkou, kterou lze charakterizovat převrácenou hodnotou β_a . V místě, kde je zobrazena reakce vývinu vodíku a rozpouštění zinku, je možné pozorovat peak, který určuje průchod měřeného proudu nulou. V místě peaku při potenciálu E_{corr} je rychlost reakcí vývinu vodíku a rozpouštění zinku rovna, ale dosahuje určité hodnoty reprezentované I_{corr} . I_{corr} dosahuje určitých hodnot i přesto, že měřená hodnota proudu je nulová (hodnoty proudové odezvy reakce vývinu vodíku a rozpouštění zinku se vzájemně odečtou). Hodnotu I_{corr} lze opět odečíst díky Tafelovým křivkám, které byly použity u jednotlivých reakcí. Při vyšším potenciálu se křivky dostávají do oblasti 3. V této oblasti dochází k rozpouštění zinku. Rychlost rozpouštění je v této oblasti limitována maximální velikostí difúze zinku v elektrolytu.



Obr. 45 Potenciodynamické křivky zinkové elektrody v elektrolytu 6 mol/l KOH a v elektrolytu 6 mol/l KOH s přidanými aditivy.

Hodnoty korozních parametrů a korozní rychlosti (CR) v elektrolytu 6 mol/l KOH a v elektrolytu 6 mol/l KOH s přidanými aditivy jsou uvedeny v Tab. 9.

Vliv aditiv na potenciodynamické křivky u zinkové elektrody je uveden na Obr. 45. Aditiva Abeson Na 50, Flavol KDA a Span 85 mají podobný průběh jako v případě roztoku 6 mol/l KOH. U aditiv Triton X-100 a Lugalvan G35 došlo k výraznému ovlivnění potenciodynamických křivek u zinkové elektrody.

Z hlediska vývinu vodíku nedošlo u aditiv Abeson Na 50, Flavol KDA a Span 85 k výraznému ovlivnění, zatímco u aditiv Triton X-100 a Lugalvan G35 došlo k výraznému zrychlení této reakce. U aditiva Abeson Na 50 došlo k zvýšení korozního potenciálu o 30 mV vs. SCE a současně došlo i k poklesu korozního proudu o 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ oproti 6 mol/l KOH. Aditivum Flavol KDA vykázalo stejný nárůst korozního potenciálu jako aditivum Abeson Na 50, ale pokles korozního proudu byl o 130 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ oproti roztoku 6 mol/l KOH. U aditiva Span 85 byl korozní potenciál téměř stejný jako u roztoku 6 mol/l KOH, ale došlo k poklesu korozního proudu o 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ oproti 6 mol/l KOH.

U aditiv Triton X-100 a Lugalvan G35 došlo k oddělení reakce vývinu vodíku od rovnovážného potenciálu u aditiva Triton X-100 o 60 mV a u aditiva Lugalvan G35 o 80 mV. Tento posun zapříčinila přítomnost aditiv v elektrolytu. U aditiv Triton X-100 a Lugalvan G35 došlo k výraznému navýšení korozního potenciálu vůči 6 mol/l KOH. Tento nárůst je pro reálné použití negativní v souvislosti s poklesem rovnovážného napětí Zn-Air akumulátoru.

Tab. 9 Korozní parametry zinkové elektrody v 6 mol/l KOH a v elektrolytu 6 mol/l KOH s přidanými aditivy.

Elektrolyt	Aditivum	β_a (mV)	β_b (mV)	$E_{\text{corr vs. SCE}}$ (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	CR (mm/rok)
6 mol/l KOH	-	36	199,8	-1,616	241,154	3,649
	Abeson Na 50	37,9	147,4	-1,583	168,763	2,554
	Flavol KDA	42,5	122,6	-1,585	112,306	1,699
	Span 85	41,1	120,9	-1,603	153,887	2,328
	Triton X-100	29,2	120,1	-1,545	66,071	0,999
	Lugalvan G35	34,2	126,1	-1,528	516,150	7,811

