



# 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

## POZOROVÁNÍ POVRCHU ELEKTRODY OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU MIKROSKOPEM ATOMÁRNÍCH SIL AFM

OBSERVATION OF LEAD ELECTRODE SURFACE BY ATOMIC FORCE MICROSCOPE AFM

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Bouška

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2019

# Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Marek Bouška

**ID:** 170222

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2018/19

## NÁZEV TÉMATU:

**Pozorování povrchu elektrody olověného akumulátoru mikroskopem atomárních sil AFM**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku mikroskopie atomárních sil a pozorovacích limitů při in-situ pozorování. Sestavte experimentální články a pozorujte povrch záporné elektrody olověného akumulátoru v různých režimech provozu.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 4.2.2019

**Termín odevzdání:** 21.5.2019

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Petr Bača, 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

Tato diplomová práce je zaměřena na *in situ* pozorování záporné elektrody olověného akumulátoru pomocí mikroskopu atomární sil AFM. Rozebrána jsou témata olověného akumulátoru, mikroskopie atomárních sil, cyklické voltametrie a dosavadní *in situ* pozorování olověného akumulátoru pomocí AFM. Stěžejním úkolem této práce je pak sestavit experimentální články, provést *in situ* pozorování povrchu záporné elektrody olověného akumulátoru a vyhodnotit, zda je tato metoda vhodná ke zkoumání záporné elektrody olověného akumulátoru.

## Klíčová slova

elektrochemie, mikroskop atomárních sil, EC-AFM, *in situ* pozorování, olověný akumulátor, záporná elektroda

## Abstract

This master's thesis is focused on *in situ* observation of the negative electrode of the lead acid accumulator using atomic force microscopy AFM. Discussed topics are lead acid accumulator, atomic force microscopy, cyclic voltammetry and current knowledge of the *in situ* observation of the lead acid accumulator using AFM. The main task of this project is assembling the experimental cells, make *in situ* observation of the negative electrode surface of the lead acid accumulator. In the end evaluate if this method is suitable for the lead acid battery observation.

## Keywords

electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM), *in situ* observation, lead acid accumulator, negative electrode

## **Bibliografická citace**

BOUŠKA, Marek. Pozorování povrchu elektrody olověného akumulátoru mikroskopem atomárních sil AFM [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119562>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.

# Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této práce. Dále děkuji Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru pro realizaci práce. Chci také poděkovat Ing. Janě Zimákové za pomoc a rady při experimentálním měření a zpracování výsledků.

V Brně dne 21.05.2019

.....  
podpis autora

# Obsah

<b>Úvod</b> .....	<b>8</b>
<b>1 Olověný akumulátor</b> .....	<b>9</b>
1.1 Rozdělení podle použití.....	9
1.2 Rozdělení podle elektrolytu .....	9
1.3 Princip činnosti oloveného akumulátoru.....	11
<b>2 Mikroskop atomárních sil</b> .....	<b>12</b>
2.1 Princip činnosti AFM.....	12
<b>3 Cyklická voltametrie</b> .....	<b>16</b>
<b>4 Rešerše dosavadního zkoumání</b> .....	<b>18</b>
<b>5 Praktická část</b> .....	<b>21</b>
5.1 Příprava experimentálního článku.....	21
5.2 Měřicí aparát .....	24
5.3 Měřicí procedura I.....	26
5.3.1 ESEM před cyklováním.....	26
5.3.2 Ustálení potenciálu referenční elektrody a cyklická voltametrie.....	28
5.3.3 Výsledky experimentu s měřicí procedurou I.....	29
5.3.4 Cyklická voltametrie a ESEM po cyklování s měřicí procedurou I .....	37
5.4 Měřicí procedura II .....	40
5.4.1 ESEM a CV před cyklováním .....	40
5.4.2 Výsledky experimentu s měřicí procedurou II .....	42
5.4.3 Cyklická voltametrie po cyklování s měřicí procedurou II .....	52
<b>6 Shrnutí výsledků</b> .....	<b>54</b>
6.1 Měřicí procedura I.....	54
6.2 Měřicí procedura II .....	55
<b>7 Závěr</b> .....	<b>57</b>
<b>Seznam literatury</b> .....	<b>58</b>
<b>Seznam obrázků</b> .....	<b>60</b>
<b>Seznam tabulek</b> .....	<b>63</b>
<b>A Snímky z AFM</b> .....	<b>I</b>

A.1	Seznam obrázků přílohy.....	I
A.2	Měřící procedura I.....	III
A.3	Měřící procedura II .....	X

# Úvod

Environmentální problémy dnešní doby a stále se snižující zásoby fosilních paliv vedou k výzkumu v oblasti hybridních elektrických vozidel a elektromobilů. Mezi hlavní komponentu těchto typů vozidel patří akumulátor uchovávající elektrickou energii, jež je v případě potřeby přeměna na jiný typ energie, typicky mechanickou. Mezi zkoumané sekundární články, které by mohly být vhodné pro tyto typy vozidel patří i olověný akumulátor.

Trendem posledních let je zkoumání elektrod olověného akumulátoru, resp. složení jejich aktivních hmot. Zvláštní pozornost je obrácena k záporné aktivní hmotě, protože její vlastnosti jsou spojeny i tzv. sulfatací, která zapříčiňuje snížení kapacity akumulátoru. Pro zlepšení vlastností záporné elektrody bývají do její aktivní hmoty zakomponována různá aditiva.

Nepříliš probádanou technikou je pozorování povrchu elektrod olověného akumulátoru pomocí mikroskopu atomárních sil AFM. Tento mikroskop sloužící k studiu povrchu materiálu dokáže pracovat až s atomárním rozlišením a z hlediska elektrochemie je podstatné, že může být povrch pozorován, přestože je elektroda zaplavena elektrolytem. Díky těmto vlastnostem je vhodný pro podrobné pochopení reakcí na záporné elektrodě.



# 1 Olověný akumulátor

Roku 1859 vynalezl francouzský fyzik Raymond Louis Gaston Planté první olověný akumulátor. Od té doby se stal nejpoužívanějším sekundárním zdrojem proudu na trhu. Tento akumulátor je v dnešní době jeden z nejběžnějších elektrochemických zdrojů proudu. Musí splňovat nejrůznější požadavky zahrnující bezpečnost, životnost a recyklovatelnost. Dalšími faktory, na které je nutné pohlížet, jsou: hmotnost, napětí na článek, hustota energie, samovybití aj. Olověný akumulátor má mnoho předností, jakými jsou například cena, nominální napětí článku (2 V), dobrá recyklovatelnost a životnost. Nevýhodami mohou být malá hustota energie, rozměry a s tím související i hmotnost. [1]

## 1.1 Rozdělení podle použití

- **Startovací baterie**

Slouží k nastartování zážehových a vznětových spalovacích motorů většiny dopravních prostředků a k napájení jejich příslušenství v době, kdy není nastartován spalovací motor (mezinárodní označení tohoto typu baterie SLI). Požadavky pro startovací baterie jsou velká měrná kapacita pro malé vybíjecí proudy a schopnost poskytnout krátkodobě (při startování) velké proudy. Jakmile se vybitá malá část kapacity, jež je potřebná k nastartování motoru, baterie se dobíjí pomocí alternátoru. [1] [2]

- **Trakční baterie**

Slouží k pohonu elektrických vozidel, jakými mohou být například elektromobily, elektrické lodě a čluny, elektrické skútry, golfové vozíky, karavany apod. Konstrukčně jsou zaměřeny na nejdelší životnost v cyklech nabití/vybití baterie. Podle velikosti se rozlišují akumulátory pro malou trakci (kapacita cca 12 až 180 Ah) a velkou trakci (kapacita cca 110 až 1500 Ah). [1] [2]

- **Staniční baterie**

Jsou trvale dobíjeny a zajišťují napájení elektrickou energií při výpadku elektrorozvodné sítě, například v nemocnicích, bankách, metru, počítačových systémech apod. Požaduje se provozní spolehlivost a dlouhá životnost při stálém dobíjení na konstantní napětí 2,23–2,30 V. Z toho vyplývá, že během své životnosti prodělají jen malý počet cyklů. [1] [2]

## 1.2 Rozdělení podle elektrolytu

- **Akumulátory se zaplavenými elektrodami**

Elektrody jsou u této konstrukce ponořeny do tekutého elektrolytu. Články musí mít nad elektrodami plnicí prostor, ve kterém se během provozu pohybuje hladina elektrolytu a

prostor plynovací pro unikající plyny vznikající elektrolýzou vody obsažené v elektrolytu. [1] [3]

Plnicí prostor se musí dolévat destilovanou vodou, aby hladina elektrolytu neklesla pod horní okraj elektrod, což by zapříčinilo postupné vysychání a tím i jejich poškození. [1]

Nově vyrobený akumulátor může být distribuován:

1. nabitý s elektrolytem,
2. nenabitý v suchém stavu,
3. nabitý v suchém stavu. [1] [2]

V prvním případě je možnost okamžitého použití. Kontroluje se pouze stav nabití, zda se nepřehřívá, neplynuje a či je obal dostatečně utěsněn a nedochází k úniku elektrolytu. [1] [3] Nejsou však vhodné pro delší skladování, nýbrž nastává samovybíjení, které způsobí ztrátu elektrického náboje. Pokud zůstane akumulátor delší dobu v nedostatečně nabitém stavu, může nastat jev zvaný sulfatace, který zapříčiňuje vznik krystalů síranu olovnatého  $PbSO_4$  na elektrodách. [1]

Nenabité akumulátory v suchém stavu mají výhodu, že ani při delším uskladnění se nezkracuje jejich životnost. Jelikož akumulátor není nabitý, nehrozí možnost samovybíjení a tím ani sulfatace. Podmínkou jejich skladování je suché prostředí s vyrovnanou teplotou nejlépe nižší než  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nevýhodou pak může být nemožnost okamžitého použití. Baterii před použitím plníme roztokem  $H_2SO_4$  o hustotě  $1,26\text{ g/cm}^3$  a teplotě  $15\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , případně dle pokynů výrobce. Po naplnění by měl akumulátor zůstat 3-5 hodin v klidu, aby elektrolyt pronikl do struktur elektrod a následného nabíjení se mohlo zúčastnit co nejvíce aktivní hmoty. [1] [2] [3]

V posledním případě se akumulátor dle pokynů výrobce naplní elektrolytem a nechá se podobně jako v předchozím případě v klidu (přibližně 3 hodiny), díky čemuž elektrolyt pronikne do pórů aktivní hmoty elektrod. Následně je již schopen provozu. Je však záhodno zkontrolovat jeho stav jako v prvním případě. [1] [2] [3]

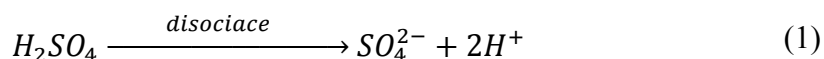
- **Akumulátory s regulačním ventilem (VRLA)**

Výhoda proti akumulátorům se zaplavenými elektrodami je v tom, že jsou tzv. bezúdržbové. Není tedy potřeba u nich hlídat a dolévat destilovanou vodu. Jak již z názvu plyne mají regulační (bezpečnostní) ventil, jenž má za úkol kontrolovat přetlak plynů v článku a v případě překročení určité hodnoty, vypustí přebytečný plyn ven. Mohou také pracovat v libovolné poloze. Neobsahují elektrolyt v kapalné formě a podle znehybnění elektrolytu se rozlišují dva typy. [1]

- **Gelové akumulátory**, které mají elektrolyt ve formě nepohyblivého gelu.
- **Akumulátory AGM**, u nichž je elektrolyt nasáknutý v separátorech ze skleněných mikrovláken a v aktivních hmotách elektrod. [3]

### 1.3 Princip činnosti olověného akumulátoru

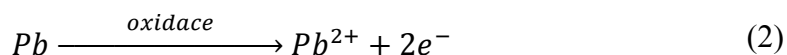
U olověného akumulátoru tvoří elektrolyt nejčastěji vodou zředěná kyselina sírová, jejíž ionty jsou ve vodě štěpeny (disociovány) do 1. stupně a z části do 2. stupně na záporné síranové ionty a na kladné vodíkové ionty, viz rovnice (1). [1] [3]



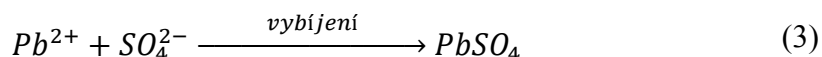
Tyto síranové ionty se při vybíjení dále účastní reakcí na aktivních hmotách elektrod.

- **Záporná elektroda**

Aktivní hmota je tvořena houbovitým olovem Pb. Na záporné elektrodě probíhá při vybíjení proces oxidace, díky čemuž se uvolňují elektrony, které putují vnějším elektrickým obvodem ke kladné elektrodě. [1] [3]

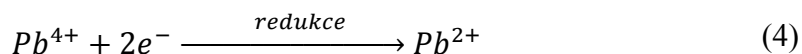


Kromě elektronů vznikají při oxidaci i kladné ionty  $Pb^{2+}$ , jež reagují se zápornými ionty  $SO_4^{2-}$ . Vzniká tak síran olovnatý  $PbSO_4$  viz rovnice (3). [1] [3]

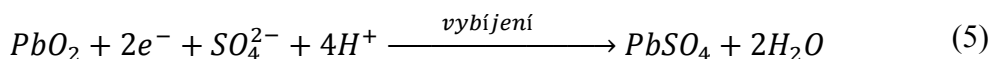


- **Kladná elektroda**

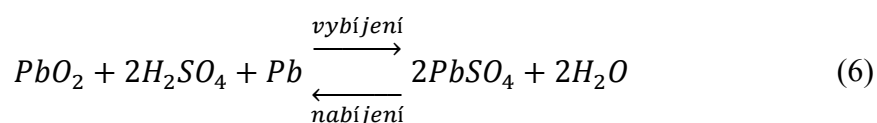
Aktivní hmotu elektrody tvoří oxid olovičitý  $PbO_2$ . Elektrony, které putují vnějším elektrickým okruhem od záporné elektrody ke kladné elektrodě, redukují čtyřmocné olovo tvořící aktivní hmotu na dvoumocné. Tento děj popisuje rovnice (4). [1] [3]



Protože jsou v elektrolytu záporné ionty  $SO_4^{2-}$  reagují kladné ionty  $Pb^{2+}$  vytvořené při redukcí a vzniká opět síran olovnatý jako u záporné elektrody. Celý tento děj popisuje rovnice (5). [1] [3]



Shrnutím předchozích rovnic se dá konstatovat, že při procesu vybíjení vzniká na obou elektrodách reakcí elektrolytu s aktivními hmotami síran olovnatý a voda na kladné elektrodě. Proces nabíjení probíhá v opačném pořadí než vybíjení. Rovnice (6) shrnuje jak vybíjení, tak nabíjení. [1] [3]



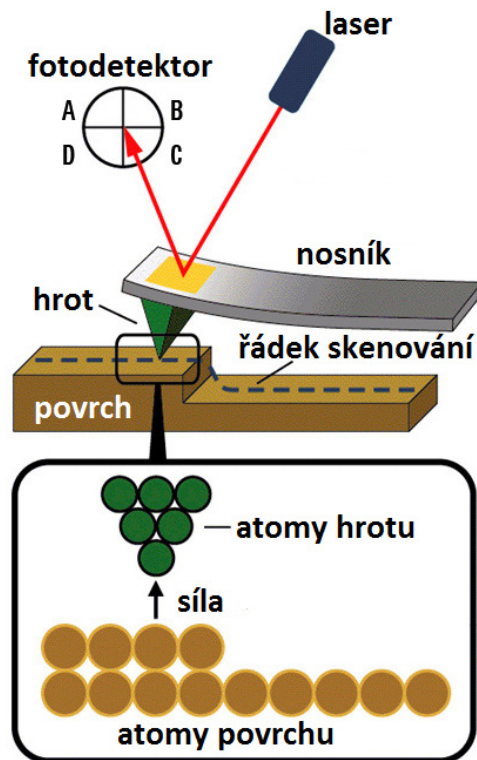
## 2 Mikroskop atomárních sil

Mikroskop atomárních sil AFM (z angl. Atomic Force Microscopy) patří do skupiny mikroskopů se skenující (rastrující) sondou SPM (z angl. Scanning Probe Microscopy). Využívá metodu, jež je založena na snímání polohy malé sondy, která je zpětnovazební smyčkou udržována v těsné blízkosti povrchu a která se pohybuje v pravidelném rastru po povrchu. Mechanismy detekce vzdálenosti sondy od zkoumaného povrchu se u různých SPM technik liší. V případě AFM se jedná o detekci síly působící mezi sondou a zkoumaným povrchem. Sondu tvoří nosník (tzv. cantilever) a hrot, jenž má typicky tvar čtyřboké pyramidy. Pro pohyb sondy nad povrchem se typicky využívají akční členy z piezokeramiky, jež jsou schopny poskytnout rozlišení na úrovni atomu (cca  $10^{-10}$  m). [4]

### 2.1 Princip činnosti AFM

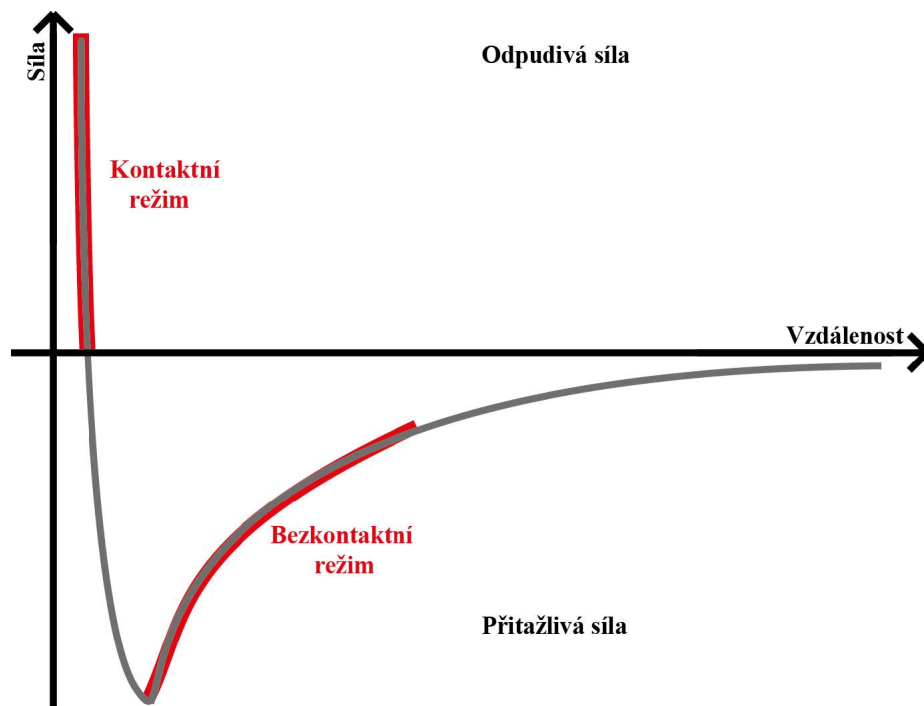
Nejčastější metoda detekce síly působící mezi hrotem a povrchem je využití deformace již zmíněného cantileveru pomocí laserového svazku a fotodiody. Pro citlivost metody je přitom podstatné, aby tuhost cantileveru byla co nejmenší, což v praxi znamená něco mezi  $0,1 - 100 \text{ Nm}^{-1}$ . [4]

Na Obr. 2.1 je zobrazen princip činnosti AFM. Ostrý hrot, který je umístěn na konci cantileveru, přichází do kontaktu s povrchem vzorku. Tento kontakt způsobí ohnutí cantileveru. Laserový svazek dopadající na nosník je odražen do fotodetektoru (fotodiody) sloužícího jako detektor pozice. Sonda se postupně v řádku pohybuje po vzorku, díky čemuž dochází k rozdílnému ohybu nosníku a tím i změnám pozice laserového svazku dopadajícího na fotodetektor. Výsledný signál z detektoru se nazývá „deflection“ (ohyb) a nabývá hodnot ve voltech. [5]



Obr. 2.1: Princip činnosti AFM [5]

Bližší pohled na působící síly nám poskytuje Obr. 2.2. Na pravé straně křivky je mezi hrotem a vzorkem velká vzdálenost. Jak se k sobě postupně přibližují, začnou se atomy hrotu a vzorku navzájem slabě přitahovat. Tato interakce je známa jako tzv. nekontaktní režim. Jakmile se začne vzdálenost dále zmenšovat, přechází bezkontaktní režim do tzv. poklepového režimu (též nazýván intermitovaným režimem), přičemž začnou převládat odpuzivé Van der Waalsovy síly. Při vzdálenosti pouhých pár angströmů ( $10^{-10}$  m) se obě působící síly vyrovnají, čímž i výsledná síla je nulová. Jakmile se výsledná síla začne pohybovat v kladných hodnotách, jedná se o tzv. kontaktní režim. [5]



Obr. 2.2: Graf vzájemné interakce působících sil při přibližování hrotu ke vzorku [6]

Na systém hrot – povrch však působí další přídavné síly, jakýmiž jsou silné kapilární a adhezní síly. Kapilární síly nastávají, pokud voda, jež je často přítomna v okolním prostředí při rastrování, obklopí hrot, čímž udržuje kontakt mezi hrotem a povrchem vzorku. Dokud je hrot v kontaktu se vzorkem, kapilární síly by měly být neměnné, neboť tekutina mezi hrotem a vzorkem je v podstatě nestlačitelná. Výsledná síla, kterou vyvíjí hrot na vzorek, je pak součet sil kapilárních, adhezních a Van der Waalsových. [5]

- **Kontaktní režim**

Výchylka cantileveru je udržována na konstantní hodnotě, systém hrot – povrch se udržuje v oblasti odpudivých sil. [4]

- **Bezkontaktní režim**

Hrot osciluje v z-ové ose na své rezonanční frekvenci (resp. na rezonanční frekvenci systému cantilever – hrot). Přitažlivá síla, kterou na něj působí povrch, způsobí posun rezonanční frekvence směrem k nižším hodnotám. Zpětná vazba udržuje hrot v takové vzdálenosti, aby byly posun rezonanční frekvence nebo změna amplitudy konstantní. [4]

- **Poklepový režim**

Hrot osciluje stejně jako v případě bezkontaktního režimu, avšak dostává se až do oblasti odpudivých sil. [4]

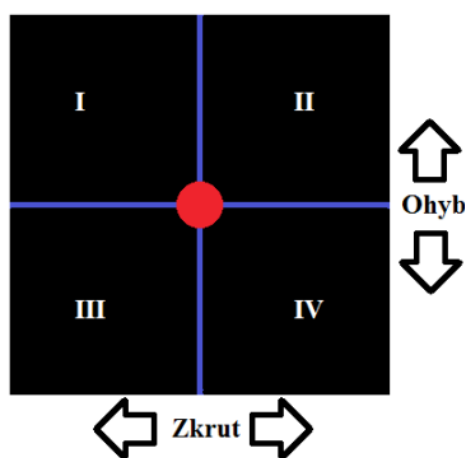
Při měření se hrot typicky pohybuje v pravidelném rastru (po vzoru řádek po řádku), tedy snaží se získat matici reprezentující lokální výšky povrchu, a tím zmapovat topografii vzorku. Získaná data musíme dále zpracovat a analyzovat, abychom odečetli parametry

povrchu, které nás zajímají; kromě nástrojů, které máme obvykle k dispozici přímo u mikroskopu, to můžeme udělat například volně dostupným programem Gwyddion. [4]

Mikroskop atomárních sil může najít své uplatnění v oblasti elektrochemie, nanotechnologie, biofyziky, biologie, biotechnologie aj. Výhoda AFM mikroskopu je, že ke své funkci nepotřebuje vakuum. Je vhodný pro trojrozměrné zobrazení povrchů malých vzorků s velkou přesností. Dále není problém zkoumat vzorky, jež jsou v kapalném prostředí (v elektrochemii typicky elektrolyt). Nevýhodou je pak velikost zkoumané oblasti, která se pohybuje v řádech desítek  $\mu\text{m}$ . Hodí se tedy spíše ke zkoumání menších vzorků. Další nevýhodou může v některých případech být i pomalý čas mapování povrchu vzorku.

- **Typy výstupních snímků**

Měřící hrot se pohybuje po povrchu a jakákoliv změna na povrchu vzorku je zaznamenána detektorem (fotodiodou), na který se odráží laserový paprsek od hrotu a je zpravidla rozdělen na 4 citlivé části (kvadranty). Z informací získaných fotodetektem mohou vznikat dva typy snímků. Typ „deflection“, jenž zaznamenává ohyb hrotu (resp. celého cantileveru) a typ „friction“ zaznamenávající zkrut hrotu (resp. celého cantileveru). Ukázka rozdělení kvadrantů i se znázorněním směru ohybu a zkrutu jsou zobrazeny v Obr. 2.3. Při ohybu (typ „deflection“) se však mění výška a pomocí zpětné vazby se vzorek podle potřeby posune nahoru nebo dolů, aby se laserový svazek odrážel přímo do středu detektoru. Vzdálenost, o kterou se vzorek posune, je zaznamenána jako výšková změna a vzniká tak třetí a nejdůležitější typ snímku „topography“. Tento typ má osu Z v jednotkách délky, kdežto typ „deflection“ a „friction“ ji mají v jednotkách elektrického napětí, a to z důvodu, že je při nich ohyb a zkrut zaznamenán změnou napětí na fotodetektoru. Nejčastěji se používají snímky typu „topography“. Ostatní spíše doplňkově, avšak někdy jsou u těchto typů vidět lépe změny povrchu vzorku, než v případě „topography“.

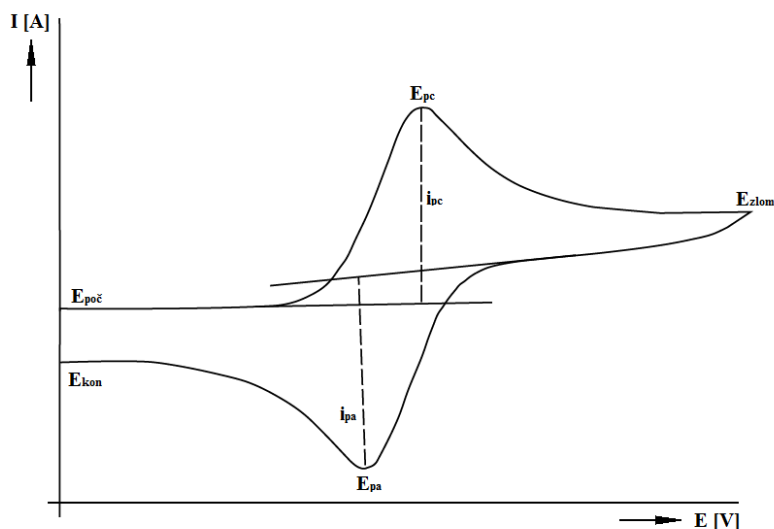


Obr. 2.3: Ukázka rozdělení kvadrantů na fotodetektoru [6]

### 3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je významná a hojně využívaná technika, která se v elektrochemii používá ke zkoumání redoxních procesů chemických látek. Princip této techniky spočívá v tom, že elektrochemický článek je tvořen pracovní elektrodou WE (z angl. Working Electrode), referenční elektrodou RE (z angl. Reference Electrode) a protielektrodou CE (z angl. Counter Electrode). Na pracovní elektrodu je přiveden počáteční potenciál  $E_{poč}$ , jenž je lineárně zvyšován až do hodnoty  $E_{zlom}$ . Následně je potenciál snižován ke konečnému potenciálu  $E_{kon}$ , přičemž bývá zpravidla počáteční a konečný potenciál shodný. Při těchto změnách potenciálu je zkoumán proud procházející mezi pracovní elektrodou a protielektrodou. Následně se vyhodnotí grafická závislost procházejícího proudu na potenciálu pracovní elektrody a vzniká tzv. cyklický voltamogram. Toto měření lze dle libosti opakovat.