7 ZÁVĚR

Prvním z cílů diplomové práce byl teoretický popis funkce akumulátoru zinek-vzduch, popis negativních vlivů působících na zápornou zinkovou elektrodu a výběr vhodných aditiv pro potlačení dendritického růstu na záporné zinkové elektrodě. Výběr vhodných organických aditiv byl proveden na základě měření provedených v rámci bakalářské práce, dále z měření, která byla provedena na Ústavu elektrotechnologie Fakulty elektroniky a komunikačních technologií, VUT a na základě prostudované odborné literatury. Z těchto zdrojů byla pro měření vybrána aditiva, která by mohla přispět k potlačení dendritického růstu, napomoci tvorbě porézního depozitu a snížení samovybíjení (koroze) elektrody. Na základě dostupných materiálů byla pro zkoumání vybrána tyto aditiva: Lugalvan G35, Abeson Na 50, Flavol KDA, Span 85 a Triton X-100.

Stěžejní částí diplomové práce bylo provedení elektrodepozic při vybraných proudových hustotách. Vytvořené depozity byly následně zkoumány metodami rentgenové difrakce a pomocí elektronového mikroskopu. Tuto část DP je možné rozdělit na dvě části, a to na část detailního zkoumání vlivu rozdílných koncentrací aditiva Lugalvan G35 a na část zkoumání vlivu vybraných aditiv při koncentraci 1000 ppm.

U aditiva Lugalvan G35 došlo k potlačení mechového depozitu a k potlačení nárůstu dendritů od koncentrace 200 ppm a výše. Z výsledků je patrné, že koncentrace použitého aditiva je kritická pro správnou funkci elektrody a také že existuje minimální koncentrace, pod kterou je depozice nerovnoměrná a vrstva ztrácí svoji porozitu. Z fotografií z elektronového mikroskopu je patrné, že u koncentrací 50 a 100 ppm byla struktura depozitu silně neporézní. Při koncentraci 200 ppm začalo docházet k přeměně neporézní struktury na strukturu porézní, tvořenou z tenkých dlouhých šupinek. U koncentrací 500 a 1000 ppm byla již celá deponovaná struktura tvořena úzkými dlouhými šupinkami a vykazovala velkou porozitu. Dobré difúzní vlastnosti a rovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše elektrody jsou velmi důležité vlastnosti z důvodu rychlého reagování elektrodové vrstvy při nabíjení/vybíjení akumulátoru. Nárůst depozitu po celé ploše elektrody je navíc příznivý, protože bude nárůst depozitu ve všech směrech stejný a nebude docházet k redistribuci (přemísťování) aktivní hmoty po ploše elektrody.

Další částí diplomové práce bylo zkoumání vlivu různých aditiv na morfologii depozitu. Aditiva byla o koncentraci 1000 ppm. Při nízkých proudových hustotách došlo k potlačení mechového depozitu u všech vybraných aditiv. U aditiva Abeson Na 50 a Span 50 došlo k nárůstu neporézní vrstvené struktury. V případě aditiv Flavol KDA a Triton X-100 došlo k nárůstu vrstvené struktury v kruhových shlucích. Nárůst depozitu v kruhových shlucích značí, že depozit rostl ve všech směrech rovnoměrně, a tudíž nebude docházet k přednostnímu růstu ve směru ke kladné elektrodě. Při konstantním přepětí došlo k potlačení dendritického růstu pouze u aditiv Triton X-100

a Lugalvan G35. Aditivum Abeson Na 50 vykazovalo nárůst dlouhých ostrých dendritů primárně v okrajových částech elektrody. V případě aditiva Flavol KDA došlo k částečnému potlačení nárůstu dendritů. Dendrity byly kratší než v případě aditiva Abeson Na 50 a byly primárně rosteny v krajních částech elektrody.

Poslední částí práce bylo provedení experimentů s ohledem na vliv aditiv na korozi a vývin vodíku zinkového depozitu. Z provedených experimentů bylo zjevné, že většina vybraných aditiv měla kladný vliv na velikost korozního proudu, pouze aditivum Lugalvan G35 vykazovalo výrazně vyšší korozní proud ve srovnání s elektrolytem 6 mol/l KOH.

Celkový přehled vlivu aditiv na jednotlivé negativní vlivy ovlivňující životnost akumulátorů zinek-vzduch je uveden v Tab. 10 a Tab. 11.