Cyklický voltamogram, viz Obr. 3.1, obsahuje uzavřenou křivku, kterou tvoří záznam tzv. dopředného skenu (průběh z  $E_{poč}$  do  $E_{zlom}$ ) a tzv. zpětného skenu (průběh z  $E_{zlom}$  do  $E_{kon}$ ). Mezi základní charakteristiky patří anodický potenciál ( $E_{pa}$ ) a anodický proud ( $i_{pa}$ ), jež odpovídají oxidaci redukované formy analytu<sup>1</sup>. Dalšími charakteristikami pak jsou katodický potenciál ( $E_{pc}$ ) a katodický proud ( $i_{pc}$ ), které naopak popisují redukci oxidované formy analytu. Potenciál maxima pík ( $E_{pa}$  a  $E_{pc}$ ) charakterizuje danou látku, jedná se tedy o kvalitativní veličinu. Proud píku v maximum ( $i_{pa}$  a  $i_{pc}$ ) je úměrný koncentraci látky v roztoku (kvantitativní veličina). [7]



Obr. 3.1: Ukázka voltamogramu

<sup>1</sup> „Analyt je konkrétní látka, prvek, ion, funkční skupina, nebo jejich kombinace ve vzorku, jehož přítomnost nebo množství je určováno metodami analytické chemie. Zbytek vzorku se nazývá matrice.“ [8]



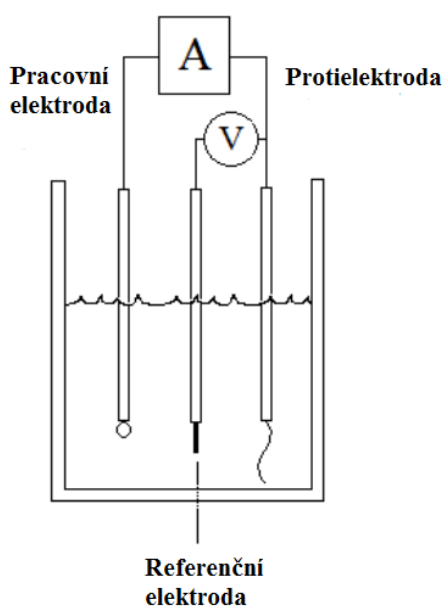
Pokud byl zkoumaný systém zcela reverzibilní, platí pro něj vztah:

$$\Delta E = E_{pc} - E_{pa} = 2,303 \frac{RT}{nF} = \frac{0,0592}{n}, \quad (7)$$

kde  $E_{pc}$  odpovídá potenciálu katodického maxima,  $E_{pa}$  odpovídá potenciálu anodického maxima a  $n$  je počet vyměňovaných elektronů. [9]

Použití cyklické voltametrie může být například pro ověření přítomnosti analytu v systému nebo pro kontrolu elektronového přenosu. Pomocí rovnice (7) lze určit počet elektronů vyměňujících se během oxidace nebo redukce v systému. [9]

Pro cyklickou voltametrii se nejčastěji používá tříelektrodové zapojení, viz Obr. 3.2.



Obr. 3.2: Schématické zapojení tříelektrodového systému [10]

## 4 Rešerše dosavadního zkoumání

Diplomová práce je zaměřena na *in situ* pozorování povrchu záporné elektrody olověného akumulátoru, tedy pozorování „na původním místě“, neboli v přirozeném prostředí zkoumaného vzorku.

Pozorování olověného akumulátoru pod mikroskopem atomárních sil se dá považovat za mladé a málo prozkoumané odvětví v elektrochemii, neboť první výsledky této metody byly publikovány teprve v roce 2000. Do této doby se touto problematikou zabývá 5 výzkumných skupin z Japonska, přičemž nejvíce příspěvků vydala skupina z Ósacké univerzity v Suitě.

V následujících odstavcích budou představeny některé z dosavadních vědeckých poznatků z této oblasti.

### 1. *In situ* analýza chemických reakcí na záporné elektrodě olověného akumulátoru s kyselinou sírovou

Tento článek pojednává o pozorování povrchu záporné elektrody při reakcích odpovídajících nabíjení a vybíjení olověného akumulátoru (viz reakce záporné elektrody v kapitole 1.3).

Při vybíjecí reakci je možné na záporné elektrodě při *in situ* pozorování sledovat tvorbu a růst krystalů síranu olovnatého. Stejně je tomu i při nabíjecí reakci, kdy se krystaly síranu olovnatého, vzniklé při vybíjení, rozpouští. Dále je možné porovnat krystaly  $\text{PbSO}_4$  vzniklé čistě chemickou reakcí (tedy bez přiloženého el. napětí) se síranem vzniklým elektrochemickou reakcí. Toto porovnání vede k závěru, že krystaly síranu, vzniklého při chemické reakci, mají „uhlazenější“ povrch oproti elektrochemicky vzniklému síranu, jenž má drsnější povrch. [11]

### 2. *In situ* pozorování záporné elektrody pomocí EC-AFM kombinované s cyklickou voltametří

Zkombinování EC-AFM a cyklické voltametrie (CV) se ukázalo jako velice užitečné k dosažení kontinuálních *in situ* snímků povrchové morfologie záporné elektrody. Tyto snímky z AFM zobrazily změny povrchové morfologie během oxidačního a redukčního cyklu. Výsledky tohoto pozorování vizuálně potvrdily, že rychlá tvorba krystalů síranu olovnatého nastává po tzv. supersaturaci<sup>2</sup> v oxidačním maximu cyklické voltametrie a naopak pomalé rozpouštění tohoto síranu nastává po redukčním maximu. [12]

---

<sup>2</sup> Stav, při kterém roztok obsahuje více množství rozpuštěné látky, než by mohlo vzniknout pomocí rozpouštědla za normálních okolností.

Na různých vzorcích byla jako elektrolyt použita kyselina sírová o dvou různých koncentracích (1,25 g/cm<sup>3</sup> a 1,1 g/cm<sup>3</sup>). Při porovnání výsledků z AFM byl následně vyvozen závěr, že velikost krystalů je menší, pokud je koncentrace elektrolytu vyšší. [12]

U vzorků s kyselinou sírovou o koncentraci 1,25 g/cm<sup>3</sup> byl dále proveden experiment s různými změnami rychlosti potenciálu při CV (tzv. sweeping rate). Hodnoty byly konkrétně 10, 50 a 200 mV/min. Závěr z toho plynoucí je takový, že čím je tato změna rychlejší, tím je velikost krystalů menší. [12]

### 3. Vliv síranu barnatého a síranu strontnatého na nabíjecí/vybíjecí cyklus záporné elektrody olověného akumulátoru

Jak BaSO<sub>4</sub>, tak SrSO<sub>4</sub> podporují precipitaci síranu olovnatého na záporné elektrodě. Při vybíjení krystalizuje PbSO<sub>4</sub> přednostně na výše zmíněných příměsích, přičemž okolí zůstává prázdné, díky čemuž je zabráněno pasivaci záporné aktivní hmoty. Přednostní krystalizace se dá vysvětlit podobnou krystalografickou strukturou (rozměry mřížky) mezi aditivy a síranem olovnatým (izomorfní látky). U SrSO<sub>4</sub> došlo však k depozici PbSO<sub>4</sub> rychleji než v případě BaSO<sub>4</sub>. Tento jev se dá vysvětlit pomocí velmi podobných parametrů elementárních buněk pro jednotlivé krystaly, viz Tab. 4.1. [13]

Tab. 4.1: Rozměry elementární buňky a poměry os (a:b:c) pro BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> a PbSO<sub>4</sub> [13]

rozměry element. buňky	BaSO <sub>4</sub> (baryt)	SrSO <sub>4</sub> (celestin)	PbSO <sub>4</sub> (anglesit)
a [Å]	8,878	8,359	8,48
b [Å]	5,45	5,352	5,398
c [Å]	7,152	6,866	6,958
a:b:c [Å]	1,6289:1:1,3122	1,5618:1:1,2828	1,5709:1:1,2889

Další rozdíl nastává při nabíjení, kdy rozpouštění krystalů PbSO<sub>4</sub> trvá mnohem déle při jeho předchozí depozici na krystalech SrSO<sub>4</sub> (cca 1 hod.) oproti BaSO<sub>4</sub> (cca 4 min.). Dá se tedy vyvodit závěr, že při vybíjení nastává rychlá formace síranu olovnatého na SrSO<sub>4</sub> a naopak pomalé rozpouštění těchto formovaných krystalů při nabíjení, neboť krystaly jsou velmi stabilní a těžko rozpustitelné v elektrolytu. [13]

### 4. *In situ* pozorování morfologických změn na kladné elektrodě olověného akumulátoru

Neboť zájmem zkoumání nemusí být pouze záporná elektroda, zaměřila se tato studie na zkoumání povrchových změn na kladné elektrodě, jež byla tvořena oxidem olovičitým.

Olověný plech (čistota 99,99 %) byl očištěn a usazen do elektrochemické cely. Nastalo aplikování elektrolytu (1,25 g/cm<sup>3</sup>) a přivedení redukčního potenciálu, nejdříve -1400 mV a následně -1200 mV, z nichž každý potenciál byl udržován po dobu 10 minut. Pomocí

AFM bylo ověřeno, že žádný síran olovnatý není na povrchu přítomen. Následovala oxidace elektrody potenciálem 1250 mV trvající opět 10 minut, čímž se vytvořila slabá vrstva oxidu olovičitého na povrchu elektrody. Následovala redukce potenciálem 950 mV. Proběhlo celkem 10 cyklů oxidace/redukce (resp. nabíjení/vybíjení), díky čemuž se zvětšila vrstva  $\text{PbO}_2$ . [14]

Následně byl aplikován v tomto pořadí: potenciál oxidační, redukční a opět oxidační, přičemž byly pozorovány změny povrchu. Závěr byl takový, že jakmile došlo k aplikaci redukčního potenciálu (950 mV), nastala okamžitá depozice krystalů síranu olovnatého na povrchu elektrody. Zároveň dochází k náhlému píku v časové závislosti proudové hustoty (cca  $-3 \text{ mA/cm}^2$ ). Tento jev pravděpodobně znamená, že redukční proces je dvojstupňový. Nejprve dochází k rozpouštění síranu olovičitého a následně depozici síranu olovnatého po supersaturaci elektrolytu s ionty olova. Dalším zjištěním bylo, že krystaly  $\text{PbO}$ , které vznikly onou redukcí, se při oxidaci rozpouští pomaleji než krystaly  $\text{PbO}_2$  při redukcí. [14]

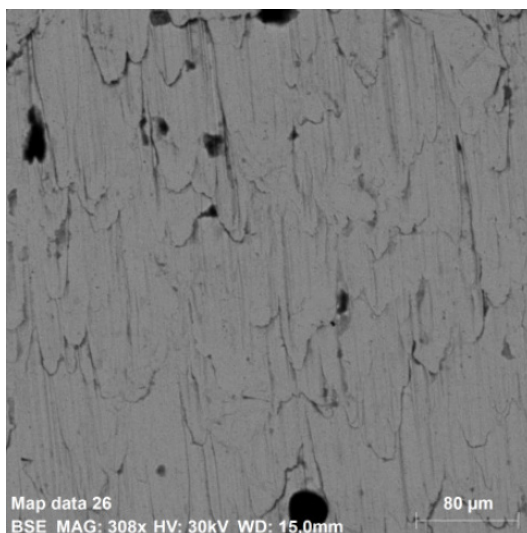
## 5 Praktická část

### 5.1 Příprava experimentálního článku

Článek se skládá ze záporné (pracovní) elektrody, kladné proti-elektrody, referenční kadmiové elektrody a elektrolytu, jenž je tvořen roztokem kyseliny sírové o hustotě  $1,24 \text{ g/cm}^3$  ( $\sim 33\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ).

Kladná elektroda je tvořena čistým olovem (čistota 99,99 %). Separátor ze skelného vlákna je od firmy Hollingsworth & Vose (kódové označení produktu EUW170) a má tyto vlastnosti: specifická hmotnost  $315 \text{ g/m}^2$ , max. velikost pórů  $30 \mu\text{m}$ , tloušťka  $1,7 \text{ mm}$  a specifická hustota  $185 \text{ g/m}^2 \cdot \text{mm}^{-1}$  (data byla získána od výrobce).

Pomocí environmentálního rastrovacího mikroskopu (ESEM) byla z celého snímaného povrchu (Obr. 5.1) provedena prvková analýza olověného plechu tvořící zápornou elektrodu, jehož složení je následující: 86,46 hm. % Pb, 8,16 hm. % C, 3,91 hm. % O a 1,47 hm. % Sn, viz Tab. 5.1. Jedná se tedy o neúplně čistý olověný plech.

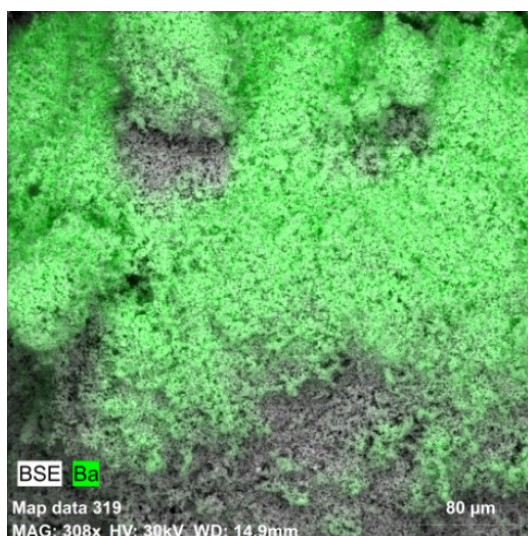


Obr. 5.1: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM pro olověný plech (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV)

Tab. 5.1: Získaná data z prvkové analýzy olověného plechu

Prvek	Atom. č.	Norm. koncentrace [hm. %]	Atom. koncentrace [at. %]	Chyba (3 Sigma) [hm. %]
Olovo	82	86,46	30,84	5,46
Uhlík	6	8,16	50,18	3,32
Kyslík	8	3,91	18,07	1,9
Cín	50	1,47	0,91	0,21

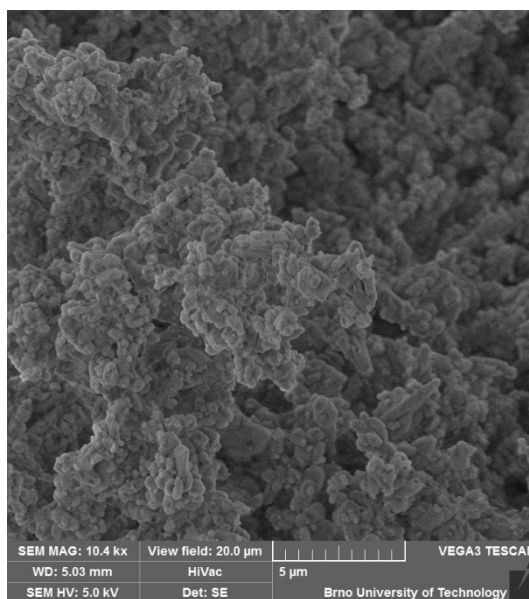
Tento plech tloušťky 0,7 mm je nejdříve pomocí separátoru ze skelného vlákna očištěn etanolem a destilovanou vodou. Následně je na válcovačce homogenizován, čímž je dosaženo rovného a stejnorodého povrchu tloušťky 0,2 mm. Následuje opět čištění a nastříhání na rozměry cca 25x35 mm. Neboť byl plech čištěn AGM separátorem, došlo k zakomponování některých vláken do povrchu plechu. To je také důvod, proč skelná vlákna budou vždy použita jako jedno z aditiv elektrody. Aby byl zajištěn větší výskyt skelných vláken na povrchu, jsou dále vlákna vypreparována z netkané textilie a lisem vtlačena do povrchu, přičemž byl nastaven definovaný přítlak 80 N/cm<sup>2</sup>. Lis byl předem očištěn, aby nedošlo ke kontaminaci vzorku. Následně je vloženo další aditivum, v tomto případě síran barnatý o přibližné hmotnosti 7 mg. Opět dojde k procesu lisování aditiva. Pro ušetření času jsou vždy vyráběny 2 elektrody najednou, což znamená, že při procesu lisování jsou stranami, jež obsahují aditiva, dány k sobě a následně zalisovány. Prvková analýza síranu barnatého byla provedena z celého snímaného povrchu (viz Obr. 5.2) a její výsledky jsou zapsány v Tab. 5.2. Z výsledků analýzy je patrné, že největší zastoupení v této sloučenině tvoří baryum (53,38 hm. %), poté následuje kyslík (28,59 hm. %), síra (11,71 hm. %) a malé množství uhlíku (6,32 hm. %). Snímek čistého prášku BaSO<sub>4</sub> pořízený pomocí ESEM je možné pozorovat na Obr. 5.3.



Obr. 5.2: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM pro síran barnatý (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV)

Tab. 5.2: Získaná data z prvkové analýzy pro čistý prášek BaSO<sub>4</sub>

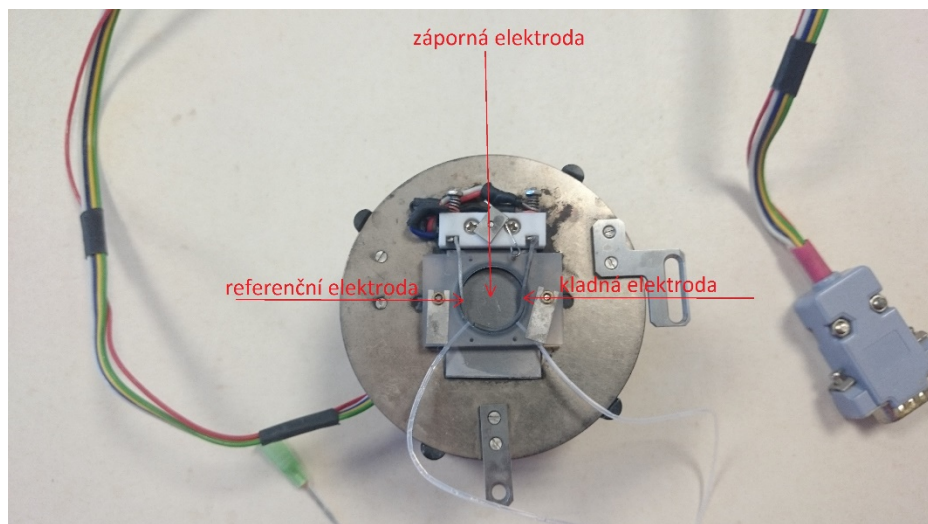
Prvek	Atom. č.	Norm. koncentrace [hm. %]	Atom. koncentrace [at. %]	Chyba (3 Sigma) [hm. %]
Baryum	56	53,38	12,68	4,29
Kyslík	8	28,59	58,27	9,98
Síra	16	11,71	11,91	1,35
Uhlík	6	6,32	17,14	3,06



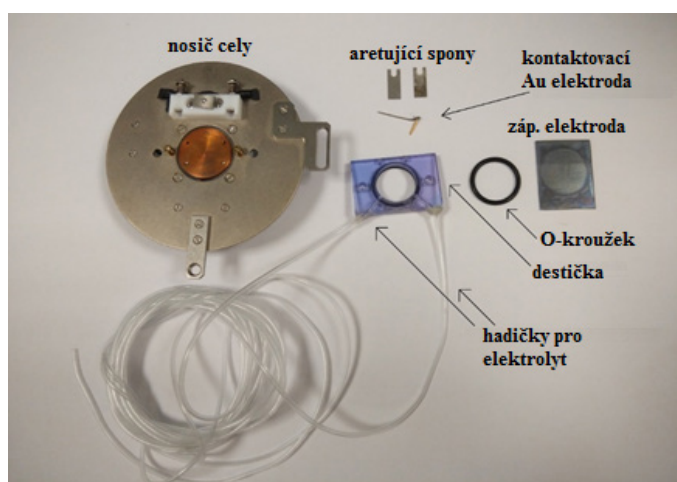
Obr. 5.3: Grafický výstup z ESEM pro čistý prášek BaSO<sub>4</sub>  
(zvětšení=10400x; det. SE; Uk=5 kV)

Jakmile je elektroda přichystána, nastává její umístění do elektrochemické cely, viz Obr. 5.4. Elektroda je vložena na nosič cely, na ní je nasezena destička s těsněním v podobě O-kroužku a následně je tato destička ukotvena aretujícími sponami. Jednotlivé komponenty pro uchycení jsou znázorněny v Obr. 5.5. Po usazení elektrody do cely zabírá její efektivní plocha cca 190 mm<sup>2</sup>. Destička obsahuje také 2 otvory, které jsou spojeny s dvěma hadičkami, které slouží k přívodu (resp. odvodu) elektrolytu do (resp. z) cely.





Obr. 5.4: Sestavená elektrochemická cela



Obr. 5.5: Komponenty elektrochemické cely

Po uchycení elektrody dochází k jejímu kontaktování. K tomu účelu je použita zlatá kontaktní elektroda, neboť zlato nereaguje s kyselinou sírovou. Referenční elektroda má podobu drátu o průměru 1 mm, přičemž je důležité, aby konec, jenž směřuje do kruhu destičky, byl přibližně v polovině její výšky (cca na svrchní část O-kroužku). Díky tomu bude zaručeno, že bude zaplavena elektrolytem a zároveň nedojde k jejímu přímému spojení se zápornou elektrodou. Druhý konec referenční elektrody je kontaktován k cele (levý kontakt). Kladná elektroda má stejně jako referenční podobu drátu o průměru 1 mm a délky 24,5 mm. Opět nesmí dojít ke spojení se zápornou nebo referenční elektrodou. Kontaktuje se opět na celu (pravý kontakt).

## 5.2 Měřící aparát

Pro snímání povrchu záporné elektrody technikou AFM je použit mikroskop s rastrující sondou (SPM) Agilent 5500 SPM, který je umístěn v anti-vibrační komoře, viz Obr. 5.6. Okno pro snímání obsahuje 128 řádků a má velikost  $5 \times 20 \mu\text{m}$ . Jeden řádek se vykreslí za 1 s, z čehož plyne, že jeden obrázek je vykreslen za cca 2 min a 10 s. Měřící hrot



(výrobce NANOSENSOR<sup>TM</sup>; typ. označení: PPP-CONT-50) je vyroben z karbidu křemíku SiC a má následující vlastnosti: tloušťka  $2,0 \pm 1 \mu\text{m}$ , délka  $450 \pm 10 \mu\text{m}$  a šířka  $50 \pm 7,5 \mu\text{m}$ .

Je měřeno v kontaktním režimu AFM, neboť je tak v případě elektrochemie (kvůli elektrolytu) zajištěna dobrá odezva od povrchu.



Obr. 5.6: Mikroskop Agilent 5500 SPM umístěn v anti-vibrační komoře

Všechny měřicí procedury obstarává potenco/galvanostatu VSP (Obr. 5.7) a software EC-Lab firmy Bio-Logic Science Instruments.



Obr. 5.7: Potencio/galvanostat VSP firmy Bio-Logic Science Instruments

## 5.3 Měřící procedura I

Na experimentální články budou aplikovány 2 různé měřící procedury, jež jsou dále v práci popsány. Je tak učiněno z důvodu nalezení vhodného nastavení měření, při kterém budou dobře pozorovatelné změny povrchu záporné elektrody.

V rámci přípravy experimentálního článku byly vytvořeny najednou 2 záporné elektrody. Jedna z nich byla využita na cyklickou voltometrii a druhá bude použita už pro samotné měření v rámci AFM. Důvodem nepoužití původní elektrody je fakt, že na ní už proběhlo několik cyklů nabíjení/vybíjení, což by mohlo ovlivnit výsledky z AFM. Samozřejmě je vyměněna i proti-elektroda, referenční elektroda a elektrolyt.

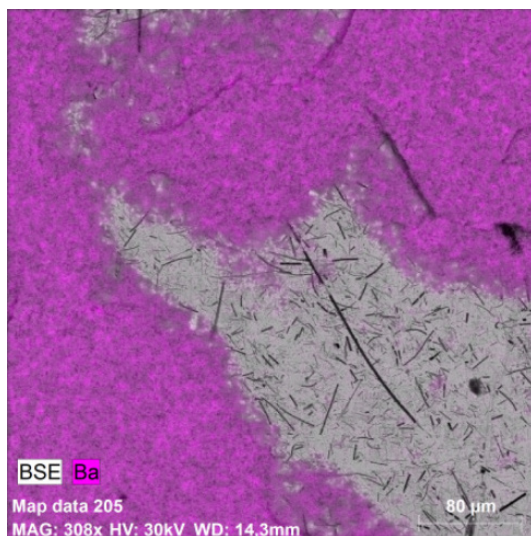
Výsledky získané při CV nám poslouží pro nastavení následujících kroků.

1. Prvním krokem je opět OCV. Čas pro ustálení potenciálu kadmiové elektrody se volí dle podmínek během nastavování AFM, většinou cca 10 minut.
2. Po ustálení potenciálu referenční elektrody nastává nabíjení záporné elektrody, tj. její připojení na potenciál -43 mV (vs. referenční el.), které trvá 10 minut. Jakmile je proces dokončen, začne se elektroda vybíjet (připojení na potenciál 235 mV) po dobu 30 s. Cyklus nabíjení/vybíjení se opakuje celkem 5x.
3. Po posledním cyklu nastává závěrečné nabití trvajícím 30 minut, přičemž po něm nastává vybití na 50 % kapacity, která byla změřena na konci vybíjení v posledním cyklu předcházejícího kroku.
4. Posledním krokem je opět OCV, přičemž jsou sledovány samovolné změny na povrchu elektrody. Tato část obvykle probíhá 1 hod.

Celý experiment má následující části, jež jdou chronologicky za sebou.

### 5.3.1 ESEM před cyklováním

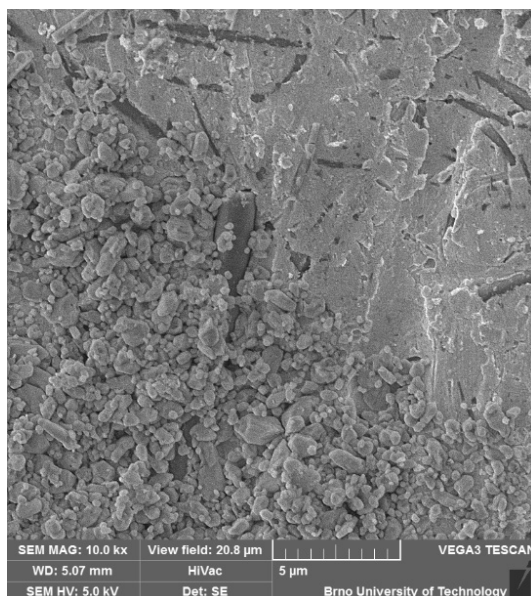
Pomocí elektronového mikroskopu byla udělána prvková analýza celé snímané části povrchu (Obr. 5.8) reprezentující jak olověný plech, tak i aditiva. Výsledek analýzy je možné vidět v Tab. 5.3. a je zřejmé, že kromě prvků, které byly v čistém plechu (Tab. 5.1), přibyly další prvky charakterizující nanesená aditiva. Konkrétně křemík odpovídá složení skelných vláken, neboť jejich základ vždy tvoří oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ . Malé množství sodíku se dá také přiřadit k složení skelných vláken. Druhému aditivu,  $\text{BaSO}_4$ , potom odpovídají prvky baryum a síra, což koresponduje s prvkovou analýzou čistého prášku síranu barnatého viz Tab. 5.2. Přítomnost kyslíku při prvkové analýze se dá přisoudit např. mírné oxidaci povrchu elektrody. Dále je nutné podotknout, že záleží na výběru oblasti na elektrodě pro analýzu. Pro orientační zastoupení prvků je však tato metoda dostačující.



Obr. 5.8: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM pro povrch záporné elektrody po nanesení aditiv – skelné vlákno a BaSO<sub>4</sub> (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV)

Tab. 5.3: Prvková analýza záporné elektrody po nanesení aditiv

Prvek	Atom. č.	Norm. koncentrace [hm. %]	Atom. koncentrace [at. %]	Chyba (3 Sigma) [hm. %]
Baryum	56	43,64	19,87	3,06
Olovo	82	35,75	10,79	2,32
Kyslík	8	10,92	42,67	3,95
Síra	16	5,83	11,36	0,63
Uhlík	6	2,11	10,99	1,21
Křemík	14	0,90	2,00	0,19
Sodík	11	0,85	2,32	0,25



Obr. 5.9: Povrch záporné elektrody po nanesení aditiv – skelné vlákno a BaSO<sub>4</sub> (zvětšení=10000x; det. SE; Uk=5 kV).

### 5.3.2 Ustálení potenciálu referenční elektrody a cyklická voltametrie

Po analýze povrchu v ESEM je elektroda umístěna do cely a sestaven zbytek experimentálního článku (viz kap. 5.1). Následuje zalití článku elektrolytem a je aplikována první měřicí procedura, kterou je OCV (z angl. Open Circuit Voltage), jež snímá napěťovou odezvu referenční elektrody. OCV slouží k ustálení potenciálu referenční elektrody, který je v případě kadmia -0,4 V. Tento proces trvá obvykle okolo 10 min.

Jakmile je potenciál ustálen, následuje cyklická voltametrie (CV), jejíž výsledek je na Obr. 5.10. Principem CV je lineární změna potenciálu na pracovní (záporné) elektrodě, přičemž je sledován proud procházející mezi pracovní elektrodou a (kladnou) proti-elektrodou. Parametry byly následující:  $E_{poč} = 260$  mV,  $E_{zlom} = -50$  mV a rychlost změny potenciálu 5 mV/s. Konečný potenciál  $E_{kon}$  je roven počátečnímu potenciálu  $E_{poč}$ . Všechny potenciály záporné elektrody jsou měřeny vůči referenční (kadmiové) elektrodě. Celkem proběhly 3 cykly, přičemž se začínalo nabíjením (z 260 mV na -50 mV).

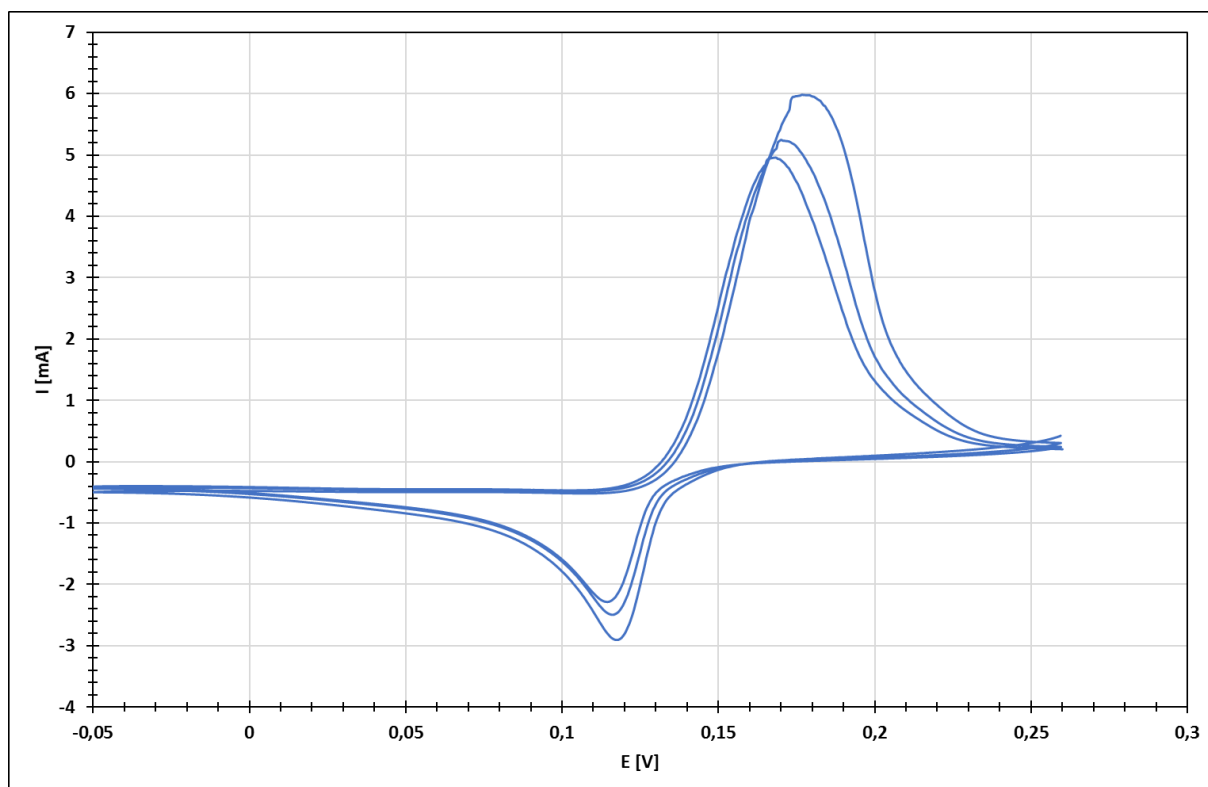
Z grafu jsou patrné 3 velké oxidační (vybíjecí) křivky pohybující se v kladných hodnotách proudu. Jejich potenciálové rozmezí je přibližně 115–238 mV. Plocha pod těmito křivkami souvisí s množstvím přeměnných látek při vybíjení. Je patrné, že jednotlivé plochy pod křivkami nejsou stejně velké a s každým následujícím cyklem se zmenšují. Tento jev ukazuje, že proces vybíjení/nabíjení není plně reverzibilní a schopnost „cyklovatelnosti“ postupně s každým dalším cyklem klesá.

V případě redukční části (nabíjení) jsou zřejmé 3 menší křivky, které jsou v rozmezí cca 10–160 mV. Křivky se pohybují v záporných hodnotách proudu, neboť je nyní záporná elektroda nabíjena. Opět jejich velikost není stejná, což souvisí s výše zmíněným jevem.

Odpovídající si oxidační a redukční křivky v rámci svého cyklu nejsou stejně velké, přičemž oxidační je vyšší oproti redukční. Konkrétním příkladem může být první cyklus, kdy oxidační křivka dosahuje svého maxima cca při  $E = 0,18 \text{ V}$  ( $I = 6 \text{ mA}$ ) a redukční pak cca při  $E = 0,12 \text{ V}$  ( $I = -2,9 \text{ mA}$ ). Toto je zřejmě způsobeno špatnou schopností příjmu náboje při nabíjení.

Dále je možné porovnat potenciály, při kterých redoxní reakce probíhají. Je vidět, že se oxidace a redukce nepohybují potenciálově ve stejném rozmezí, což může být způsobeno nestabilitou potenciálu referenční elektrody.

Hlavním výstupem z CV je zjištění, při kterém potenciálu probíhají na záporné elektrodě oxidační reakce (vybíjení) a redukční reakce (nabíjení). Jsou hledány takové potenciály, aby chemické reakce probíhaly pomalu a nedocházelo k rychlým změnám. Důvodem je rychlost snímání jednoho obrázku pomocí AFM, které trvá cca 2 min.



Obr. 5.10: Cyklická voltametrie před měřením na AFM

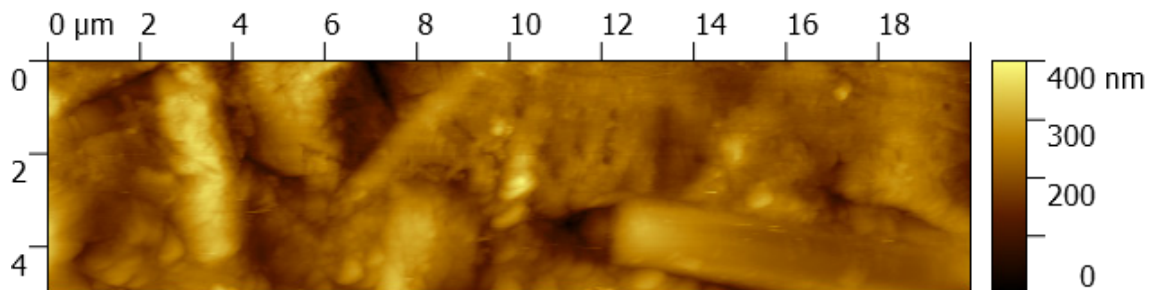
### 5.3.3 Výsledky experimentu s měřicí procedurou I

V následující kapitole budou detailně popsány první 2 nabíjecí/vybíjecí cykly pro měřicí proceduru I, přičemž na jejím konci bude souhrn všech cyklů. Grafické výstupy pro všechny zbývající cykly jsou součástí práce jako příloha na jejím konci (viz A.2

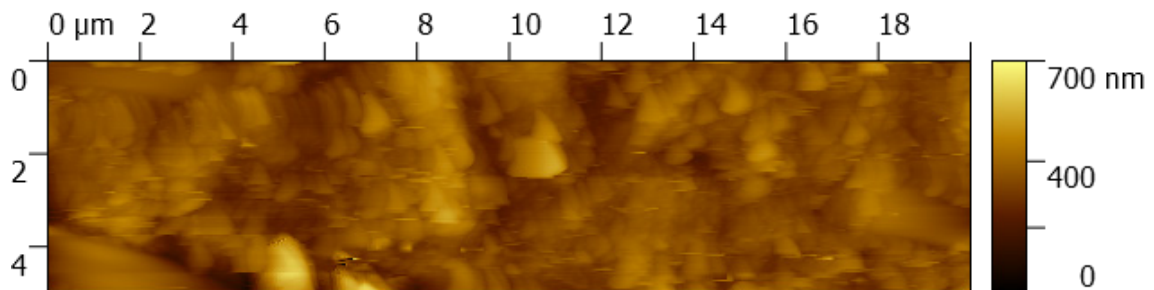
Měřicí procedura I).

- **Ustalování potenciálu referenční elektrody**

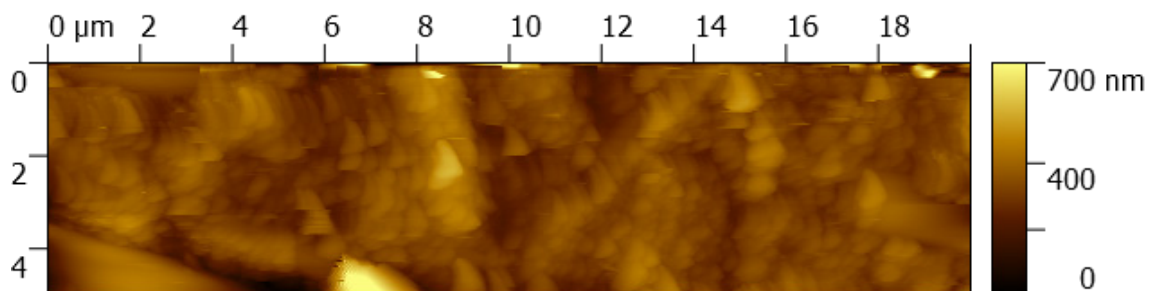
Obr. 5.11 je snímek pořízený před aplikováním elektrolytu. Jsou patrná zalísovaná skelná vlákna, zrna síranu barnatého a také drobná nehomogenita povrchu elektrody. Po aplikování elektrolytu dochází ke změně indexu lomu prostředí a je nutná kalibrace fotodetektoru, do kterého se odráží laserový svazek od cantileveru. Toho je dosaženo pomocí posuvu detektoru v osách X a Y. Bohužel už ale není možnost se vrátit na stejné pozorované místo jako před aplikací elektrolytu. Z toho důvodu Obr. 5.12 zobrazuje začátek ustalování povrchu elektrody po přidání elektrolytu, avšak z jiného místa, než je tomu v Obr. 5.11. Porovnáním konce (Obr. 5.13) a začátku ustalování je možné pozorovat malý růst síranových krystalů, jež vznikly čistě chemickou reakcí. Taktéž je zde patrné odstranění nejvyššího útvaru (zhruba uprostřed obr 5.10), což přičítáme „vymetení“ rastrovacím hrotem AFM.



Obr. 5.11: AFM snímek povrchu elektrody bez elektrolytu



Obr. 5.12: AFM snímek povrchu elektrody na začátku ustalování

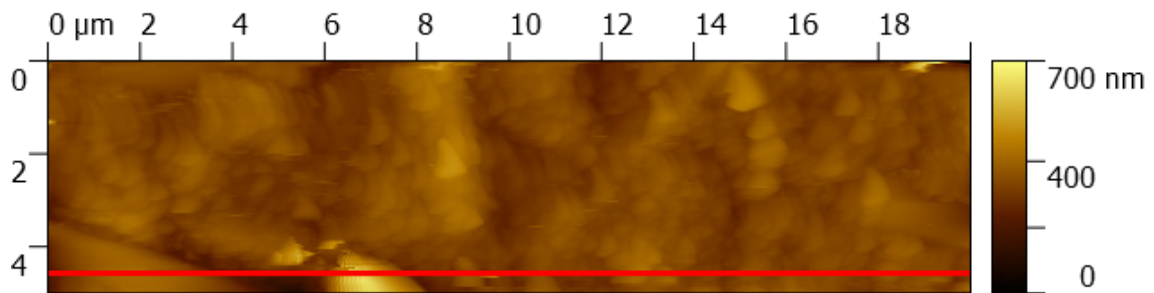


Obr. 5.13: AFM snímek povrchu elektrody na konci ustalování

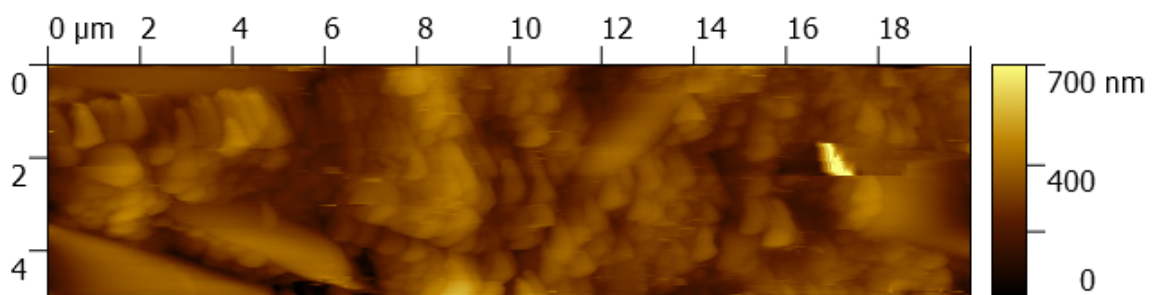


- **1. nabíjecí/vybíjecí cyklus**

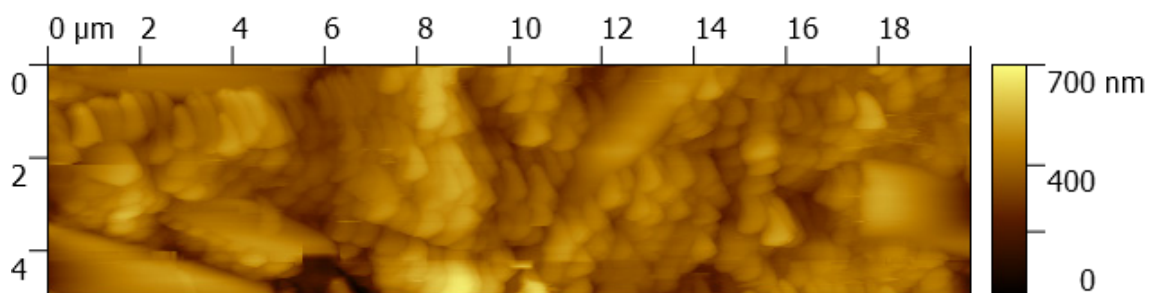
Dole na Obr. 5.14 začíná nabíjení I (červená čára). Porovnáním s následujícím snímkem (Obr. 5.15), jenž ukazuje stejnou oblast po cca 2 minutách, je vidět, že dochází k rozpouštění síranů a obnažování skelných vláken v důsledku rozpouštění vzniklých síranových krystalů. Tento jev je patrný i na dalších snímcích s dvouminutovými rozestupy (Obr. 5.16, Obr. 5.17 a Obr. 5.18).



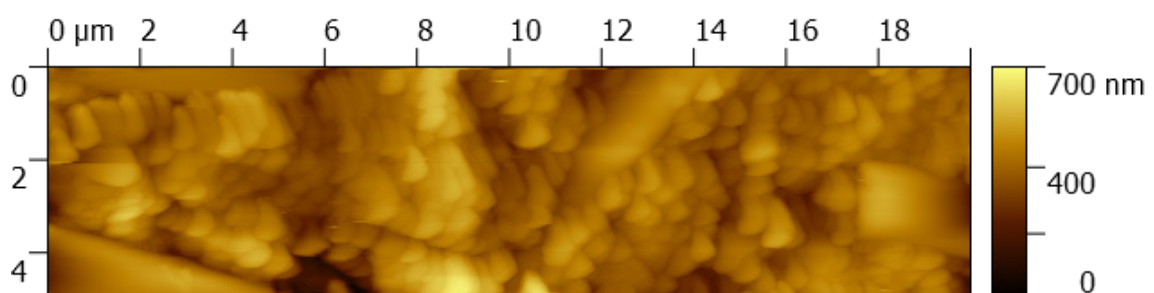
Obr. 5.14: AFM snímek povrchu elektrody při začátku nabíjení I (červená čára)



Obr. 5.15: AFM snímek povrchu elektrody nabíjení I po 2 minutách

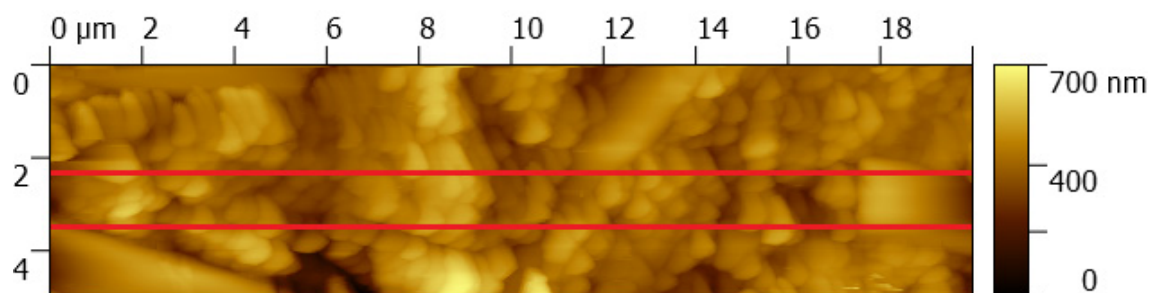


Obr. 5.16: AFM snímek povrchu elektrody nabíjení I po 4 minutách

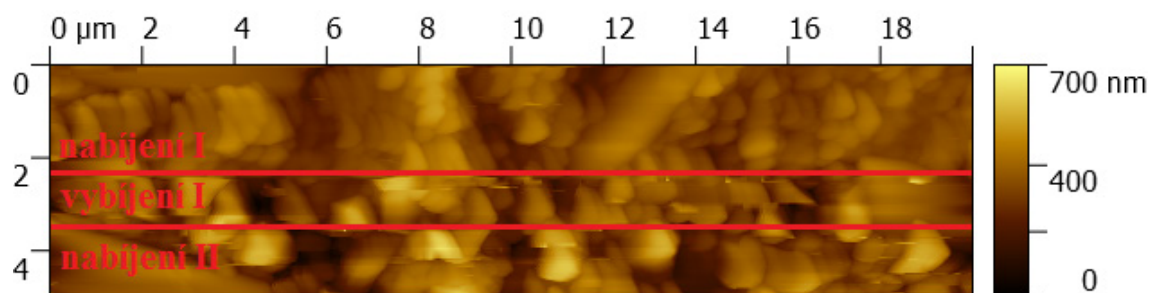


Obr. 5.17: AFM snímek povrchu elektrody nabíjení I po 6 minutách

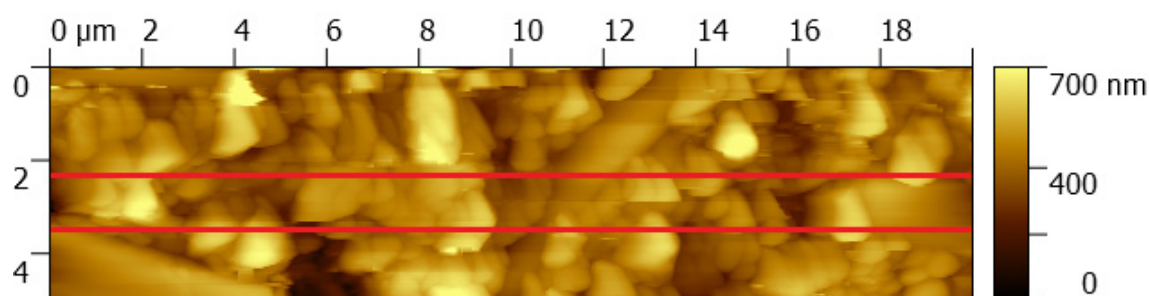
Červené čáry na Obr. 5.18 až Obr. 5.20 zobrazují vždy stejné místo na povrchu elektrody a liší se pouze časem pořízení. Konkrétně tedy jde o snímky před, během a po změně mezi nabíjecím a vybíjecím cyklem. Na Obr. 5.19 je možné pozorovat změnu z nabíjení I na vybíjení I trvající 30 s (červené čáry). Srovnáním stejného místa s Obr. 5.18 je patrné, že při vybíjení dochází k růstu síranových krystalků. Naopak srovnáním stejného místa při nabíjení II (Obr. 5.20) dochází k rozpouštění síranů. Tento jev je obzvláště patrný na skelných vláknech, jež se začínají opět obnažovat.



Obr. 5.18: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 8 minutách



Obr. 5.19: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení I na vybíjení I a následně změna na nabíjení II



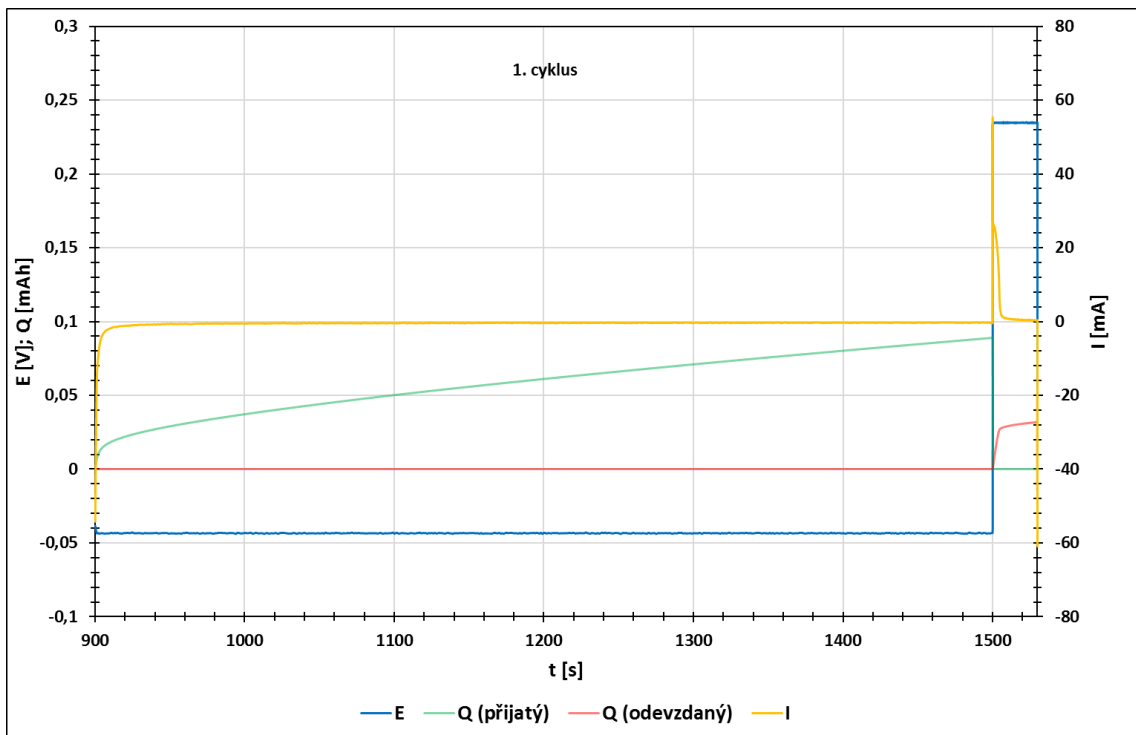
Obr. 5.20: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 2 minutách

Průběhy potenciálu záporné elektrody a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během nabíjecího/vybíjecího cyklu I jsou patrné v Obr. 5.21. Časová závislost začíná v čase 900 s, neboť do této doby trvalo ustalování elektrodového systému. Potenciál záporné elektrody je při nabíjení -43 mV a při vybíjení 235 mV, což odpovídá nastavené měřicí proceduře.



Průběh proudu začíná přibližně na hodnotě  $-50 \text{ mA}$ , přičemž klesá směrem k nule a v čase cca  $940 \text{ s}$  se ustaluje na konstantní hodnotě  $-0,3 \text{ mA}$ . V čase  $1500 \text{ s}$  dochází ke změně z nabíjecího na vybíjecí cyklus, přičemž hodnota proudu vzroste skokově k  $55 \text{ mA}$  a začne klesat opět ke konstantní hodnotě  $-0,3 \text{ mA}$ . Rychlost poklesu proudu, definovaná jako průnik tečny poklesové křivky s časovou osou, je při nabíjení  $1,35 \text{ s}$  a při vybíjení  $5,50 \text{ s}$ .