Z Tab. 10 je patrné, že v případě aditiva Lugalvan G35 došlo k potlačení nárůstu dendritů a mechového depozitu až u koncentrace 200 ppm a více. Navíc u těchto koncentrací začalo docházet k nárůstu vysoce porézních struktur, které mají pozitivní vliv na životnost akumulátoru (rychlé reagování elektrodové vrstvy). Koncentrace aditiva Lugalvan G35 nižší než 200 ppm je tedy v oblasti potlačení nárůstu dendritů a mechového depozitu neúčinná.

Tab. 10 Celkový přehled vlivu různých koncentrací aditiva Lugalvan G35 na negativní vlivy ovlivňující životnost Zn-Air akumulátoru.

Aditivum	Potlačení mechového depozitu	Potlačení nárůstu dendritů
6 mol/l KOH	x	x
Lugalvan G35 50 ppm	-	x
Lugalvan G35 100 ppm	•	x
Lugalvan G35 200 ppm	•	•
Lugalvan G35 500 ppm	•	•
Lugalvan G35 1000 ppm	•	•

V Tab. 11 byla pro srovnání s 6 mol/l KOH v případě korozního vlivu použita srovnávací hodnota 1,0.

Z Tab. 11 je patrné, že všechna aditiva měla pozitivní vliv na potlačení mechového depozitu. U aditiv Abeson Na 50, Flavol KDA a Span 85 ale nedošlo k potlačení dendritického růstu. Jako nejvhodnější aditiva pro potlačení negativních vlivů v oblasti nárůstu mechového depozitu a dendritů se jeví Lugalvan G35 a Triton X-100. Aditivum

Lugalvan G35 ale jako jediné projevilo negativní vliv v oblasti korozního vlivu ve srovnání s 6 mol/l KOH.

Tab. 11 Celkový přehled vlivu aditiv na negativní vlivy ovlivňující životnost Zn-Air akumulátoru.
Koncentrace aditiv byla 1000 ppm.

Aditivum	Potlačení mechového depozitu	Potlačení nárůstu dendritů	Korozní vliv
Abeson Na 50	•	x	0,7
Flavol KDA	•	x	0,5
Span 85	•	x	0,6
Triton X-100	•	•	0,3
Lugalvan G35	•	•	2,1

LITERATURA

- [1] Baterie a akumulátory: Definice. *Abeceda baterií a akumulátorů: Battex* [online]. 2017 [cit. 2016-12-03]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/definice>
- [2] HEISE G.. *Air-depolarized primary battery*. US. US1899615. Uděleno 28.02.1933.
- [3] LINDEN D., REDDY B. T.. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, kapitola 13 a 38. ISBN 00-713-5978-8.
- [4] LI Y., DAI H. Recent advances in zinc–air batteries. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2014, 12.1.2014, 43(15), 5257-5275 [cit. 2018-11-23]. DOI: 10.1039/C4CS00015C. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00015C>
- [5] BEVERSKOG B., PUIGDOMENECH I. Revised pourbaix diagrams for zinc at 25– 300 °C. *Corrosion Science*, sv. 39, č. 1, s. 107-114, 1997.
- [6] BOYEONG H., EUN-SUOK O., KETACK K. Observation of electrochemical reactions at Zn electrodes in Zn-air secondary batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2016, 20.10.2016, 2016(216), 484-489 [cit. 2018-11-23].
- [7] BALAISH M., KRAYTSBERG A., EIN-ELI Y. A critical review on lithium–air battery electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2014, 2014, 2014(7) [cit. 2018-11-23]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/CP/c3cp54165g#!divAbstract>
- [8] BIDAULT F., BRETT D. J. L., MIDDLETON P. H., BRANDON N. P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, 01. 02. 2009, (187), 39-48 [cit. 2018-11-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308019897>
- [9] MAJA M., ORECCHIA C., STRANO M., TOSCO P., VANNI M. Effect of structure of the electrical performance of gas diffusion electrodes for metal air batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2000, 01. 02. 2000, (46), 423-432 [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600006010>
- [10] WU CH. Y., HUANG K. D., TANG H. Y. Novel Method for Floating Synthesizing Heavy Metal Particles as Flowing Anode of Zinc-Air Fuel Cell. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2014, 2014, 1-7 [cit. 2018-11-28]. DOI: 10.1155/2014/615391. ISSN 1687-8434. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/615391/>
- [11] BALAISH M., KRAYTSBERG A., EIN – ELI Y. *The Effect of Perfluorocarbon Additives on Li-air Battery Performance* [online]. 2014, 08. 03. 2013, (1) [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-01/7/415.short>
- [12] ARMSTRONG R. D., BELL M. F. The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution. *Electrochemistry*, p. 1, 1974.
- [13] BROKINS D. G., Eh-pH Diagrams for Geochemistry. *Springer-Verlag*, (1988).

- [14] WIPPERMAN K., SCULTZE J. W., KESSEL R., PENNINGER J. The inhibition of zinc corrosion by bisaminotriazole and other triazole derivatives. *Corr.* 32, 205 (1991)
- [15] XUE T., COOPER W. C., PASCUAL R., SAIMOTO S. J. Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte. *Appl. Electrochem.* 21, 238 (1991).
- [16] EL-RAGHY S. M., EL-DEMERDASH M. F. *J. electrochem. Soc.* 136, 3647 (1989)
- [17] TAN P., CHEN B., HAORAN X., WEIZI C., MENG N. Porous Co₃O₄ nanoplates as the active material for rechargeable Zn-air batteries with high energy efficiency and cycling stability. *ENERGY* [online]. 1.1.2019, (166), 1241-1248 [cit. 2018-11-21]. ISSN 0360-5442. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218321583>
- [18] JILING Z., YUNHONZ Z. Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution. *Journal of Power Sources* [online]. 1998, 30.8.1997, (72), 231-235 [cit. 2018-11-21]. Dostupné z: https://ac.els-cdn.com/S0378775397027055/1-s2.0-S0378775397027055-main.pdf?_tid=81749c40-7f98-4b50-8e0c-3bfea3f91bc1&acdnat=1542812575_e9a910e7779eb4e875b66c30a9e52449
- [19] RENUKA R., RAMAMURTHY S., MURALIDHARAN K. Effect of citrate, tartrate and gluconate ions on the behaviour of zinc in 3 M NaOH. *Journal of Power Sources* [online]. 1998, 6.10.1998, 1998(76), 197-209 [cit. 2018-11-21]. Dostupné z: https://ac.els-cdn.com/S0378775398001669/1-s2.0-S0378775398001669-main.pdf?_tid=4e516c94-9724-4233-9e92-19d20c8513f7&acdnat=1542812577_2c84dcf853edd0b66920ab3ad5bda315
- [20] SHIVKUMAR R., PARUTHIMALKALAI G., VASUDEVAN T. Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery system. *Journal of Power Sources* [online]. 1995, 23.2.1994, 1995(55), 53-62 [cit. 2018-11-21]. Dostupné z: https://ac.els-cdn.com/0378775394021708/1-s2.0-0378775394021708-main.pdf?_tid=5261ae7a-4339-4b0c-a935-d7aa67997a91&acdnat=1542812048_fbf70545d88d41c8240c43d2378afcd5
- [21] SHARMA Y., AZIZ M., YUSOF J., KORDESCH K. Triethanolamine as an additive to the anode to improve the rechargeability of alkaline manganese dioxide batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2001, 2001, 2001(94), 129-131 [cit. 2018-11-21]. Dostupné z: https://ac.els-cdn.com/S0378775300006339/1-s2.0-S0378775300006339-main.pdf?_tid=37b6b190-aa09-4796-831b-02db913c5d18&acdnat=1542812011_2b64f5e84a3155c963c387eca967428a
- [22] XINYU Y., ZEXIANG C., YAN W., HAI L., JIJUN Z. In-situ growth of ZnO nanoplates on graphene for the application of high rate flexible quasi-solid-state Ni-Zn secondary battery. *Journal of Power Sources* [online]. 2018, 15. 12. 2018, 2018(407), 137-146 [cit. 2018-11-25]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318311790>