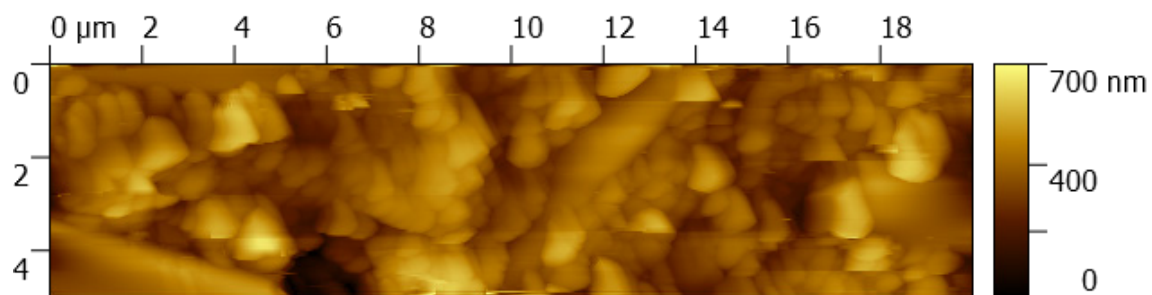
Náboj přijatý zápornou elektrodou při nabíjení je roven  $0,089 \text{ mAh}$ . Při procesu vybíjení elektroda naopak odevzdala náboj o velikosti  $0,032 \text{ mAh}$ . Záporná elektroda tedy při vybíjení odevzdala přibližně 3x menší náboj, než při předchozím nabíjení přijmula. Tento fakt vypovídá o účinnosti samotného článku, která není nikterak vysoká. Pro experimentální měření je však dostačující.



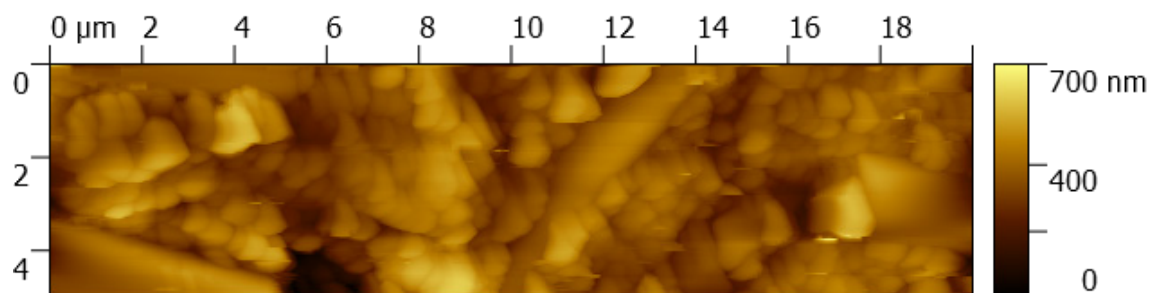
Obr. 5.21: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 1. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřicí proceduru I

## • 2. nabíjecí/vybíjecí cyklus

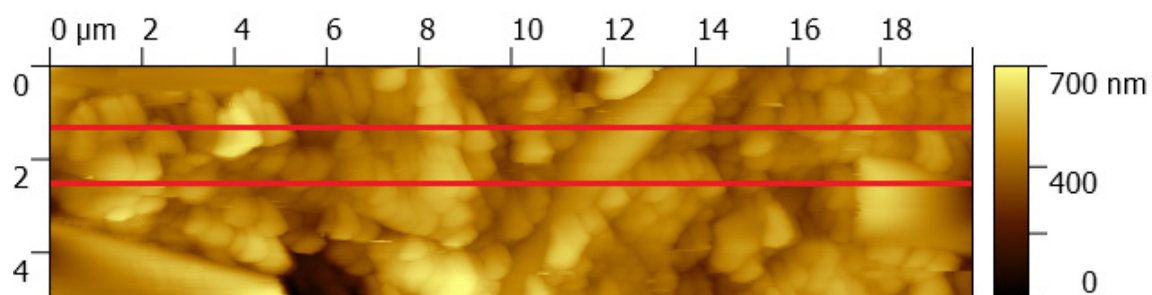
Obr. 5.22, Obr. 5.23 a Obr. 5.24 zobrazují průběh nabíjení II po 4, 6 a 8 minutách. Při srovnání s Obr. 5.20 je patrné, že vlivem nabíjení postupně dochází k pozvolnému zmenšování krystalků síranu. Obr. 5.25 následně ukazuje přechod mezi 2. a 3. nabíjecím/vybíjecím cyklem a jako v předchozím cyklu je opět možné pozorovat při vybíjení na Obr. 5.24 (červená oblast) růst krystalků síranu a jejich následné rozpouštění na Obr. 5.26.



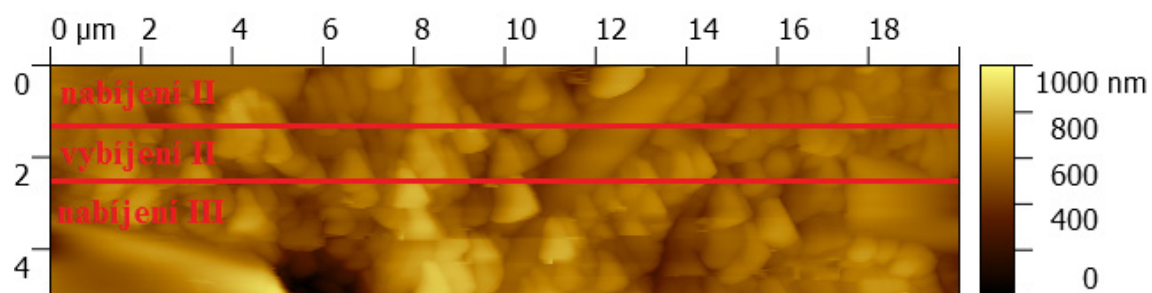
Obr. 5.22: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 4 minutách



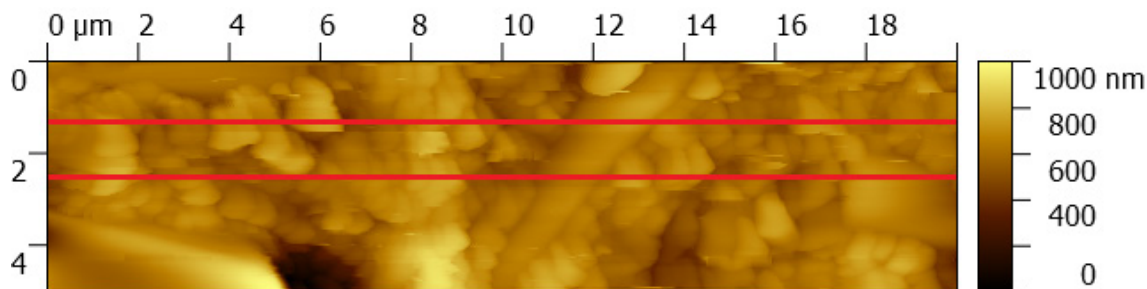
Obr. 5.23: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 6 minutách



Obr. 5.24: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 8 minutách



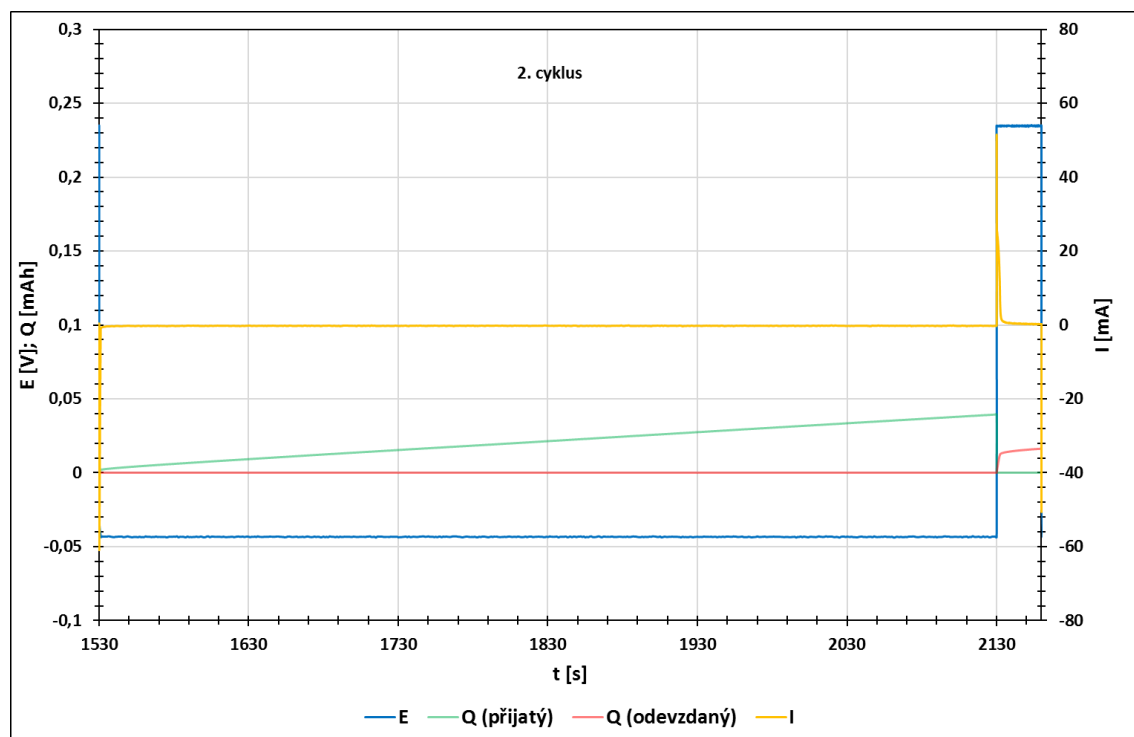
Obr. 5.25: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení II na vybití II a následně změna na nabíjení III



Obr. 5.26: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 2 minutách

Průběhy potenciálu a proudu 2. nabíjecího/vybíjecího cyklu jsou patrné v Obr. 5.27. Hodnota proudu má na začátku nabíjení při druhém cyklu (nabíjení II) strmější pokles oproti předcházejícímu cyklu. Pokles z cca  $-60$  mA na konstantní hodnotu  $-0,3$  mA je v podstatě okamžitý a trvá přibližně  $0,95$  s. Srovnáním této rychlosti poklesu s předchozím cyklem ( $1,35$  s) je zřejmé, že tento jev je nyní ještě rychlejší, než tomu bylo u nabíjení I. V čase  $2130$  s začíná vybíjení II na hodnotě proudu přibližně  $50$  mA. Proud poklesne na hodnotu  $-0,3$  mA za cca  $3$  s, což je nižší hodnota oproti vybíjení I.

Co se týče náboje přijatého (resp. odevzdaného), je možné na konci nabíjení II (resp. vybíjení II) pozorovat nižší hodnoty oproti 1. cyklu. Konkrétně tedy  $Q_{\text{přijatý}}$  je roven hodnotě  $0,039$  mAh a  $Q_{\text{odevzdaný}}$  hodnotě  $0,016$  mAh. Tyto nižší hodnoty lze dát do souvislosti se sulfatací povrchu elektrody a tím i snížením schopnosti příjmu náboje.

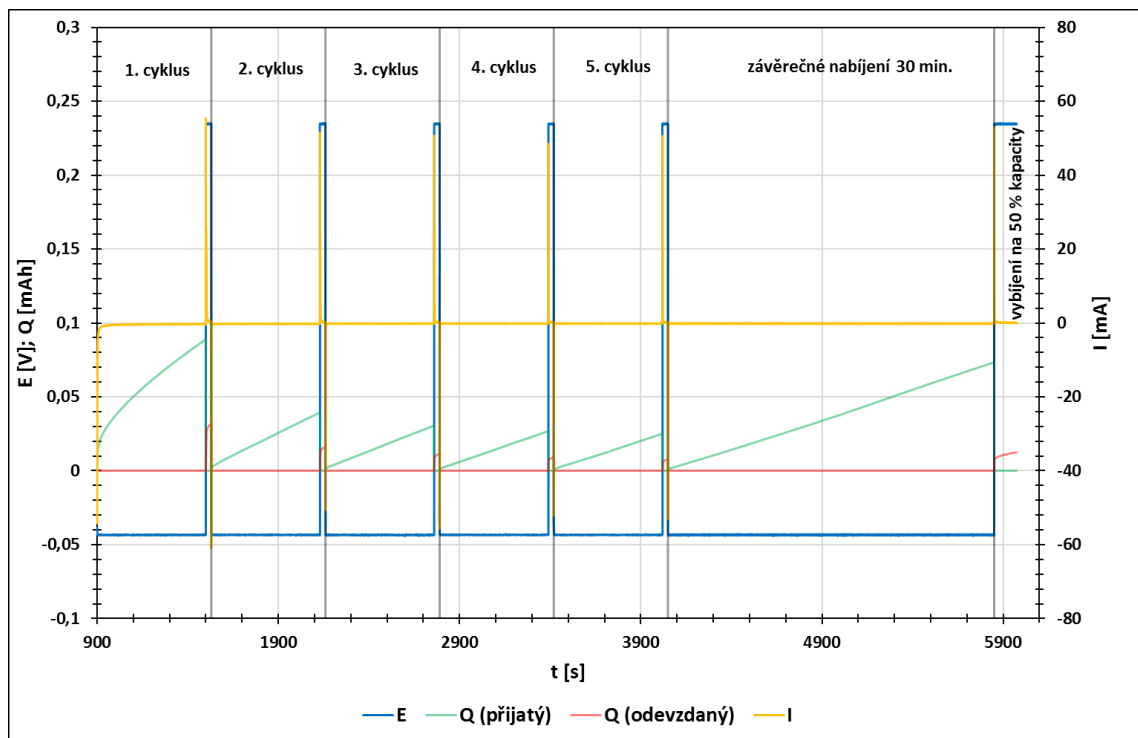


Obr. 5.27: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 2. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřicí proceduru I

- **Souhrn všech cyklů měřicí procedury I**

Obr. 5.28 zobrazuje průběh potenciálu, proudu a nábojů během celé procedury. Je zřejmé, že počáteční hodnoty proudů se při nabíjení střídavě pohybují v rozmezí od -60 mA do -50 mA. Naopak hodnoty proudů při začátku vybíjení od prvního cyklu postupně klesají až do 5. cyklu, kdy začnou růst a pohybují se v rozmezí 48–55 mA.

Náboj přijatý elektrodou klesá až do závěrečného cyklu, kde opět stoupá, což je způsobené tím, že závěrečný cyklus trvá trojnásobný čas oproti předchozím nabíjením a elektroda tím pádem přijme větší hodnotu náboje a rozpouštění síranových krystalů trvá delší dobu (částečná desulfatace povrchu). Klesající hodnoty přijatého náboje lze dát do souvislosti se zhoršující se schopností příjmu náboje vlivem postupné sulfatace záporné elektrody. Hodnota odevzdaného náboje pak zákonitě klesá až do závěrečného cyklu. Konkrétní číselné hodnoty pro velikosti nábojů ve všech cyklech jsou zapsány v Tab. 5.4.



Obr. 5.28: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během celé měřicí procedury I

Tab. 5.4: Hodnoty přijatého a odevzdaného náboje záporné elektrody během měřicí procedury I

		cyklus nabíjení/vybíjení					
		1.	2.	3.	4.	5.	závěrečný
Qpřijatý	[mAh]	0,089	0,039	0,031	0,027	0,025	0,073
Qodevzdaný		0,032	0,016	0,012	0,009	0,008	0,012

Ač to není na první pohled z Obr. 5.28 patrné, pokles proudu na hodnotu  $-0,3 \text{ mA}$  je při nabíjení i vybíjení s každým dalším cyklem rychlejší. V Tab. 5.5 jsou konkrétní rychlosti poklesu zapsány. U prvního cyklu byl pokles při nabíjení  $1,35 \text{ s}$  (při vybíjení  $5,50 \text{ s}$ ) oproti závěrečnému  $0,17 \text{ s}$  (u vybíjení  $1,50 \text{ s}$ ). Nutno podotknout, že pokles u nabíjení při 2. – 5. cyklu je téměř shodný a pokles u vybíjení při 5. a závěrečném je shodný úplně. Také 3x delší doba (i přijatý náboj) při nabíjení před závěrečným vybíjením nemá na rychlost poklesu proudu vliv. Toto naznačuje, že po prvním vybíjení se povrch elektrody částečně pasivoval a pokryl sírany. Tato pasivace se však po dalších vybíjeních nezhoršovala a schopnost příjmu náboje v dalších nabíjecích cyklech byla nezměněna. Při vybíjení však byla situace odlišná. Schopnost odevzdávání náboje se s každým dalším vybíjením zhoršovala, i když i na konci experimentu byla schopnost odevzdání náboje při vybíjení výrazně lepší než schopnost příjmu náboje při nabíjení.

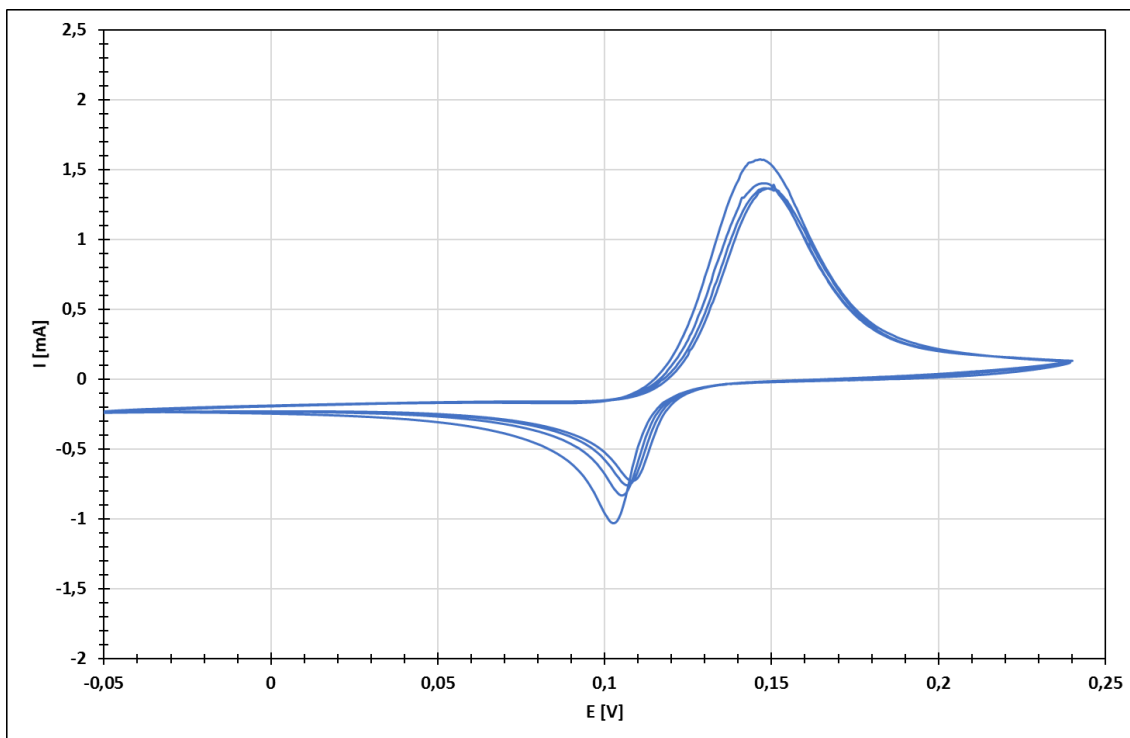
Tab. 5.5: Čas poklesu proudu při nabíjení a vybíjení během měřicí procedury I

pokles proud při		cyklus nabíjení/vybíjení					
		1.	2.	3.	4.	5.	závěrečný
Nabíjení	[s]	1,35	0,95	0,96	0,97	0,96	0,17
Vybíjení		5,50	3,00	2,25	1,60	1,50	1,50

### 5.3.4 Cyklická voltametrie a ESEM po cyklování s měřicí procedurou I

Po skončení celého měření byla znovu provedena cyklická voltametrie, viz Obr. 5.29. Nastavené parametry byly obdobné jako v 5.3.4 a tedy:  $E_{\text{poč}} = 240 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{zlom}} = -50 \text{ mV}$  a rychlost změny potenciálu  $5 \text{ mV/s}$ . Konečný potenciál  $E_{\text{kon}}$  je opět roven počátečnímu potenciálu  $E_{\text{poč}}$ . Celkem proběhly 4 cykly, přičemž se začínalo nabíjením z hodnoty potenciálu  $240 \text{ mV}$  na  $-50 \text{ mV}$ .

Oproti CV před cyklováním (Obr. 5.10) je patrné, že proudová odezva je horší než ve stavu před cyklováním. Toto tvrzení se dá podložit porovnáním prvního cyklu před a po měření. Oxidační křivka prvního cyklu má nyní potenciálové maximum při  $E_{\text{ox}} = 1,145 \text{ V}$  ( $I_{\text{ox}} = 1,6 \text{ mA}$ ) a redukční potom  $E_{\text{red}} = 0,11 \text{ V}$  ( $I_{\text{red}} = -1 \text{ mA}$ ). Srovnáním se stavem před měřením měl první cyklus následující výsledek: maximální potenciál při nabíjení  $E_{\text{ox}} = 0,18 \text{ V}$  ( $I_{\text{ox}} = 6 \text{ mA}$ ) a redukční pak cca  $E_{\text{red}} = 0,12 \text{ V}$  ( $I_{\text{red}} = -2,9 \text{ mA}$ ). Při této cyklické voltametii je tedy patrný výrazný pokles proudu v maximech křivek stejně jako jím odpovídajícím maximálním potenciálům. Pokles způsobila patrně postupná sulfatace povrchu a tím zhoršující se schopnost příjmu náboje vlivem opakovanému cyklování nabíjení/vybíjení.

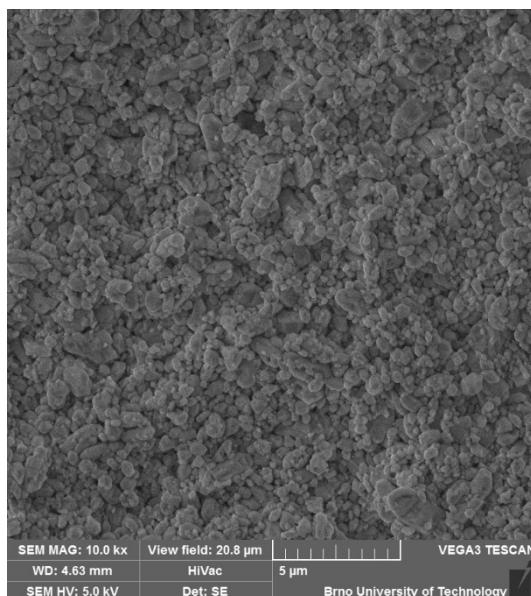


Obr. 5.29: Cyklická voltametrie po měření na AFM (měřicí procedura I)

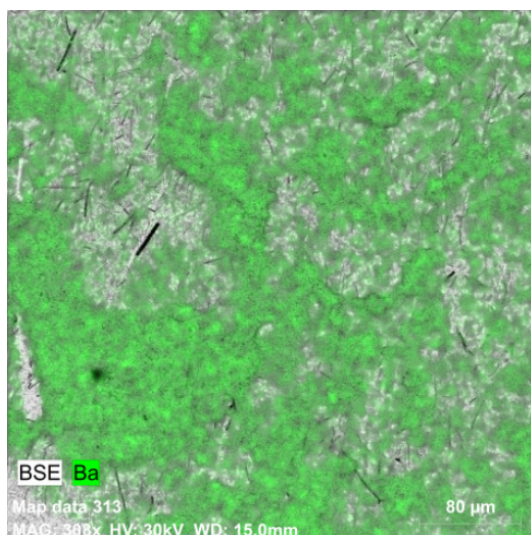
Následně byla záporná elektroda vložena do environmentálního elektronového mikroskopu. Na grafickém výstupu zobrazeném v Obr. 5.30 je patrné, že povrch zvolené části elektrody je pokryt krystaly síranu olovnatého a barnatého. V kapitole 3 byl v rámci rešerše popsán experiment se síranem barnatým, jehož výsledkem bylo tvrzení, že dochází k přednostní depozici síranu olovnatého právě na místech s krystaly síranu barnatého.

S přihlédnutím k výsledkům prvkové analýzy celé snímané části povrchu (Obr. 5.31), které jsou zapsány v Tab. 5.6), je patrné, že nejvyšší podíl má na povrchu elektrody baryum a druhý nejvyšší potom olovo. Krystalky jsou tedy zobrazením jak  $\text{BaSO}_4$ , tak  $\text{PbSO}_4$  s větším zastoupením síranu barnatého. Je překvapivé, že mezi dalšími prvky chybí sodík, který byl nalezen při prvkové analýze povrchu před začátkem měření (viz Tab. 5.3). Sodík lze přiřadit ke složení skelných vláken. Důvodů jeho nynější nepřítomnosti může být několik. Nejpravděpodobnější je ten, že ve zvoleném místě byl nízký výskyt skelných vláken, resp. skelná vlákna byla postupně pokryta aktivní hmotou vytvořenou v průběhu cyklování.





Obr. 5.30: Povrch záporné elektrody po cyklování s měřicí procedurou I (zvětšení=10000x; det. SE; Uk=5 kV)



Obr. 5.31: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM po cyklování s měřicí procedurou I (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV)

Tab. 5.6: Prvková analýza povrch záporné elektrody po cyklování s měřicí procedurou I

Prvek	Atom. č.	Norm. koncentrace [hm. %]	Atom. koncentrace [at. %]	Chyba (3 Sigma) [hm. %]
Baryum	56	34,34	10,1	2,48
Olovo	82	29,16	5,69	1,95
Kyslík	8	26,36	66,57	8,44
Síra	16	7,53	9,49	0,8
Uhlík	6	2,28	7,68	1,23
Křemík	14	0,33	0,47	0,12

## 5.4 Měřící procedura II

V této kapitole bude probrána druhá měřící procedura, jež má následující kroky:

1. Prvním krokem je snímání napěťové odezvy referenční kadmiové elektrody (OCV) trvající cca 10 minut.
2. Nabíjení proudem  $-0,2$  mA, přičemž jakmile je dosaženo potenciálové limitace  $-43$  mV na pracovní elektrodě, je proud omezován a nabíjí se konstantním potenciálem  $-43$  mV. Proces nabíjení trvá 24 minut.
3. Vybíjení proudem  $0,2$  mA s potenciálovou limitací  $235$  mV. Po dosažení limitní hodnoty je proud omezován a záporná elektroda je vybíjena konstantním potenciálem  $235$  mV. Celý proces trvá 15 minut.
4. Nabíjení a vybíjení se postupně 4x opakuje. Celkem tedy proběhne 5 nabíjecích/vybíjecích cyklů.
5. Posledním krokem je opět OCV probíhající přibližně 1 hodinu.

V rámci přípravy experimentálního článku byly opět vytvořeny najednou 2 záporné elektrody. Jedna z nich byla využita na cyklickou voltametrii a druhá pro samotné měření v rámci AFM.