- [23] ARMSTRONG R. D., BELL M. F. The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution. *Electrochemistry*. Londýn: 1974. ISBN 9780851860374.
- [24] WANG R. Y., KIRK D. W., ZHANG X. G. Characterization and Growth Mechanism of Filamentous Zinc Electrodeposits. *ECS Transactions*. 2007, 2007:16, 19-27.
- [25] McBREEN J. Zinc Electrode Shape Change in Secondary Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1972, 119:12, 1620-1628.
- [26] EINERHAND R. E. F., VISSCHER W., DE GOEJI J. J. M., BARENDRECHT E. Zinc Electrode Shape Change. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1991, 138(1) [cit. 2018-11-25]. DOI: 10.1149/1.2085582. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2085582>
- [27] THOMAS S., BIRBILIS N., VENKATRAMAN M. S., COLE I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. *Corrosion Science* [online]. 2013, 01.04.2013, (69), 11-22 [cit. 2018-11-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X13000164>
- [28] NARTEY V.K., BINDER L., KORDESCH K. Identification of organic corrosion inhibitors suitable for use in rechargeable alkaline zinc batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 1994, 01.12.1994, 1994(55), 217-222 [cit. 2018-11-25]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775394020108>
- [29] GOMES A., PEREIRA M. da Silva. Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochimica Acta*, 2006, 51:7, 1342-1350.
- [30] KAILI L., PING H., HONGMEI G. Effects of dodecyltrimethylammonium bromide surfactant on both corrosion and passivation behaviors of zinc electrodes in alkaline solution. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2017, 15.12.2017, (199), 73-78 [cit. 2018-12-01]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417304935>
- [31] JILING Z., CUIQIN G. Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution. *Journal of Power Sources* [online]. 1998, 21.04.1998, (72), 231-235 [cit. 2018-12-01]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397027055>
- [32] MANSFELD F., GILMAN S. The Effect of Lead Ions on the Dissolution and Deposition Characteristics of a Zinc Single Crystal in 6N KOH. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970, 117:5, 588.
- [33] SMEJKAL J.. *Studium vlivu organických aditiv na deposici zinku z alkalického elektrolytu s využitím rentgenové difraktometrie*. Vysoké učení technické v Brně, 2017. Bakalářská práce. VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ladislav Chladil.
- [34] KAVÁLEK O., CHLADIL L., MÁCA J. *Závěrečná zpráva o testování vlivu elektrolytů na růst Zn dendritů*. VUT.

- [35] LAN C.J., LEE C. Y., CHIN T. S. Tetra-alkyl ammonium hydroxides as inhibitor of Zn dendrite in Zn-based secondary batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2007, 01. 04. 2007, (52), 5407-5416 [cit. 2018-12-01].
- [36] Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochimica Acta*. 23.07.2005, 2005, (51), 1342-1350.
- [37] LEE C.W., SATHIYANARAYANAN K., EOM S. W., KIM H. S., YUN M. S. Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives. *Journal of Power Sources*. 2006, (159), 1474-1477.
- [38] Lugalvan G35 [online]. BASF [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.com/products/download?grade=14391&type=tds>
- [39] Abeson Na 50. Enapol [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.enapol.cz/eshop-abeson-na-50.html>
- [40] Flavol KDA. Enapol [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.enapol.cz/eshop-flavol-kda.html>
- [41] REICHL J., VŠETIČKA M. *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2019-03-28]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com>
- [42] MAHESH M., The Essential Physics of Medical Imaging, Third Edition. *Medical Physics* [online]. 2013, 40(7) [cit. 2019-03-28]. DOI: 10.1118/1.4811156. ISSN 00942405. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1118/1.4811156>
- [43] VILAR R. *Laser surface modification of biomaterials: techniques and applications*. Boston: Elsevier/WP, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, [2016]. Woodhead Publishing series in biomaterials, no. 111. ISBN 978-0-08-100883-6.
- [44] *Metody výzkumu struktur minerálů. Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno, Masarykova univerzita, 2006 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm#5.2.2.2.
- [45] NINDIYASARI F., Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ sebagai penukar anion dalam pengolahan polutan anion hexasianoferrat (II) [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/237523509>
- [46] DANIŠ S. *Programy na rietveldovskou analýzu*. Fullprof a GSAS. Krystalografická společnost [online]. Praha2, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy [cit. 2019-03-30]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csc/kol2003/danis.htm>
- [47] MiniFlex – Benchtop XRD. In: SciMed [online]. [cit. 2019-03-30]. Dostupné z: <https://www.scimed.co.uk/product/miniflex-benchtop-xrd/>
- [48] ANZELMO J. A., BOUCHARD M., PROVENCHER M-E. *X-ray Fluorescence Spectroscopy, Part II: Sample Preparation*. *Spectroscopy* [online]. 2014, 01.06.2014, (29) [cit. 2019-03-30]. Dostupné z: <http://www.spectroscopyonline.com/x-ray-fluorescence-spectroscopy-part-ii-sample-preparation?pageID=1>