### 5.4.1 ESEM a CV před cyklováním

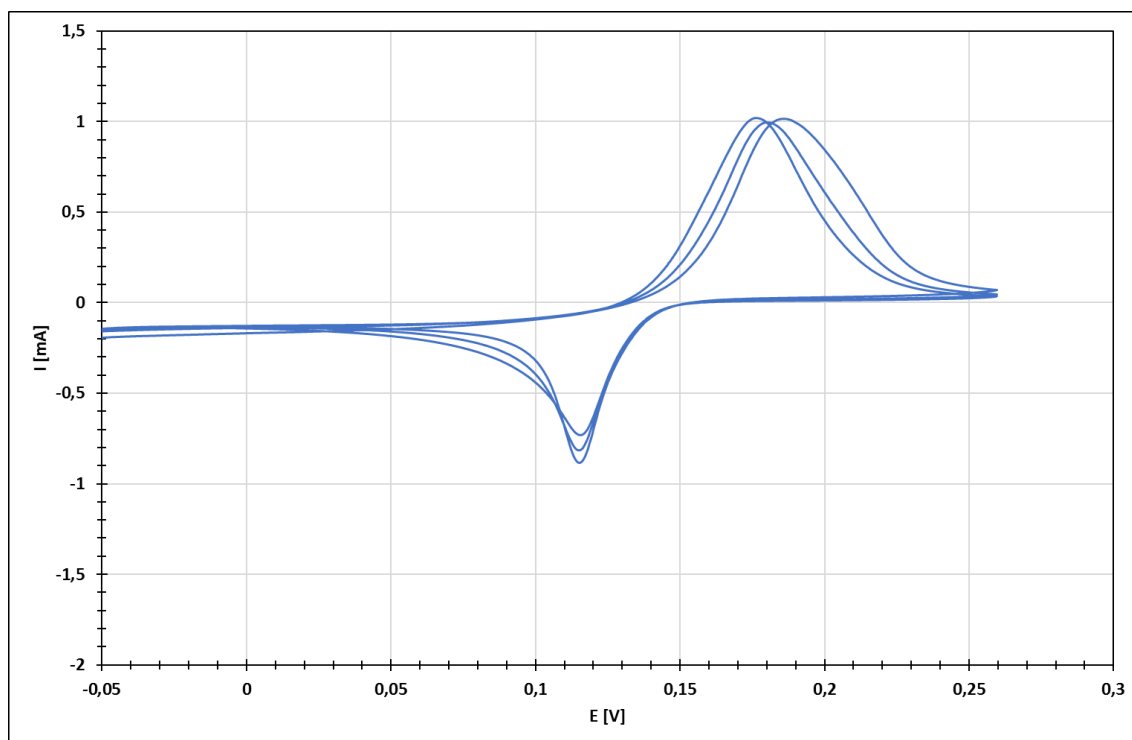
Na začátku experimentu byla provedena cyklická voltametrie viz Obr. 5.32. Nastavené parametry byly:  $E_{poč} = 260$  mV,  $E_{zlom} = -50$  mV a rychlost změny potenciálu  $5$  mV/s. Konečný potenciál  $E_{kon}$  je roven počátečnímu potenciálu  $E_{poč}$ . Celkem proběhly 3 cykly, přičemž se začínalo nabíjením z hodnoty potenciálu  $260$  mV na  $-50$  mV.

Oproti CV před cyklováním s měřící procedurou I (Obr. 5.10) je patrné, že proudová odezva je nižší.

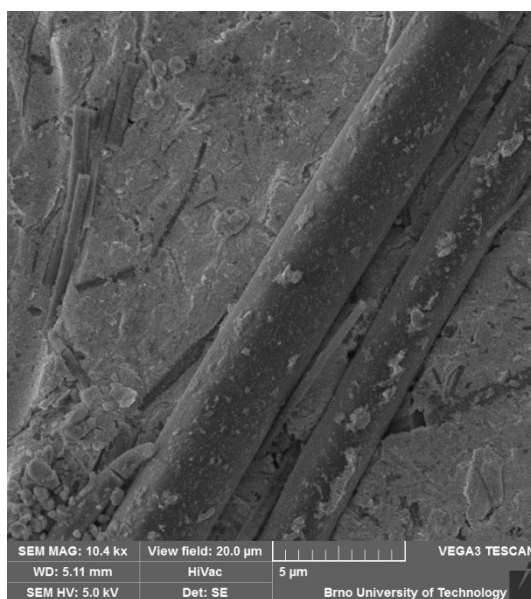
Obr. 5.33 je snímek pořízený elektronovým mikroskopem, zachycuje detail na aditiva - skelné vlákno a síran barnatý, jež jsou zalisovány do povrchu elektrody.

Obr. 5.34 je výstup z prvkové analýzy na ESEM, přičemž byla zkoumaná celá snímaná část. V Tab. 5.7 jsou potom zapsány výsledky této analýzy. Je zřejmé, že největší zastoupení tvoří olovo ( $74,14$  hm. %), následně kyslík ( $14,83$  hm. %) a třetí je baryum ( $3,74$  hm. %). Z Tab. 5.3, která popisuje prvkovou analýzu před měřením pro měřící proceduru I, je patrné, že největší zastoupení má baryum ( $43,64$  hm. %). Vždy tedy záleží na tom, jaké místo je při analýze vybráno. Aditiva nejsou rovnoměrně nanášena na povrchu, což je také jeden z důvodů, proč prvkové analýzy nemohou být úplně shodné.

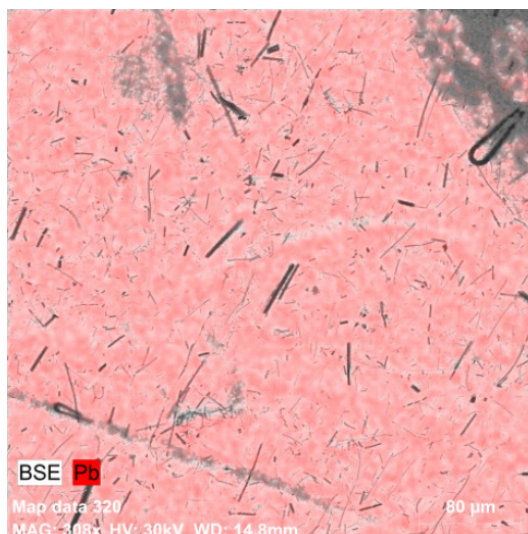




Obr. 5.32: Cyklická voltametrie před měřením na AFM (měřící procedura II)



Obr. 5.33: Povrch záporné elektrody před cyklováním s měřící procedurou II (zvětšení=10400x; det. SE;  $U_k=5$  kV)



Obr. 5.34: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM před cyklováním s měřicí procedurou II (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV)

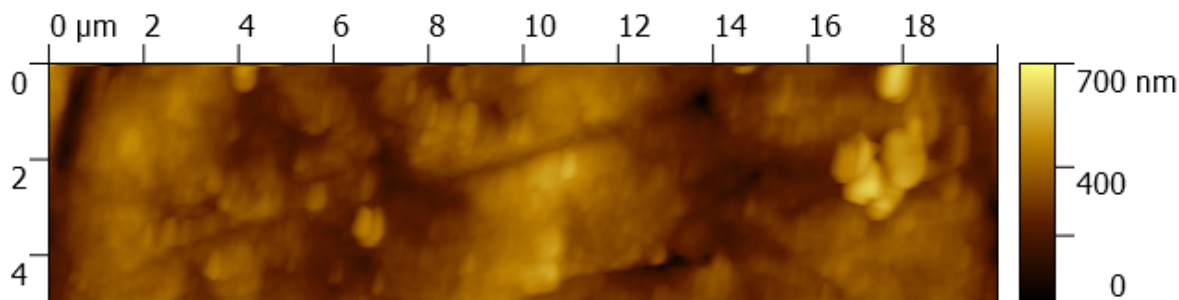
Tab. 5.7: Prvková analýza povrchu záporné elektrody před cyklováním s měřicí procedurou II

Prvek	Atom. č.	Norm. koncentrace [hm. %]	Atom. koncentrace [at. %]	Chyba (3 Sigma) [hm. %]
Olovo	82	74,14	20,68	4,57
Kyslík	8	14,83	53,56	5,16
Baryum	56	3,74	1,57	0,35
Uhlík	6	2,92	14,07	1,44
Sodík	11	2,47	6,22	0,53
Křemík	14	1,9	3,9	0,29

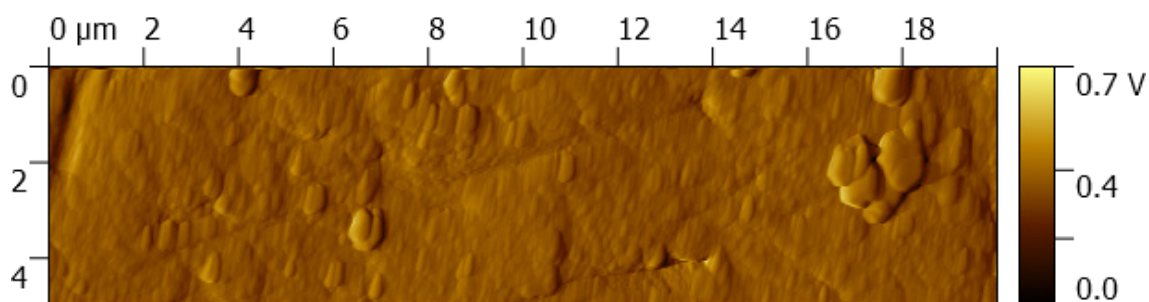
#### 5.4.2 Výsledky experimentu s měřicí procedurou II

Stejně jako v případě měřicí procedury I budou v této kapitole popsány první 2 nabíjecí/vybíjecí cykly a na jejím konci bude souhrn všech cyklů. Všechny ostatní grafické výstupy pro zbývající cykly jsou součástí práce jako příloha na jejím konci (viz A.3 Měřicí procedura II).

V této části experimentálních prací byla snaha získat co nejlepší obraz pozorovaného povrchu. Po sérii experimentů bylo zjištěno, že nejlépe tomuto účelu poslouží snímky typu „deflection“ (vysvětlení viz kapitola 2.1), neboť při tomto experimentu lépe znázorňují morfologické změny povrchu než typ „topography“. Srovnáním Obr. 5.35 a Obr. 5.36 je patrné, že u typu „deflection“ jsou jednotlivé krystalky více ostřejší, než v případě „topography“.



Obr. 5.35: AFM snímek povrchu elektrody před aplikováním elektrolytu (typ „topography“)

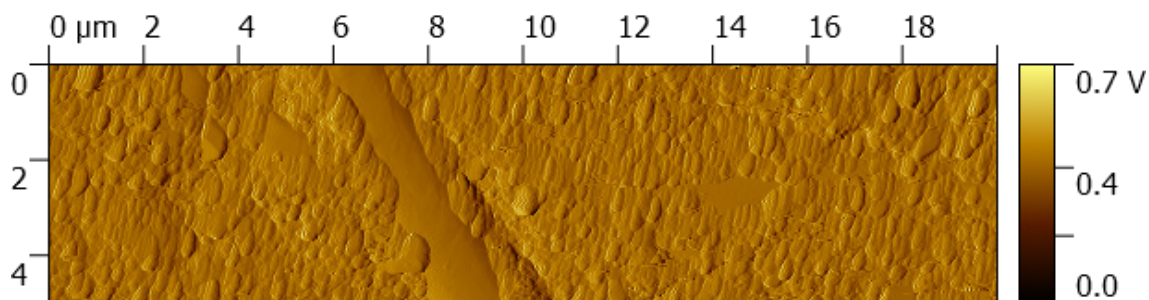


Obr. 5.36: AFM snímek povrchu elektrody bez elektrolytu (typ „deflection“)

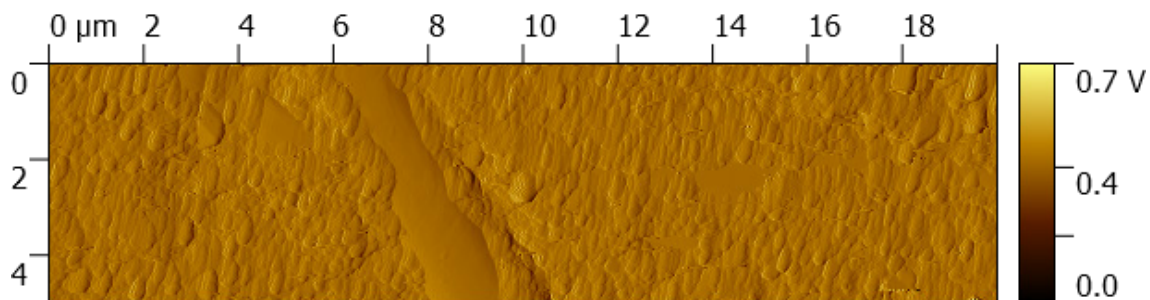
- **Ustalování potenciálu referenční elektrody**

Obr. 5.36 zobrazuje povrch elektrody před aplikováním elektrolytu. Jsou zde patrna zrna zalisovaného síranu barnatého, avšak žádné skelné vlákno. Naproti tomu Obr. 5.37 je snímek pořízený po aplikaci elektrolytu. Jako v případě předchozí procedury, opět došlo ke změně zkoumaného místa vlivem změny indexu lomu prostředí a následně nutné kalibrace.

Na Obr. 5.38 je možné pozorovat povrch elektrody na konci ustalování, jež trvalo 5 min. Oproti snímku na začátku ustalování se zdá, že povrch je nyní více uhlazený. Při podrobném porovnání snímků je opět patrné „vymetání“ jednotlivých krystalů AFM hrotem, další možností je rozpouštění krystalků síranu barnatého, byť je tento v kyselině sírové rozpustný jen omezeně. Po aplikaci elektrolytu by mělo dojít k růstu síranových krystalků chemickou cestou, což však ze srovnání těchto dvou snímků není patrné.



Obr. 5.37: AFM snímek povrchu elektrody na začátku ustalování

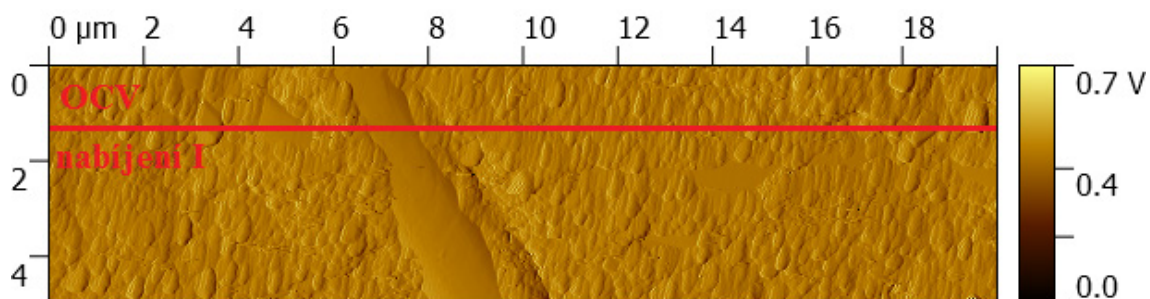


Obr. 5.38: AFM snímek povrchu elektrody na konci ustalování

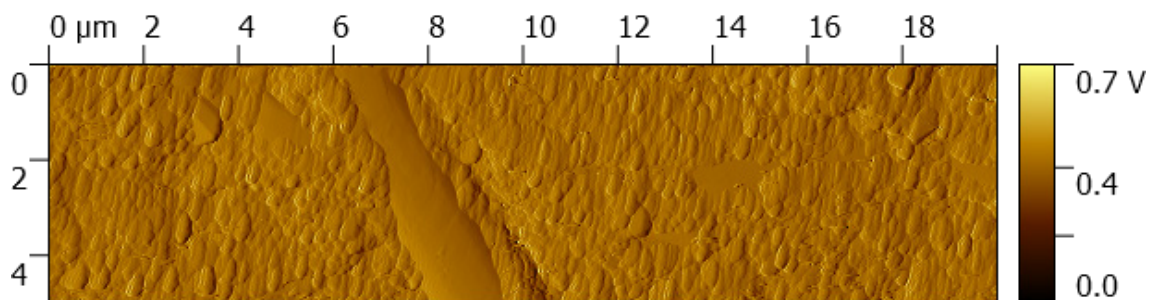
- **1. nabíjecí/vybíjecí cyklus**

První nabíjecí/vybíjecí cyklus začíná přechodem mezi ustalováním a nabíjením I a je zobrazen na Obr. 5.39. Pokud je tento začátek nabíjení srovnán se snímkem pořízeným po 2 minutách (Obr. 5.40) je vidět, že povrch začíná být drsnější, je možné lépe odlišit jednotlivé krystalky. Je třeba si uvědomit, že ačkoliv se zdá, že v této části nabíjení dochází k pomalému růstu krystalů síranů, ve skutečnosti dochází k rozpouštění povrchové vrstvy elektrody tvořené síranem olovnatým s velikostí krystalů pod rozlišovací schopností AFM mikroskopu. Dochází vlastně k odleptání mechanicky deformované povrchové vrstvy a zvýraznění podpovrchových struktur.

Po 10 minutách nabíjení I (Obr. 5.41) se jednotlivé krystalky síranů rozpouští a začíná se pomalu obnažovat skelné vlákno a zároveň se povrch začíná pokrývat vrstvou vyloučeného kovového olova (hladké zaoblené kontury zrn bez ostrých viditelných hran).

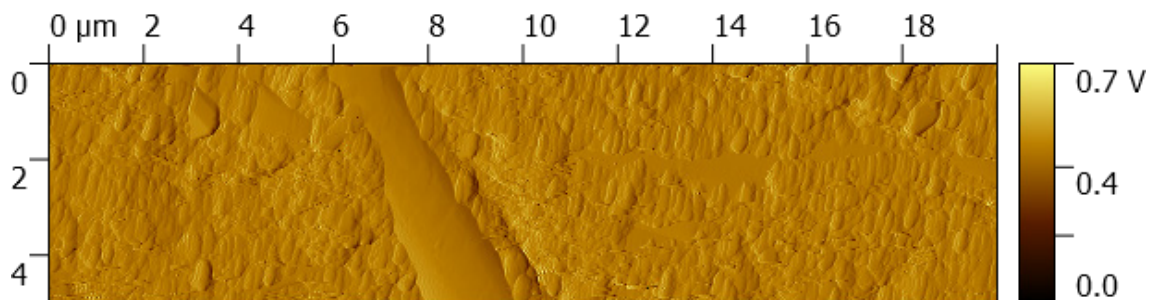


Obr. 5.39: AFM snímek povrchu elektrody při změně z ustalování (OCV) na nabíjení I



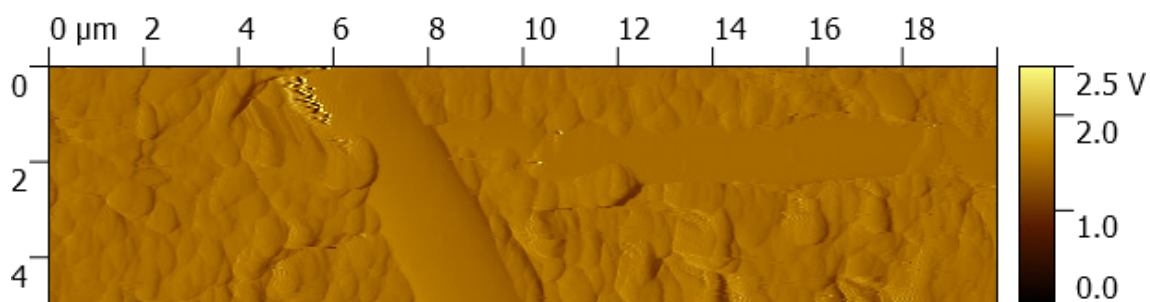
Obr. 5.40: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 2 minutách





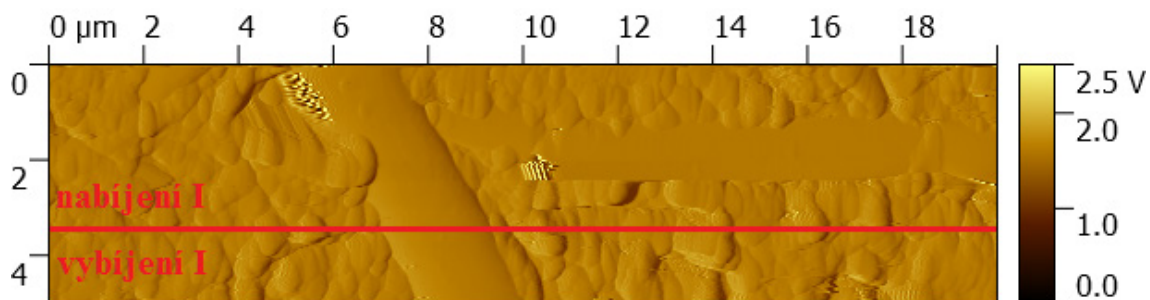
Obr. 5.41: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 10 minutách

Po 22 minutách od začátku nabíjení I (Obr. 5.42) dochází k nárstu maximálního zobrazovacího rozsahu v ose Z (z 0,7 V na 1,5 V). Povrch je oproti předchozímu snímku hladší, skelné vlákno viditelnější a prakticky celý povrch elektrody je pokryt nově vyloučeným kovovým olovem se zaoblenými hranami zrn bez jasně viditelných hranic krystalů. V pravé části snímku je vidět úplně „hladký“ povrch, jenž se pravděpodobně vytvořil z vyloučeného kovového olova, který vyrovnal nerovnosti povrchu.



Obr. 5.42: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 22 minutách

Na Obr. 5.43 je možné pozorovat přechod mezi nabíjením I a vybíjením I. Výše zmíněný hladký povrch se zvětšil, což opět můžeme dát do souvislosti s vylučováním kovového olova.

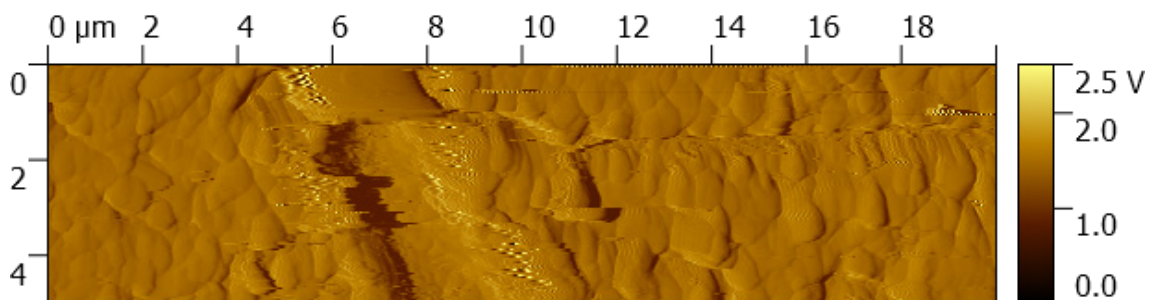


Obr. 5.43: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení I na vybíjení I

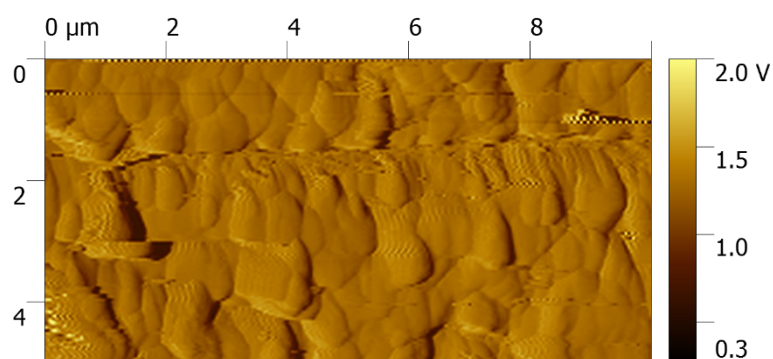
Obr. 5.44 zobrazuje vybíjení I po 2 minutách. Na tomto snímku je jasně patrné, že došlo k vymetení pozorovaného skelného vlákna (zhruba po 30 s od začátku rastrování snímku). Pro lepší sledování změn morfologie povrchu při cyklování budou následující obrázky pouze výřezy pravé poloviny snímku, viz výřez stejného snímku na Obr. 5.45. Rozsah osy Z byl stažen z 2,5 V na 2,0 V a to z důvodu sledování menší části povrchu,

na které nejsou tak velké výškové rozdíly, jako v případě celého snímku s vymeteným skelným vláknem.

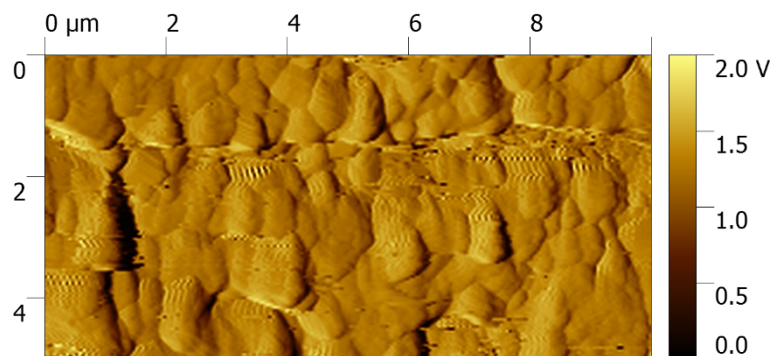
Obr. 5.46 zachycuje povrch elektrody po 6 minutách vybíjení I. Srovnáním s Obr. 5.47, jež ukazuje stejné místo, ale po 13 minutách vybíjení I, je možné pozorovat, že dochází k růstu síranových krystalů. Růst se nezdá být preferovaný velikostí podkladového materiálu a je patrný jak u velmi malých, tak u velkých zrn, nicméně zdá se, že na určitých místech růst probíhá rychleji než na jiných.