- [49] RUSKA E., The Development of the Electron and of Electron Microscopy. *Bioscience Reports* [online]. 1987, 08.12.1986, 7(8) [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/072f/8c9dc4f6507779d26e7123e20f8669ec79b8.pdf>
- [50] TANAKA N.. *Scanning transmission electron microscopy of nanomaterials: basics of imaging and analysis*. Hackensack, NJ: Imperial College Press, 2014. ISBN 978-1-84816-789-6.
- [51] ABUDAYYEH H. *Synthesis and Analysis of ZnO Nanowires* [online]. Hebrew University of Jerusalem, 01.05.2012 [cit. 2019-03-28]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/263849645_Synthesis_and_Analysis_of_ZnO_Nanowires
- [52] JÄGER A., GÄRTNEROVÁ V. *Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura*. Fyzikální ústav Akademie věd České republiky [online]. [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [53] ŠAFÁŘOVÁ K. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. *Nanosystémy* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2019-03-30]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf
- [54] KUBÍNEK R., ŠAFÁŘOVÁ K., VŮJTEK M. Elektronová mikroskopie. *Portál moderní fyziky* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci, 2011, 01.03.2011 [cit. 2019-03-30]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Principiální schéma funkce baterie zinek – vzduch. Upraveno dle [4].	11
Obr. 2 Struktura vzduchové elektrody. Upraveno dle [4].	13
Obr. 3 Pourbaixův diagram pro oblast s nízkou koncentrací částic zinku [5].	14
Obr. 4 Vliv cyklování na kapacitu baterie [17].	16
Obr. 5 Snímek dendritické struktury. Převzato z [22].	17
Obr. 6 Diagram znázorňující zinkové fáze v pH 0-14. Pro koncentraci Zn^{2+} 0,0001 M. Převzato z [27].	20
Obr. 7 Rentgenové spektrum se zobrazeným brzdným a charakteristickým zářením. Upraveno dle [42].	24
Obr. 8 Grafická interpretace Braggovy podmínky. Převzato z [43].	25
Obr. 9 Záznam měření provedeného pomocí rentgenové difrakční analýzy. Převzato z [45].	26
Obr. 10 Součásti rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex 600 HR. Převzato z [47].	27
Obr. 11 Umístění vzorku v držáku pro měření pomocí XRD.	28
Obr. 12 Principiální schéma SEM. Upraveno dle [51].	29
Obr. 13 Signály vznikající při dopadu svazku primárních elektronů na povrch pevné látky [52].	30
Obr. 14 Vlevo aktivní plocha elektrody, ve středu připájená aktivní plocha elektrody a vpravo kompletní cínová elektroda.	33
Obr. 15 Vlevo referenční elektroda, vpravo protielektróda.	34
Obr. 16 Vlevo základní roztok po přidání KOH, vpravo po úplném rozmíchání ZnO.	35
Obr. 17 Sestava měřící zkumavky. Vlevo proti elektroda, uprostřed referenční elektroda a vpravo pracovní elektroda.	36
Obr. 18 Tříelektrodové zapojení.	37
Obr. 19 Časový průběh elektrického potenciálu depozice v tříelektrodovém zapojení pro různé koncentrace aditiva Lugalvan G35 a pro roztok KOH bez přidávaných aditiv při proudových hustotách 5 mA/cm^2 .	38
Obr. 20 Časový průběh proudu při depozici zinku v tříelektrodovém zapojení pro různé koncentrace aditiva Lugalvan G35 a pro roztok KOH bez přidávaných aditiv při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové	