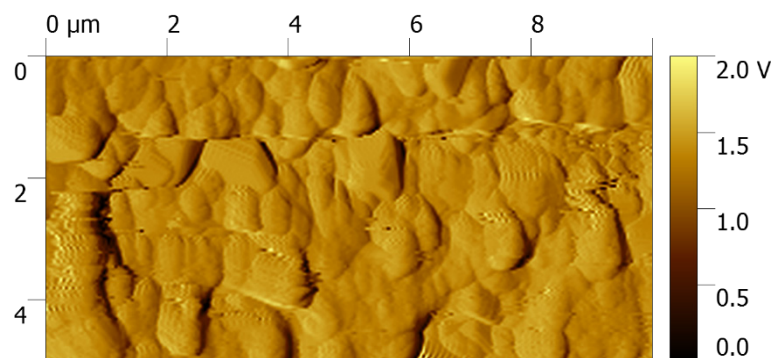
Obr. 5.44: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 2 minutách (celý snímek)



Obr. 5.45: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 2 minutách (výřez snímku)

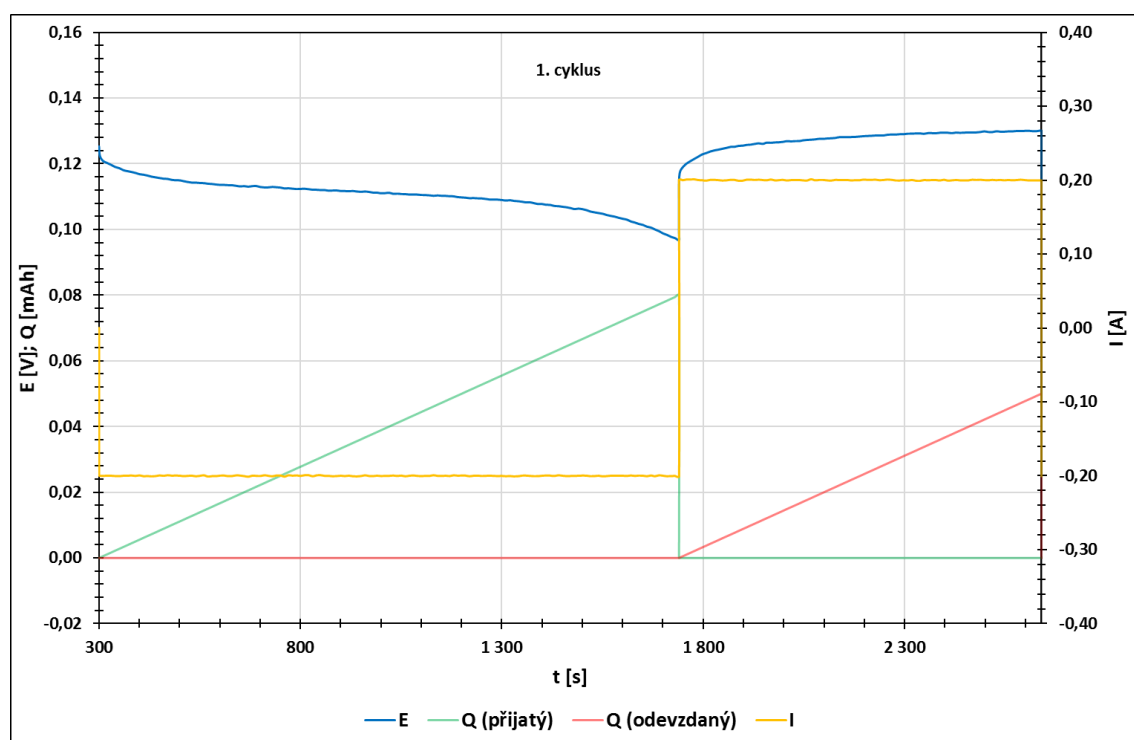


Obr. 5.46: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 6 minutách



Obr. 5.47: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 13 minutách

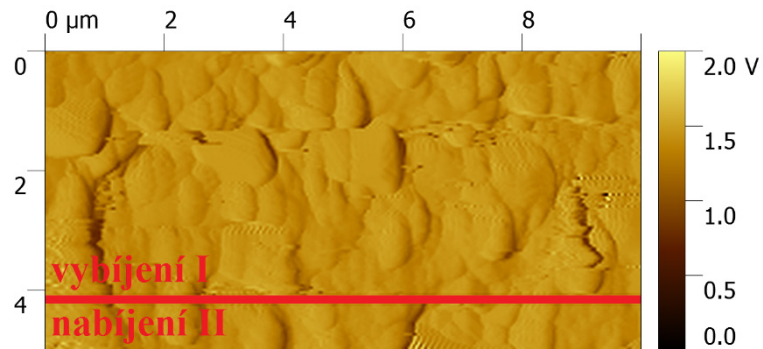
Průběhy potenciálu záporné elektrody a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 1. nabíjecího/vybíjecího cyklu jsou zobrazeny v Obr. 5.48. Při nabíjení (resp. vybíjení) nedošlo k dosažení nastavené napěťové limitace  $-43$  mV (resp.  $235$  mV), a proto má proud stále konstantní hodnotu  $-0,2$  A (resp.  $0,2$  A). Hodnotě proudu následně odpovídá i přijatý náboj během nabíjení ( $0,08$  mAh) a náboj odevzdaný během vybíjení ( $0,05$  mAh). Průběh potenciálu při nabíjení začíná na  $0,125$  V a postupně klesá na hodnotu  $0,097$  V. Při vybíjení pak skokově vzroste na hodnotu  $0,117$  V, přičemž postupně roste na konečnou hodnotu  $0,130$  V. Hodnota potenciálu záporné elektrody je tedy na konci vybíjení vyšší než při začátku nabíjení.



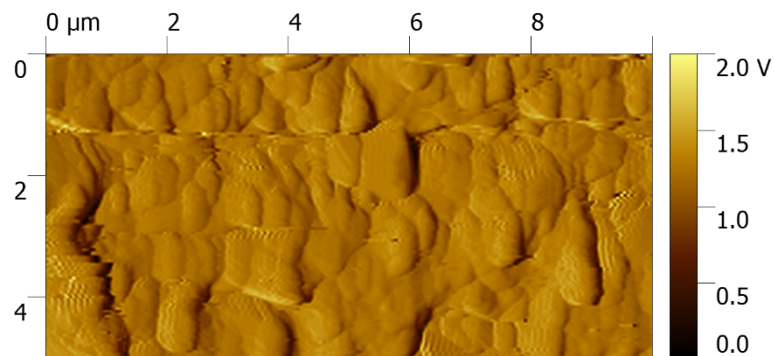
Obr. 5.48: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 1. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřicí proceduru II

- **2. nabíjecí/vybíjecí cyklus**

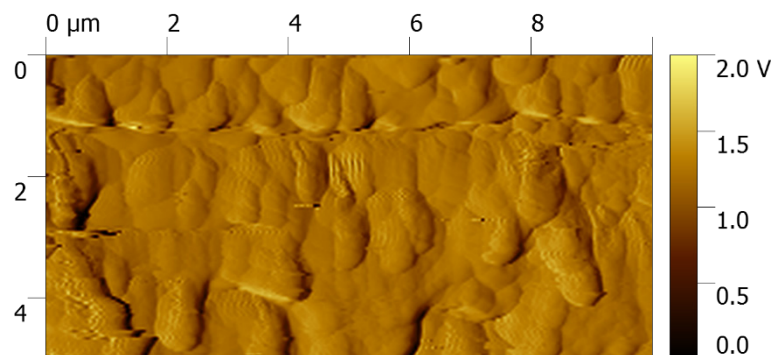
Nabíjení II začíná přechodem z vybíjení I na Obr. 5.49. Obr. 5.50, Obr. 5.51 a Obr. 5.52 zobrazují nabíjecí proces v časech 2, 10 a 22 minut. Srovnáním těchto 3 obrázků je možné pozorovat postupné rozpouštění krystalků síranu olovnatého. Povrch elektrody se postupně stává hladším.



Obr. 5.49: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybíjení I na nabíjení II

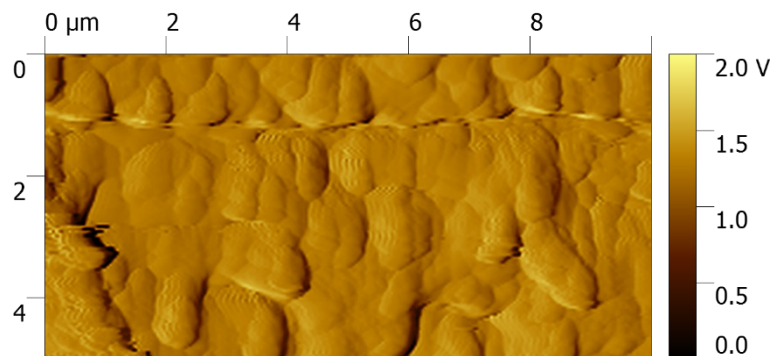


Obr. 5.50: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 2 minutách



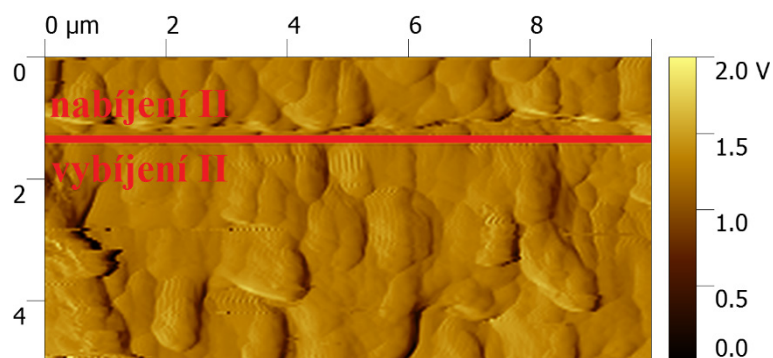
Obr. 5.51: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 10 minutách



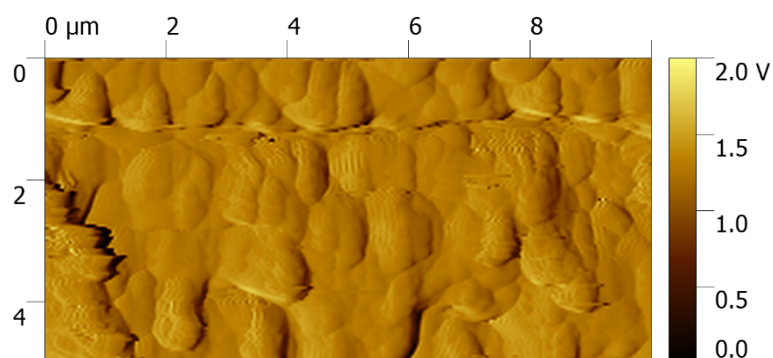


Obr. 5.52: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 22 minutách

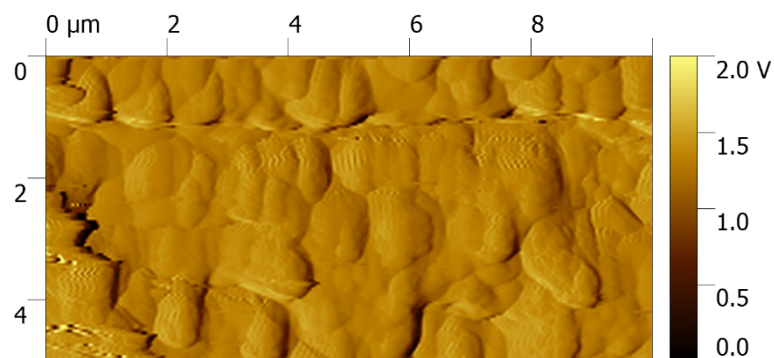
Vybíjení II začíná na Obr. 5.53 a pokračuje v časech po 2, 6 a 13 minutách na Obr. 5.54 – Obr. 5.56. V tomto případě není na první pohled patrna výrazná změna morfologie povrchu elektrody. Podle předpokladu by mělo docházet k růstu krystalků síranu olovnatého, avšak pokud tento jev nastává, tak nikterak výrazně a je patrný pouze při podrobném porovnávání změn na stejných místech obrázků. Při vybíjení lze nalézt postupné obnažování vytvořeného povrchu kovového olova z předchozího nabíjení, avšak bez viditelné tvorby síranových krystalů. Obr. 5.57 zobrazuje přechod mezi vybíjením II a nabíjením III, čímž zakončuje celý 2. nabíjecí/vybíjecí cyklus.



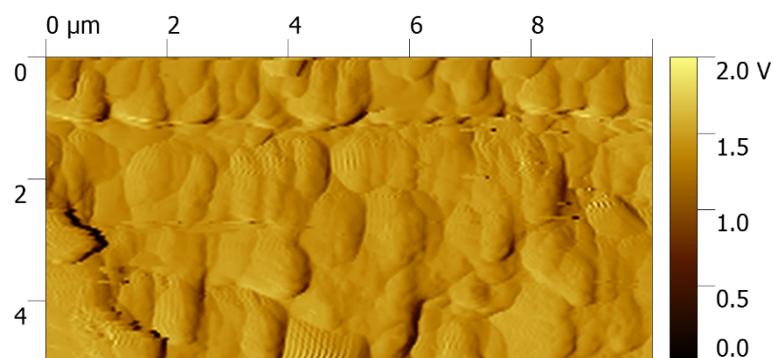
Obr. 5.53: AFM snímek povrchu elektrody při změně nabíjení II z vybíjení II



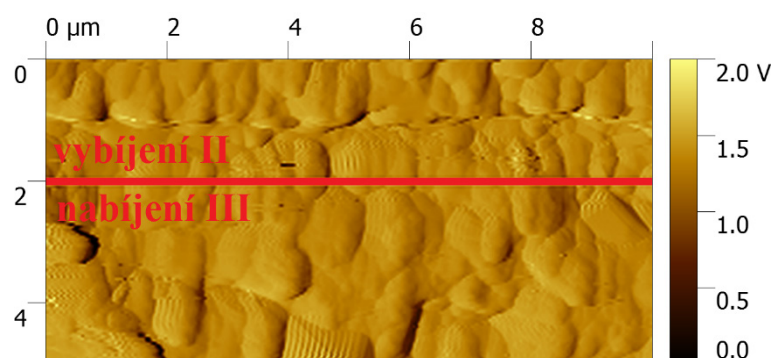
Obr. 5.54: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení II po 2 minutách



Obr. 5.55: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení II po 6 minutách



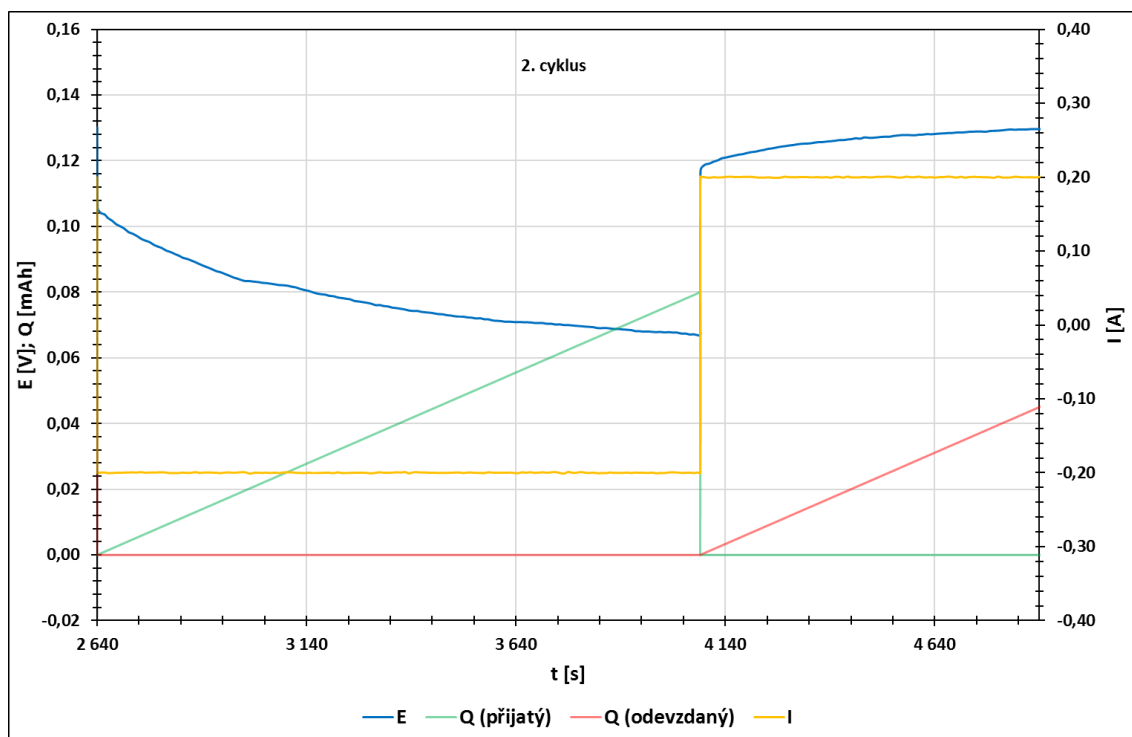
Obr. 5.56: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení II po 13 minutách



Obr. 5.57: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybíjení II na nabíjení III

Obr. 5.58 zobrazuje průběhy potenciálu záporné elektrody a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 2. nabíjecího/vybíjecího cyklu. Jako v případě předchozího cyklu (Obr. 5.48) nedošlo k dosažení napěťové limitace, z čehož plyne konstantní hodnota proudu při nabíjení (resp. vybíjení) a tím i stejná velikost přijatého náboje 0,08 mAh (resp. odevzdaného 0,05 mAh) jako v 1. nabíjecím/vybíjecím cyklu.

Průběh potenciálu při nabíjení začíná na 0,130 V a klesá postupně na hodnotu 0,067 V. Z této hodnoty se pak při vybíjení potenciál postupně zvedá na konečnou hodnotu 0,130 V. Hodnota potenciálu záporné elektrody je na konci vybíjení shodná s hodnotou na začátku nabíjení. Pokles potenciálu při nabíjení je o přibližně o 30 mV vyšší než v předchozím cyklu.



Obr. 5.58: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 2. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřicí proceduru II

- **Souhrn všech cyklů měřicí procedury II**

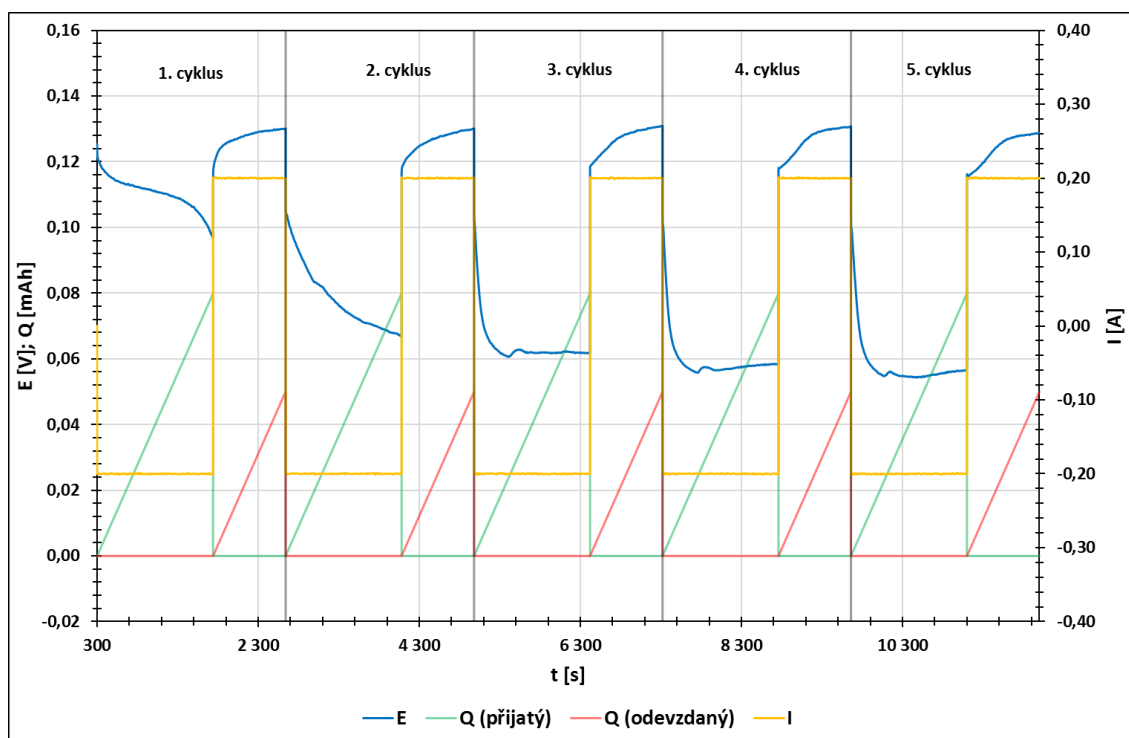
V Obr. 5.59 jsou zakresleny průběhy potenciálu, proudu a nábojů během celé měřicí procedury II. V žádném z cyklů nedošlo k dosažení napěťové limitace. Z toho plyne, že průběhy proudu a nábojů jsou ve všech cyklech shodné.

Hodnota potenciálu na začátku nabíjení je prakticky neměnná (viz Tab. 5.8), což svědčí o obdobném vnitřním odporu povrchu elektrody v průběhu všech cyklů, tedy o stabilitě povrchu bez známek postupující sulfatace. Potenciál elektrody na konci nabíjení je s každým cyklem nižší, nicméně v průběhu nabíjení dosahuje konstantní hodnoty, což značí, že nedochází k parazitním reakcím (elektrolýze) a naopak po celou dobu probíhá nabíjecí reakce, tedy tvorba kovového olova.

Průběh potenciálu při vybíjení se postupně mění a elektroda dosahuje rovnovážného vybíjecího potenciálu později, což přisuzujeme postupnému nárůstu houbového olova s počtem cyklů, a tedy postupnému vzrůstu kapacity elektrody.

Tab. 5.8: Hodnoty potenciálu záporné elektrody na začátku a na konci nabíjení ve všech cyklech měřicí procedury II

potenciál při nabíjení		cyklus nabíjení/vybíjení				
		1.	2.	3.	4.	5.
začátek	[V]	0,125	0,130	0,131	0,131	0,129
konec		0,097	0,067	0,062	0,058	0,056

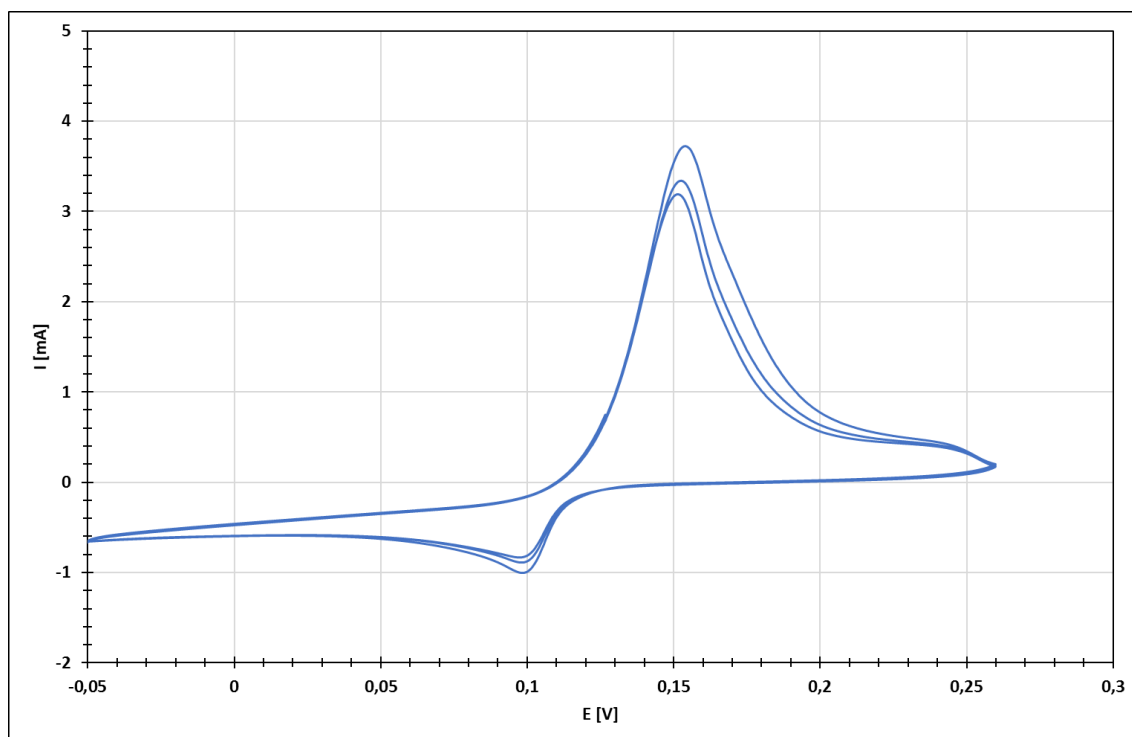


Obr. 5.59: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během celé měřicí procedury II

### 5.4.3 Cyklická voltametrie po cyklování s měřicí procedurou II

Výsledek CV po cyklování je na Obr. 5.60. Nastavené parametry:  $E_{\text{poč}} = 260 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{zlom}} = -50 \text{ mV}$  a rychlost změny potenciálu  $5 \text{ mV/s}$ . Konečný potenciál  $E_{\text{kon}}$  je roven počátečnímu potenciálu  $E_{\text{poč}}$ . Celkem proběhly 3 cykly, přičemž se začínalo nabíjením z hodnoty potenciálu  $260 \text{ mV}$  na  $-50 \text{ mV}$ .

Srovnáním s CV před cyklováním (Obr. 5.32) je patrné, že proudová odezva má větší rozsah oproti stavu před cyklováním. Plocha pod oxidačními křivkami je daleko větší než pod redukčními, kdežto před cyklováním byly tyto plochy téměř shodné. Lepší proudová odezva může souviset s proformovanou hmotou elektrody, což odpovídá předchozím závěrům.



Obr. 5.60: Cyklická voltametrie po měření na AFM (měřící procedura II)

## 6 Shrnutí výsledků

### 6.1 Měřící procedura I

Procedura začala snímáním napěťové odezvy (OCV) referenční kadmiové elektrody. Jakmile nastalo její ustálení (přibližně po 10 minutách), bylo spuštěno cyklování, které se skládalo z 10minutového nabíjení záporné elektrody potenciálem  $-43$  mV a následného vybíjení potenciálem  $235$  mV po dobu  $30$  s. Celkem proběhlo  $5$  nabíjecích/vybíjecích cyklů. Následovalo závěrečné nabití, které trvalo  $30$  minut a po něm vybití na  $50$  % kapacity, která byla změřena na konci vybíjení v posledním cyklu předcházejícího kroku. Jakmile bylo toto vybití dokončeno, byla snímána opět napěťová odezva kadmiové elektrody trvající  $80$  minut.

Při začátku ustalování (Obr. 5.12) a konce ustalování (Obr. 5.13) je možné pozorovat malý růst síranových krystalů vznikající čistě chemickou reakcí, tedy bez přiloženého potenciálu.

Z výsledků cyklování jsou patrné rozdíly mezi nabíjením a vybíjením. Neboť vybíjení trvalo pouze  $30$  vteřin, bylo možné tento děj pozorovat vždy na části jednoho AFM snímku, protože každý snímek obsahuje  $128$  řádků, přičemž jeden řádek se vykreslí za  $1$  sekundu. Díky tomu je možné pozorovat změny morfologie povrchu záporné elektrody při přechodech mezi nabíjením a vybíjením. Příkladem mohou být Obr. 5.19 a Obr. 5.25, které zobrazují přechod mezi nabíjením a vybíjením. Pokud se tyto snímky z AFM srovnají vždy s předcházejícím a následujícím snímkem, je patrné, že při vybíjení dochází k růstu krystalků síranu olovnatého a při vybíjení naopak k jejich rozpouštění. Pro zbylé cykly (č.3. – č.5.) jsou snímky vloženy jako příloha, konkrétně se jedná o Obr. P 4, Obr. P 8 a Obr. P 13.

Závěrečný nabíjecí/vybíjecí cyklus je zobrazen v příloze na Obr. P 13–Obr. P 20. Při vybíjení ( Obr. P 19 a Obr. P 20) je opět možné sledovat růst síranových krystalků. Po tomto posledním cyklu nastává stání se sledováním povrchu při OCV. Nejprve dochází k malému růstu krystalků (Obr. P 21 a Obr. P 22) a následně zůstává povrch elektrody prakticky beze změn (Obr. P 23–Obr. P 25).

Při této měřící proceduře bylo zjištěno, že náboj přijatý elektrodou klesá až do závěrečného cyklu, kde opět stoupá. Tento jev je způsoben skutečností, že závěrečné nabíjení trvá trojnásobně dlouho oproti předchozím nabíjením a elektroda tím pádem přijme větší hodnotu náboje a rozpouštění síranových krystalů trvá delší dobu. Samotné klesající hodnoty přijatého náboje lze dát do souvislosti se zhoršující se schopností příjmu náboje vlivem postupné sulfatace záporné elektrody. S tím souvisí i hodnota odevzdaného náboje, jež klesá až do závěrečného cyklu. Číselné hodnoty pro velikosti nábojů, jak přijatých, tak odevzdaných, jsou zapsány v Tab. 5.4.

Dále bylo zjištěno, že čas poklesu proudu při nabíjení i vybíjení, jenž je definován jako průnik tečny poklesové křivky proudu s časovou osou, je s každým cyklem kratší. Konkrétní hodnoty času poklesu proudu jsou zapsány v Tab. 5.5. U prvního cyklu byl pokles při nabíjení 1,35 s (při vybíjení 5,50 s) oproti závěrečnému 0,17 s (u vybíjení 1,50 s). Je však třeba podotknout, že čas poklesu u nabíjení při 2.–5. cyklu je téměř shodný a čas poklesu u vybíjení při 5. a závěrečném je shodný úplně a 3x delší doba (i větší přijatý náboj) při nabíjení před závěrečným vybíjením neměla vliv na rychlost poklesu proudu. Po prvním vybíjení se povrch elektrody částečně pasivoval a pokryl sírany, přičemž tato pasivace se po dalších vybíjeních nezhoršovala a schopnost příjmu náboje při nabíjení v dalších nabíjecích cyklech zůstala nezměněna. Při vybíjení byla však situace odlišná. Schopnost odevzdávání náboje se s každým dalším vybíjením zhoršovala, i když i na konci experimentu byla schopnost odevzdání náboje při vybíjení výrazně lepší než schopnost příjmu náboje při nabíjení.

## 6.2 Měřicí procedura II

Stejně jako v předchozím případě, tato procedura začala OCV, které trvalo cca 5 minut. Následovalo nabíjení proudem -0,2 mA s potenciálovou limitací -43 mV. Proces nabíjení trvá 24 minut. Poté začal proces vybíjení proudem 0,2 mA (nyní s potenciálovou limitací 235 mV) trvající 15 minut. Celkem proběhly 4 cykly nabíjení/vybíjení. Posledním krokem bylo stejně jako na začátku OCV probíhající přibližně 1 hodinu.

Při porovnání začátku (Obr. 5.37) a konce (Obr. 5.38) ustalování se dá dojít k závěru, že povrch je na konci více uhlazen. Je zde patrné „vymetání“ jednotlivých krystalů AFM hrotem. Dalším možným vysvětlením uhlazeného povrchu je rozpouštění krystalků síranu barnatého, byť je tento v kyselině sírové rozpustný jen omezeně. Po aplikaci elektrolytu by mělo dojít k růstu síranových krystalků chemickou cestou, což však ze srovnání těchto dvou snímků není patrné.

Přechod na nabíjení I nastává na Obr. 5.39. Srovnáním tohoto začátku se snímkem pořízeným po 2 minutách (Obr. 5.40) je vidět, že povrch začíná být drsnější, je možné lépe odlišit jednotlivé krystalky. Dochází k zvýraznění struktur pod povrchem vlivem odleptání mechanicky deformované povrchové vrstvy. Po 10 minutách se jednotlivé krystalky síranů rozpouští, skelné vlákno se začíná obnažovat a zároveň se povrch začíná pokrývat vrstvou vyloučeného kovového olova (hladké zaoblené kontury zrn bez ostrých viditelných hran). Po 22 minutách je povrch hladší, skelné vlákno viditelnější a prakticky celý povrch elektrody je pokryt nově vyloučeným kovovým olovem. V pravé části snímku je vidět úplně „hladký“ povrch, jenž se pravděpodobně vytvořil z vyloučeného kovového olova, který vyrovnal nerovnosti povrchu.

Hladký povrch se při začátku vybíjení I (Obr. 5.43) zvětšil. Po 2 minutách (Obr. 5.44) došlo k vymetení pozorovaného skelného vlákna a z toho důvodu pro lepší sledování změn morfologie povrchu při cyklování jsou zbylé snímky z AFM pouze výřezy pravé poloviny snímku, viz výřez stejného snímku na Obr. 5.45. Srovnáním snímku po 6 a 13 minutách od začátku vybíjení je viditelný růst síranových krystalů, jenž je patrný jak u velmi malých, tak u velkých zrn. Zdá se však, že na určitých místech růst probíhá rychleji než na jiných.

Při nabíjení II lze sledovat postupné rozpouštění krystalků síranu olovnatého, přičemž povrch elektrody se postupně stává hladším. Při vybíjení II není na první pohled patrna výrazná změna morfologie povrchu elektrody. Tvorba síranových krystalů je patrna při podrobném porovnávání změn na stejných místech obrázků. Při vybíjení lze vidět postupné obnažování vytvořeného povrchu kovového olova z předchozího nabíjení.

Zbývající cykly jsou vloženy jako příloha (Obr. P 26–Obr. P 48). Snímky z OCV po cyklování nebyly do přílohy vloženy vzhledem k velkému množství snímků pořízených během celého experimentální měření.

Z časové závislosti potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou je zřejmé, že v žádném z cyklů nedošlo k dosažení napěťové limitace, z čehož vyplývá, že průběhy proudu a nábojů jsou ve všech cyklech shodné.

V Tab. 5.8 jsou zapsány hodnoty potenciálu na začátku a na konci nabíjení. Hodnoty na začátku nabíjení jsou prakticky neměnné, což svědčí o obdobném vnitřním odporu povrchu elektrody v průběhu všech cyklů a s tím související stabilitě povrchu bez známek postupující sulfatace. Potenciál elektrody na konci nabíjení je s každým cyklem nižší, nicméně v průběhu nabíjení dosahuje konstantní hodnoty, což značí, že nedochází k parazitním reakcím (elektrolýze) a naopak po celou dobu probíhá nabíjecí reakce (tvorba kovového olova).

Průběh potenciálu při vybíjení se postupně mění a elektroda dosahuje rovnovážného vybíjecího potenciálu později, což přisuzujeme postupnému nárůstu objemu vytvořeného houbového olova s počtem cyklů, a tedy postupnému vzrůstu kapacity elektrody.



## 7 Závěr

Teoretická část této diplomové práce zahrnovala problematiku olověného akumulátoru, mikroskopu atomárních sil AFM, cyklické voltametrie a rešerše vybraných publikovaných článků o výzkumu olověného akumulátoru pomocí AFM. Tyto poznatky pak byly uplatněny při praktické části zaměřené na práci v laboratoři, v níž probíhala výroba experimentálních článků, na které byly aplikovány měřicí procedury.

Cílem práce bylo *in situ* pozorování povrchu záporné elektrody olověného akumulátoru v různých režimech provozu pomocí AFM.

Byly zvoleny celkem dvě měřicí procedury, které se hlavně lišily průběhem cyklování nabíjení/vybíjení.

Měřicí procedura I zahrnovala nabíjení záporné elektrody potenciálem  $-43$  mV po dobu 10 minut a vybíjení potenciálem  $235$  mV po dobu 30 s, to vše bez proudového omezení. Jelikož vybíjení trvalo krátkou dobu, bylo vždy možné tento proces zobrazit pouze v jednom snímku z AFM, který se vykresloval 2 min a 8 s. Následným porovnáním se snímky pořízenými před a po vybíjení je možné sledovat, že při vybíjení dochází k růstu krystalků síranu olovnatého a při vybíjení naopak k jejich rozpouštění. Tato procedura tedy ukázala rychlé změny povrchu záporné elektrody při změnách mezi nabíjením a vybíjením.

Měřicí procedura II se skládala z nabíjení proudem  $-0,2$  mA (potenciálová limitace  $-43$  mV) trvající 24 minut a vybíjení proudem  $0,2$  mA (potenciálová limitace  $235$  mV) trvající 15 minut. Během nabíjení ani vybíjení nebylo dosaženo potenciálové limitace. Delší vybíjecí čas byl zvolen z důvodu detailnějšího sledování změn povrchu během vybíjení. Během cyklování došlo k „vymetení“ skelného vlákna z povrchu elektrody. Z toho důvodu byly zbylé snímky vytvořeny jako výřezy pravé poloviny celého snímku. Díky tomu je zobrazena pouze neporušená část povrchu, na které jsou dále zkoumány děje během cyklování. Nutno podotknout, že pro ještě hlubší prozkoumání chování záporné elektrody při cyklování, by bylo vhodné zvolit vyšší nabíjecí a vybíjecí proud, aby bylo dosaženo zmiňované napěťové limitace. Tato procedura se oproti předešlé jeví lepší z hlediska hlubšího pochopení dějů na záporné elektrodě.

## Seznam literatury

- [1] BOUŠKA, Marek, 2017. *Kombinovaný vliv skelných vláken a uhlíku jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 48 s. Vedoucí bakalářské práce Petr Bača. Dostupné také z:  
[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=152042](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=152042)
- [2] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK, 2006. *Alternativní zdroje energie – skripta* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 159 s. [cit. 2018-10-20]. Dostupné z:  
[https://www.vutbr.cz/www\\_base/priloha.php?dpid=27102](https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=27102)
- [3] BILKO, Radek, 2014. *Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 91 s. Vedoucí dizertační práce Petr Bača. Dostupné také z:  
[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=88956](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88956)
- [4] Mikroskopie atomárních sil, Nanometrologie.cz, Oddělení nanometrologie Českého metrologického institutu [online]. [cit. 2018-09-29]. Dostupné z:  
[http://www.nanometrologie.cz/cz/techs\\_afm.php](http://www.nanometrologie.cz/cz/techs_afm.php)
- [5] Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope: User's Guide, *The Characterization Facility, University of Minnesota* [online]. [cit. 2018-10-06]. Dostupné z:  
[http://www.charfac.umn.edu/instruments/5500\\_Users\\_Guide.pdf](http://www.charfac.umn.edu/instruments/5500_Users_Guide.pdf)
- [6] ČUDEK, Pavel, 2014. *Přednáška z předmětu Diagnostické metody v elektrotechnice: Mikroskopie rastrující sondou* [online]. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně [cit. 2018-11-30]. Dostupné z:  
[https://www.vutbr.cz/www\\_base/priloha.php?dpid=164487](https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=164487)
- [7] KŘÍŽOVÁ, Hana, 2014. *Cyklická voltametrie polyfenolů*. Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra analytické chemie, 60 s. Vedoucí bakalářské práce Solich Petr. Dostupné také z:  
[https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/62254/BPTX\\_2011\\_1\\_11160\\_0\\_331175\\_0\\_118966.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/62254/BPTX_2011_1_11160_0_331175_0_118966.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [8] Analyt, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2018-10-20]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Analyt>
- [9] KOPECKÁ, Tereza, 2016. *Využití jazyka R v praktiku z analytické chemie* [online]. Brno [cit. 2019-04-17]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Marta Farková. Dostupné také z:  
[https://is.muni.cz/th/g96ms/Vyuziti\\_jazyka\\_R\\_v\\_praktiku\\_z\\_analyticke\\_chemie.pdf](https://is.muni.cz/th/g96ms/Vyuziti_jazyka_R_v_praktiku_z_analyticke_chemie.pdf)

- [10] VRBOVÁ, Eva, 2015. *Elektrochemická impedanční spektroskopie jako charakterizační metoda modifikovaných nanostrukturovaných elektrod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 78 s. Vedoucí práce byl Ing. Radim Hrdý, Ph.D. Dostupné také z:  
[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=106120](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=106120)
- [11] YAMAGUCHI, Yoshiaki, Masashi SHIOTA, Yasuhide NAKAYAMA, Nobumitsu HIRAI a Shigeta HARA, 2000. In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources* [online]. **85**(1), 22-28 [cit. 2018-10-20]. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00377-8. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775399003778>
- [12] YAMAGUCHI, Yoshiaki, Masashi SHIOTA, Yasuhide NAKAYAMA, Nobumitsu HIRAI a Shigeta HARA, 2001. Combined in situ EC-AFM and CV measurement study on lead electrode for lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* [online]. **93**(1-2), 104-111 [cit. 2018-10-22]. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00554-1. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775300005541>
- [13] VERMESAN, H, N HIRAI, M SHIOTA a T TANAKA, 2004. Effect of barium sulfate and strontium sulfate on charging and discharging of the negative electrode in a lead-acid battery. *Journal of Power Sources* [online]. **133**(1), 52-58 [cit. 2018-11-18]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.071. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303011996>
- [14] SHIOTA, Masashi, Yoshiaki YAMAGUCHI, Yasuhide NAKAYAMA, Kazuyuki ADACHI, Shunji TANIGUCHI, Nobumitsu HIRAI a Shigeta HARA, 2001. In situ observation of morphology change in lead dioxide surface for lead-acid battery. *Journal of Power Sources* [online]. **95**(1-2), 203-208 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00644-3. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775300006443>

## Seznam obrázků

Obr. 2.1: Princip činnosti AFM [5].....	13
Obr. 2.2: Graf vzájemné interakce působících sil při přibližování hrotu ke vzorku [6].	14
Obr. 2.3: Ukázka rozdělení kvadrantů na fotodektoru [6].....	15
Obr. 3.1: Ukázka voltamogramu.....	16
Obr. 3.2: Schématické zapojení tříelektrodevého systému [10].....	17
Obr. 5.1: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM pro olověný plech (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV).....	21
Obr. 5.2: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM pro síran barnatý (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV).....	22
Obr. 5.3: Grafický výstup z ESEM pro čistý prášek BaSO <sub>4</sub> (zvětšení=10400x; det. SE; Uk=5 kV).....	23
Obr. 5.4: Sestavená elektrochemická cela .....	24
Obr. 5.5: Komponenty elektrochemické cely .....	24
Obr. 5.6: Mikroskop Agilent 5500 SPM umístěn v anti-vibrační komoře .....	25
Obr. 5.7: Potencio/galvanostat VSP firmy Bio-Logic Science Instruments.....	25
Obr. 5.8: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM pro povrch záporné elektrody po nanesení aditiv – skelné vlákno a BaSO <sub>4</sub> (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV) .....	27
Obr. 5.9: Povrch záporné elektrody po nanesení aditiv – skelné vlákno a BaSO <sub>4</sub> (zvětšení=10000x; det. SE; Uk=5 kV).....	28
Obr. 5.10: Cyklická voltametrie před měřením na AFM.....	29
Obr. 5.11: AFM snímek povrchu elektrody bez elektrolytu.....	30
Obr. 5.12: AFM snímek povrchu elektrody na začátku ustalování .....	30
Obr. 5.13: AFM snímek povrchu elektrody na konci ustalování.....	30
Obr. 5.14: AFM snímek povrchu elektrody při začátku nabíjení I (červená čára) .....	31
Obr. 5.15: AFM snímek povrchu elektrody nabíjení I po 2 minutách.....	31
Obr. 5.16: AFM snímek povrchu elektrody nabíjení I po 4 minutách.....	31
Obr. 5.17: AFM snímek povrchu elektrody nabíjení I po 6 minutách.....	31
Obr. 5.18: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 8 minutách .....	32
Obr. 5.19: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení I na vybíjení I a následně změna na nabíjení II.....	32
Obr. 5.20: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 2 minutách.....	32
Obr. 5.21: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 1. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřící proceduru I.....	33
Obr. 5.22: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 4 minutách.....	34
Obr. 5.23: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 6 minutách.....	34
Obr. 5.24: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 8 minutách.....	34

Obr. 5.25: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení II na vybíjení II a následně změna na nabíjení III .....	34
Obr. 5.26: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 2 minutách .....	35
Obr. 5.27: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 2. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřící proceduru I.....	35
Obr. 5.28: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během celé měřící procedury I.....	36
Obr. 5.29: Cyklická voltametrie po měření na AFM (měřící procedura I).....	38
Obr. 5.30: Povrch záporné elektrody po cyklování s měřící procedurou I (zvětšení=10000x; det. SE; Uk=5 kV).....	39
Obr. 5.31: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM po cyklování s měřící procedurou I (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV) .....	39
Obr. 5.32: Cyklická voltametrie před měřením na AFM (měřící procedura II) .....	41
Obr. 5.33: Povrch záporné elektrody před cyklováním s měřící procedurou II (zvětšení=10400x; det. SE; Uk=5 kV).....	41
Obr. 5.34: Grafický výstup z prvkové analýzy na ESEM před cyklováním s měřící procedurou II (zvětšení=308x; det. BSE; Uk=30 kV) .....	42
Obr. 5.35: AFM snímek povrchu elektrody před aplikováním elektrolytu (typ „topography“) .....	43
Obr. 5.36: AFM snímek povrchu elektrody bez elektrolytu (typ „deflection“) .....	43
Obr. 5.37: AFM snímek povrchu elektrody na začátku ustalování .....	43
Obr. 5.38: AFM snímek povrchu elektrody na konci ustalování.....	44
Obr. 5.39: AFM snímek povrchu elektrody při změně z ustalování (OCV) na nabíjení I .....	44
Obr. 5.40: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 2 minutách .....	44
Obr. 5.41: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 10 minutách .....	45
Obr. 5.42: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení I po 22 minutách .....	45
Obr. 5.43: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení I na vybíjení I.....	45
Obr. 5.44: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 2 minutách (celý snímek)46	
Obr. 5.45: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 2 minutách (výřez snímku) .....	46
Obr. 5.46: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 6 minutách.....	46
Obr. 5.47: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení I po 13 minutách.....	47
Obr. 5.48: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 1. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřící proceduru II .....	47
Obr. 5.49: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybíjení I na nabíjení II .....	48
Obr. 5.50: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 2 minutách.....	48

Obr. 5.51: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 10 minutách.....	48
Obr. 5.52: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení II po 22 minutách.....	49
Obr. 5.53: AFM snímek povrchu elektrody při změně nabíjení II z vybíjení II.....	49
Obr. 5.54: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení II po 2 minutách.....	49
Obr. 5.55: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení II po 6 minutách.....	50
Obr. 5.56: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení II po 13 minutách.....	50
Obr. 5.57: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybíjení II na nabíjení III.....	50
Obr. 5.58: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během 2. nabíjecího/vybíjecího cyklu pro měřicí proceduru II .....	51
Obr. 5.59: Časová závislost potenciálu záporné elektrody, náboje přijatého (resp. odevzdaného) elektrodou a proudu mezi zápornou a kladnou elektrodou během celé měřicí procedury II .....	52
Obr. 5.60: Cyklická voltametrie po měření na AFM (měřicí procedura II) .....	53

## Seznam tabulek

Tab. 4.1: Rozměry elementární buňky a poměry os (a:b:c) pro BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> a PbSO <sub>4</sub> [13].....	19
Tab. 5.1: Získaná data z prvkové analýzy olověného plechu .....	21
Tab. 5.2: Získaná data z prvkové analýzy pro čistý prášek BaSO <sub>4</sub> .....	23
Tab. 5.3: Prvková analýza záporné elektrody po nanesení aditiv.....	27
Tab. 5.4: Hodnoty přijatého a odevzdaného náboje záporné elektrody během měřicí procedury I.....	36
Tab. 5.5: Čas poklesu proudu při nabíjení a vybíjení během měřicí procedury I.....	37
Tab. 5.6: Prvková analýza povrch záporné elektrody po cyklování s měřicí procedurou I .....	39
Tab. 5.7: Prvková analýza povrch záporné elektrody před cyklováním s měřicí procedurou II.....	42
Tab. 5.8: Hodnoty potenciálu záporné elektrody na začátku a na konci nabíjení ve všech cyklech měřicí procedury II.....	52

# A Snímky z AFM

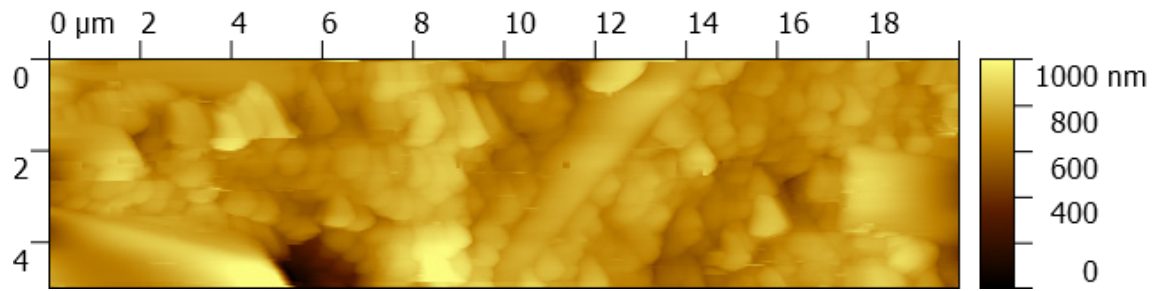
## A.1 Seznam obrázků přílohy

Obr. P 1: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 4 minutách (měřící proceduru I).....	III
Obr. P 2: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 6 minutách (měřící proceduru I).....	III
Obr. P 3: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 8 minutách (měřící proceduru I).....	III
Obr. P 4: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení III na vybíjení III a následně změna na nabíjení IV (měřící proceduru I).....	III
Obr. P 5: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 2 minutách (měřící proceduru I).....	IV
Obr. P 6: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 4 minutách (měřící proceduru I).....	IV
Obr. P 7: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 6 minutách (měřící proceduru I).....	IV
Obr. P 8: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení IV na vybíjení IV a následně změna na nabíjení V (měřící proceduru I).....	IV
Obr. P 9: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 2 minutách (měřící proceduru I).....	V
Obr. P 10: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 4 minutách (měřící proceduru I).....	V
Obr. P 11: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 6 minutách (měřící proceduru I).....	V
Obr. P 12: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 8 minutách (měřící proceduru I).....	V
Obr. P 13: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení V na vybíjení V a následně změna na závěrečné nabíjení trvající 30 minut (měřící proceduru I).....	VI
Obr. P 14: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 2 minutách (měřící proceduru I).....	VI
Obr. P 15: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 6 minutách (měřící proceduru I).....	VI
Obr. P 16: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 12 minutách (měřící proceduru I).....	VI
Obr. P 17: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 18 minutách (měřící proceduru I).....	VII

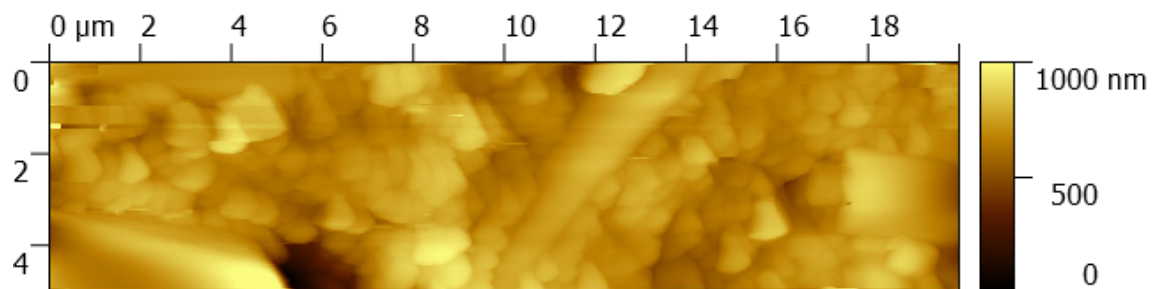


Obr. P 18: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 24 minutách (měřící proceduru I) .....	VII
Obr. P 19: AFM snímek povrchu elektrody při změně ze závěrečného nabíjení na vybití na 50 % kapacity (měřící proceduru I) .....	VII
Obr. P 20: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybití na 50 % kapacity na OCV (měřící proceduru I).....	VII
Obr. P 21: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 2 minutách (měřící proceduru I) .....	VIII
Obr. P 22: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 20 minutách (měřící proceduru I).....	VIII
Obr. P 23: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 40 minutách (měřící proceduru I).....	VIII
Obr. P 24: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 60 minutách (měřící proceduru I).....	VIII
Obr. P 25: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 80 minutách (měřící proceduru I).....	IX
Obr. P 26: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 2 minutách .....	X
Obr. P 27: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 10 minutách .....	X
Obr. P 28: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 22 minutách .....	X
Obr. P 29: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení III na vybití III .....	XI
Obr. P 30: AFM snímek povrchu elektrody při vybití III po 2 minutách .....	XI
Obr. P 31: AFM snímek povrchu elektrody při vybití III po 6 minutách .....	XI
Obr. P 32: AFM snímek povrchu elektrody při vybití III po 15 minutách .....	XI
Obr. P 33: AFM snímek povrchu elektrody při začátku nabíjení IV .....	XII
Obr. P 34: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 2 minutách .....	XII
Obr. P 35: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 10 minutách .....	XII
Obr. P 36: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 22 minutách .....	XII
Obr. P 37: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení IV na vybití IV ..	XIII
Obr. P 38: AFM snímek povrchu elektrody při vybití IV po 2 minutách.....	XIII
Obr. P 39: AFM snímek povrchu elektrody při vybití IV po 6 minutách.....	XIII
Obr. P 40: AFM snímek povrchu elektrody při vybití IV po 13 minutách.....	XIII
Obr. P 41: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybití IV na nabíjení V ...	XIV
Obr. P 42: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 2 minutách .....	XIV
Obr. P 43: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 10 minutách .....	XIV
Obr. P 44: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 24 minutách .....	XIV
Obr. P 45: AFM snímek povrchu elektrody při začátku vybití V .....	XV
Obr. P 46: AFM snímek povrchu elektrody při vybití V po 2 minutách .....	XV
Obr. P 47: AFM snímek povrchu elektrody při vybití V po 6 minutách .....	XV
Obr. P 48: AFM snímek povrchu elektrody při vybití V po 15 minutách .....	XV

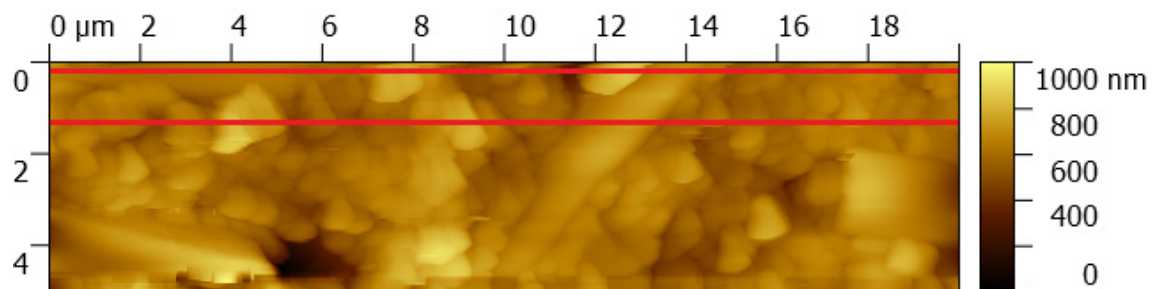
## A.2 Měřící procedura I



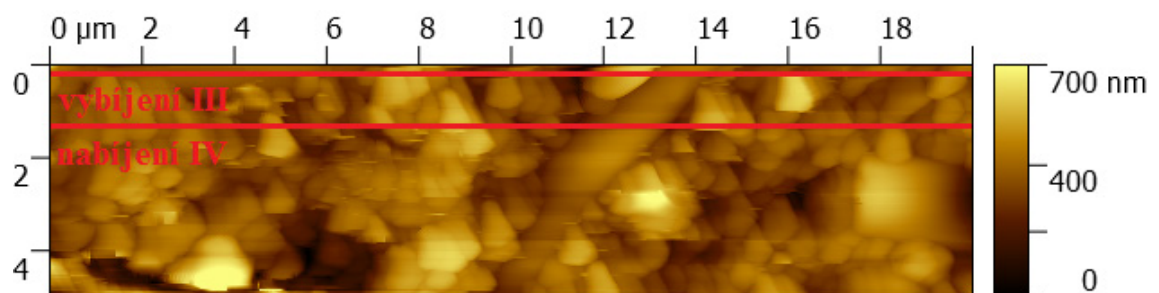
Obr. P 1: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 4 minutách (měřící proceduru I)