elektrody.	39
Obr. 21 Časový průběh elektrického potenciálu depozice v tříelektrodevém zapojení pro různá aditiva o koncentraci 1000 ppm a pro roztok KOH bez přidaných aditiv při proudových hustotách 5 mA/cm ²	41
Obr. 22 Časový průběh proudu při depozici zinku v tříelektrodevém zapojení pro různá aditiva o koncentraci 1000 ppm a pro roztok KOH bez přidaných aditiv při katodickém přepětí 150 mV vůči rovnovážnému potenciálu zinkové elektrody.	42
Obr. 23 Fotografie elektrod po depozici při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm ² . Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích.	44
Obr. 24 Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm ² . Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.	46
Obr. 25 Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm ² . Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.	47
Obr. 26 Shluky krystalů na krajích elektrody při koncentraci 50 ppm u aditiva Lugalvan G35.	48
Obr. 27 Depozit na krajích elektrody při koncentraci 500 ppm aditiva Lugalvan G35.	49
Obr. 28 Difrakční spektra Zn depozitů z roztoku 6 mol/l KOH s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při nízkých proudových hustotách.	51
Obr. 29 Fotografie elektrod po depozici při konstantním přepětí. Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích.	53
Obr. 30 Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.	54
Obr. 31 Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Aditivum Lugalvan G35 při různých koncentracích. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.	55
Obr. 32 Shluky dendritů deponované v roztoku KOH bez přidaných aditiv na okraji elektrody.	56
Obr. 33 Difrakční spektra Zn depozitů z roztoku 6 mol/l KOH s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při konstantním přepětí.	58
Obr. 34 Fotografie elektrod po depozici při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm ² . Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm.	60

Obr. 35	Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm ² . Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.....	61
Obr. 36	Struktura deponovaných částic při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm ² . Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.....	62
Obr. 37	Difrakční spektra Zn depozitů z roztoku 6 mol/l KOH s přidávanými různými aditivami o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách.	64
Obr. 38	Fotografie elektrod po depozici při konstantním přepětí. Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm.	66
Obr. 39	Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.	67
Obr. 40	Struktura deponovaných částic při konstantním přepětí. Různá aditiva při koncentraci 1000 ppm. Vlevo zvětšení 1000× a vpravo 5000×.	68
Obr. 41	Shluky dendritů deponované v roztoku s přidávaným aditivem Abeson Na 50 na okraji elektrody.	69
Obr. 42	Shluky krystalů v okrajových částech elektrody deponovaných v přítomnosti aditiva Span 85.....	70
Obr. 43	Difrakční spektra Zn depozitů z roztoku 6 mol/l KOH s přidávanými různými aditivami o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí.	72
Obr. 44	Odizolovaná zinková elektroda.	73
Obr. 45	Potenciodynamické křivky zinkové elektrody v elektrolytu 6 mol/l KOH a v elektrolytu 6 mol/l KOH s přidávanými aditivami.	74

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při nízkých proudových hustotách.	44
Tab. 2 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při nízkých proudových hustotách.	50
Tab. 3 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidaným aditivem Lugalvan G35 o různých koncentracích při konstantním přepětí.	52
Tab. 4 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných koncentracích aditiva Lugalvan G35 při konstantním přepětí.	57
Tab. 5 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidanými aditivami o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách.	59
Tab. 6 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných aditivech o koncentraci 1000 ppm při nízkých proudových hustotách.	63
Tab. 7 Hmotnost deponovaných struktur v roztoku s přidanými aditivami o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí.	65
Tab. 8 Přednostní orientace deponovaných struktur při rozdílných aditivech o koncentraci 1000 ppm při konstantním přepětí.	71
Tab. 9 Korozní parametry zinkové elektrody v 6 mol/l KOH a v elektrolytu 6 mol/l KOH s přidanými aditivami.	75
Tab. 10 Celkový přehled vlivu různých koncentrací aditiva Lugalvan G35 na negativní vlivy ovlivňující životnost Zn-Air akumulátoru.	77
Tab. 11 Celkový přehled vlivu aditiv na negativní vlivy ovlivňující životnost Zn-Air akumulátoru. Koncentrace aditiv byla 1000 ppm.	78