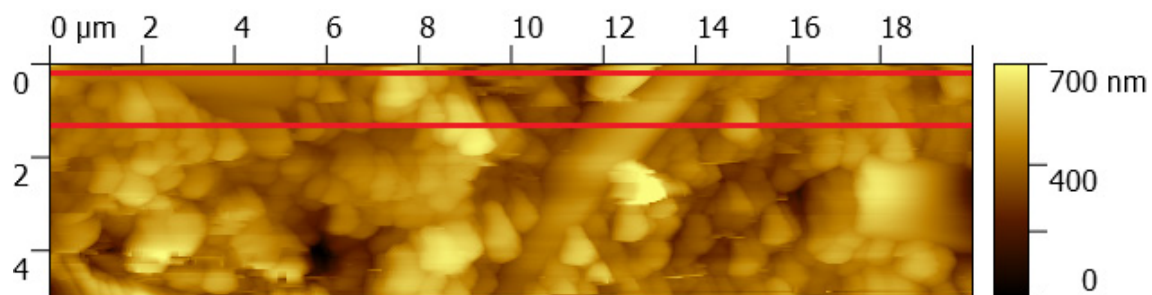
Obr. P 2: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 6 minutách (měřící proceduru I)



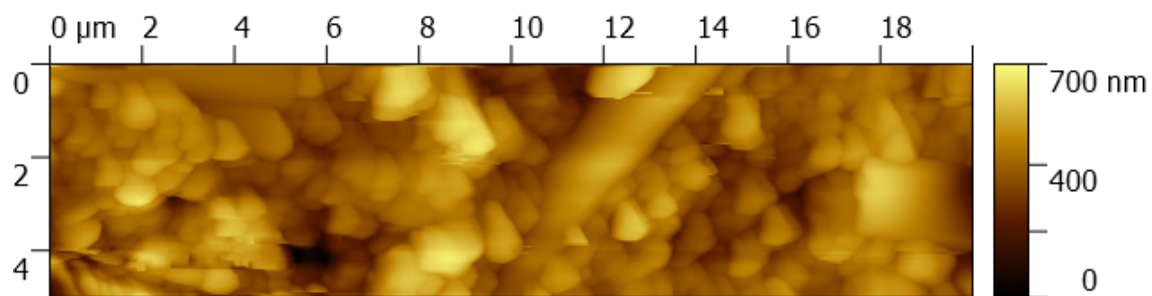
Obr. P 3: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 8 minutách (měřící proceduru I)



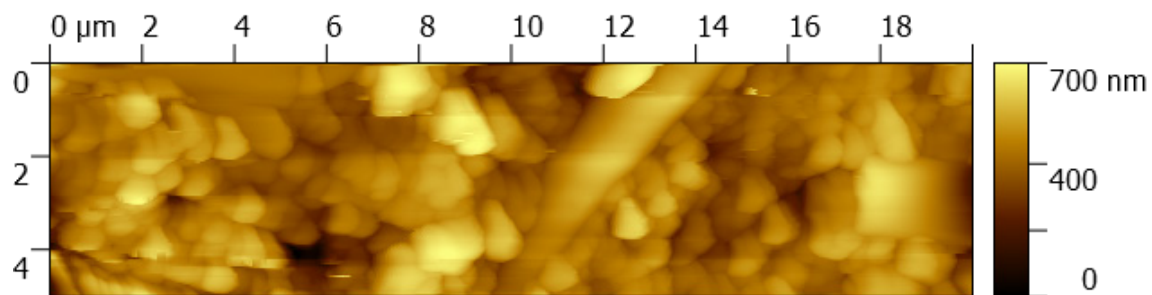
Obr. P 4: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení III na vybití III a následně změna na nabíjení IV (měřící proceduru I)



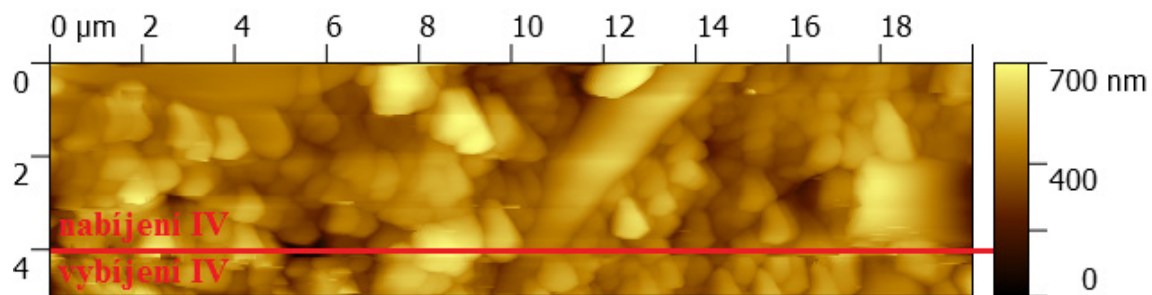
Obr. P 5: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 2 minutách (měřicí proceduru I)



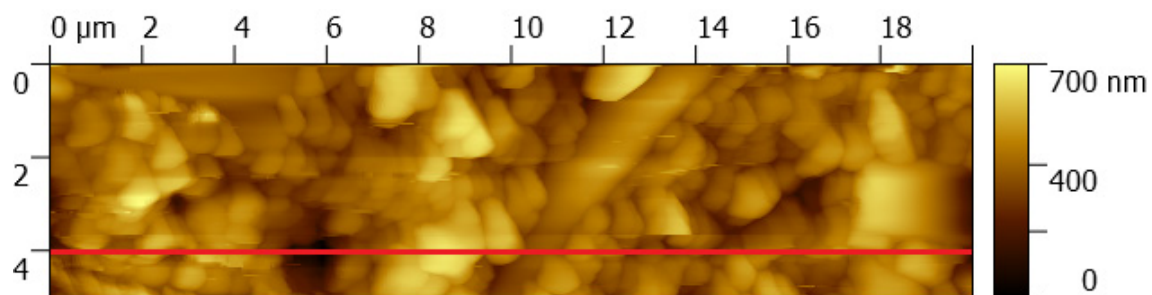
Obr. P 6: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 4 minutách (měřicí proceduru I)



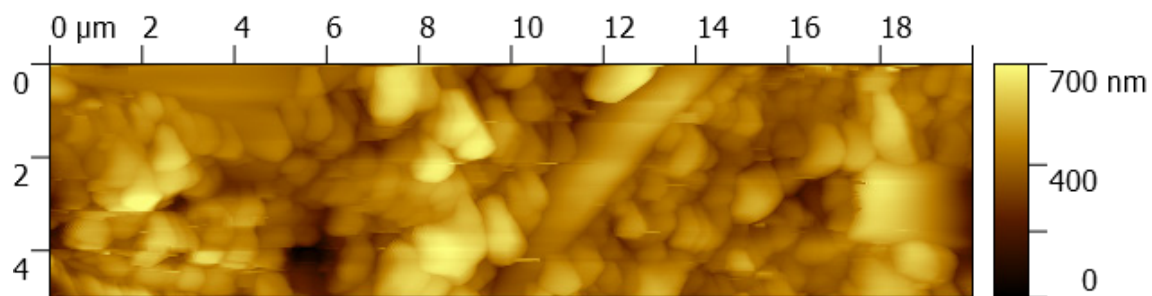
Obr. P 7: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 6 minutách (měřicí proceduru I)



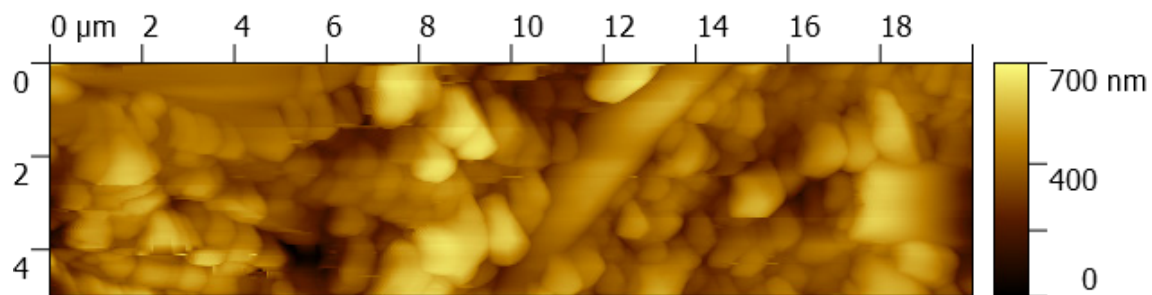
Obr. P 8: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení IV na vybíjení IV a následně změna na nabíjení V (měřicí proceduru I)



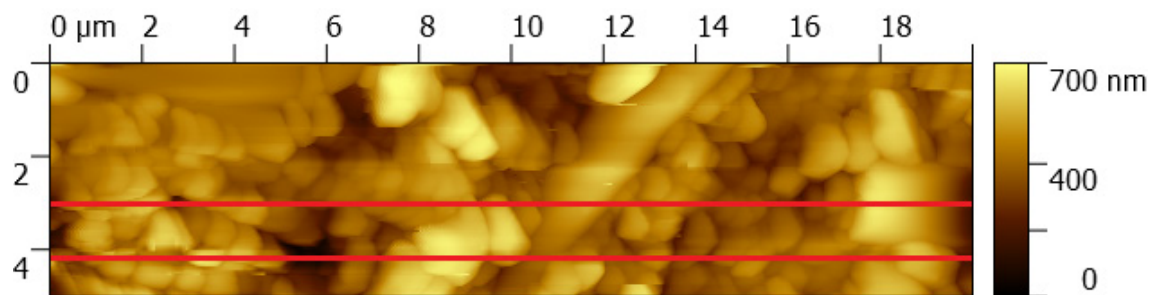
Obr. P 9: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 2 minutách (měřící proceduru I)



Obr. P 10: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 4 minutách (měřící proceduru I)

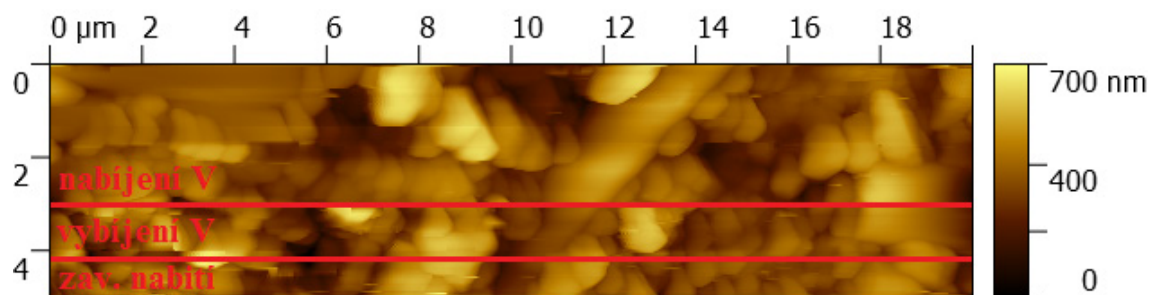


Obr. P 11: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 6 minutách (měřící proceduru I)

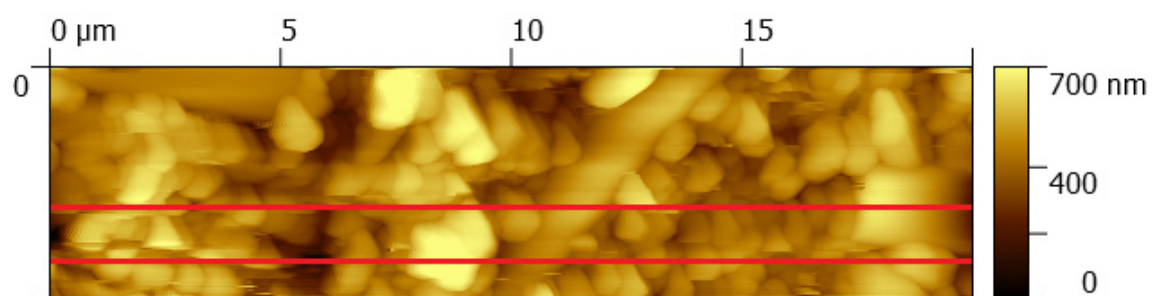


Obr. P 12: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 8 minutách (měřící proceduru I)

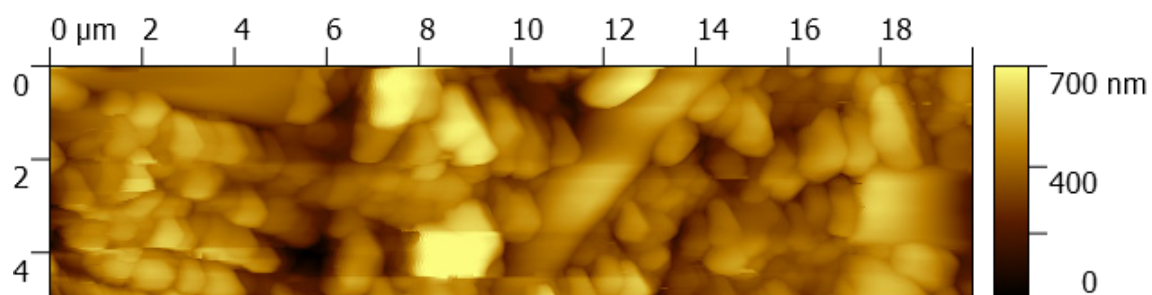




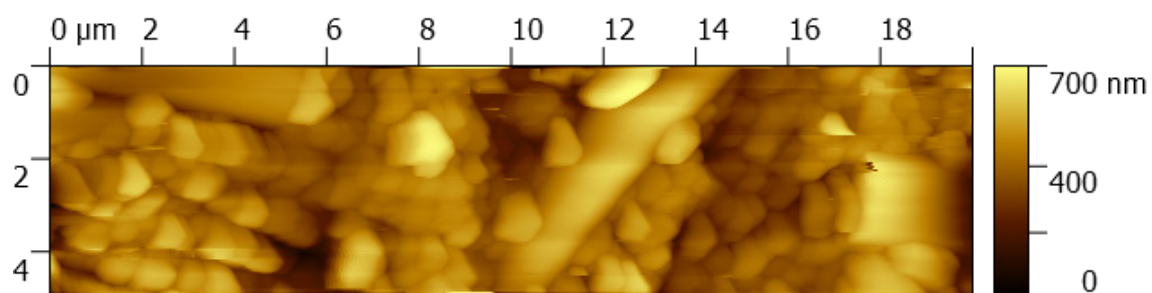
Obr. P 13: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení V na vybíjení V a následně změna na závěrečné nabíjení trvajícím 30 minut (měřicí proceduru I)



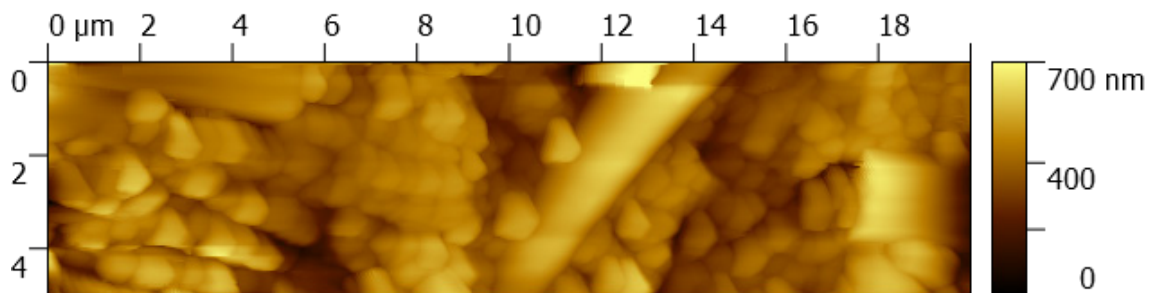
Obr. P 14: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 2 minutách (měřicí proceduru I)



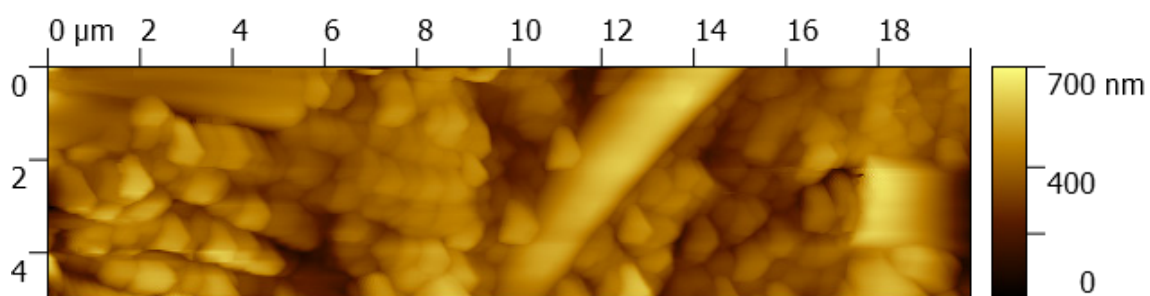
Obr. P 15: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 6 minutách (měřicí proceduru I)



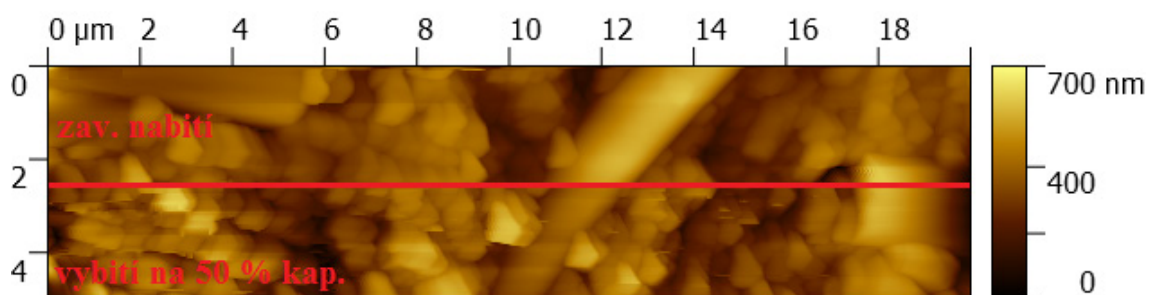
Obr. P 16: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 12 minutách (měřicí proceduru I)



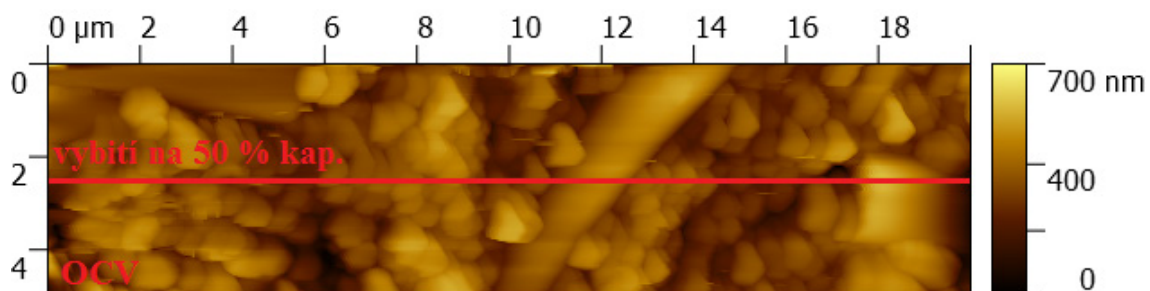
Obr. P 17: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 18 minutách (měřící proceduru I)



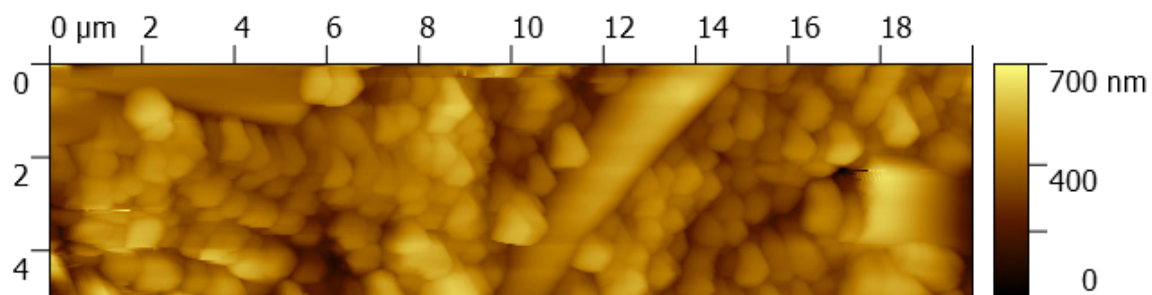
Obr. P 18: AFM snímek povrchu elektrody při závěrečném nabíjení po 24 minutách (měřící proceduru I)



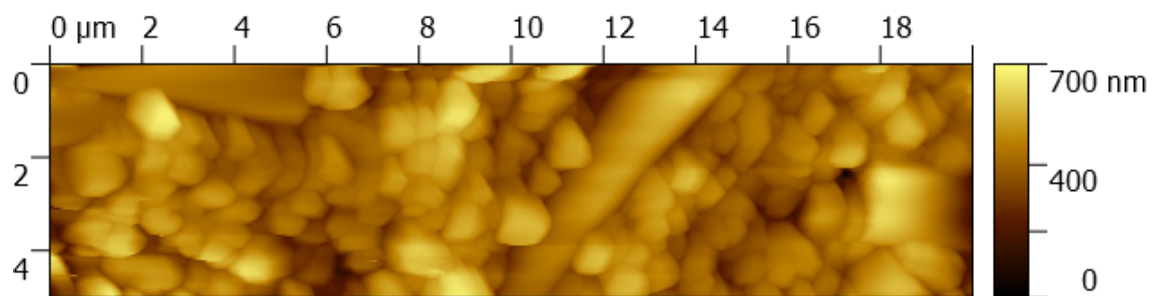
Obr. P 19: AFM snímek povrchu elektrody při změně ze závěrečného nabíjení na vybití na 50 % kapacity (měřící proceduru I)



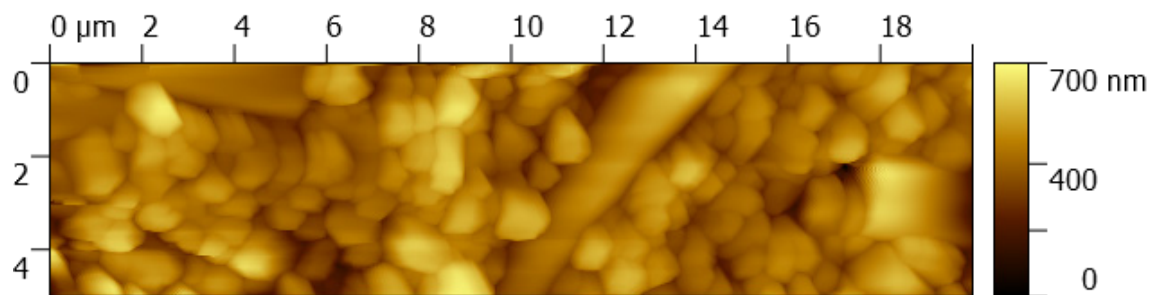
Obr. P 20: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybití na 50 % kapacity na OCV (měřící proceduru I)



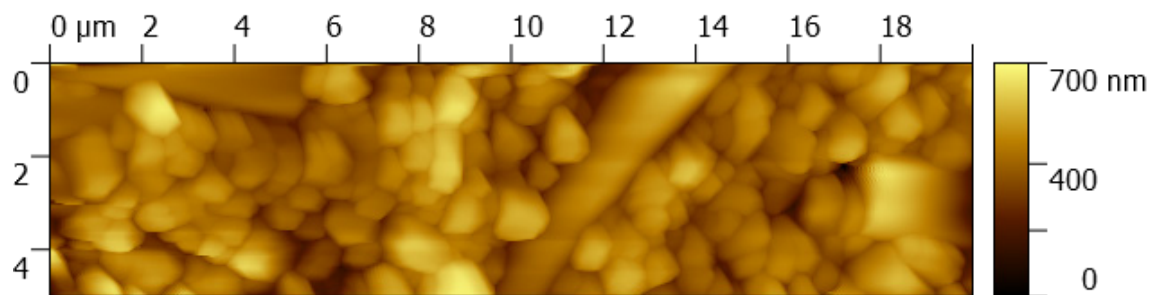
Obr. P 21: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 2 minutách (měřicí proceduru I)



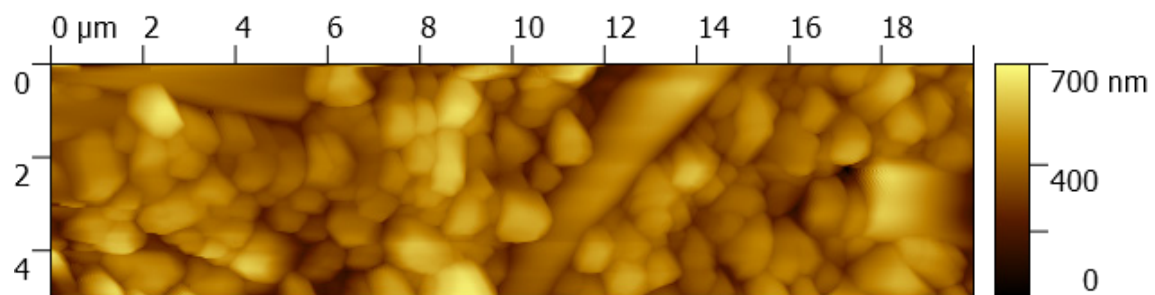
Obr. P 22: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 20 minutách (měřicí proceduru I)



Obr. P 23: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 40 minutách (měřicí proceduru I)



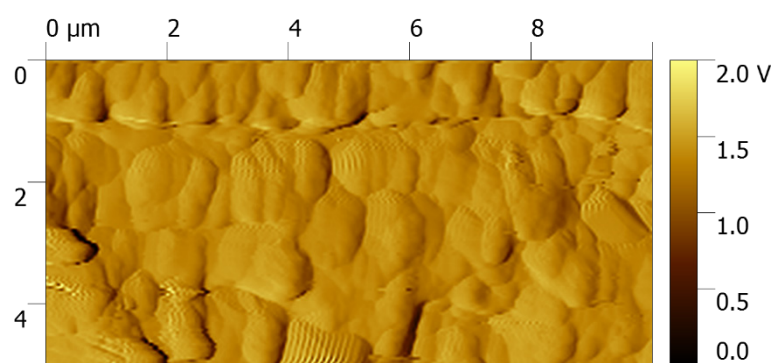
Obr. P 24: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 60 minutách (měřicí proceduru I)



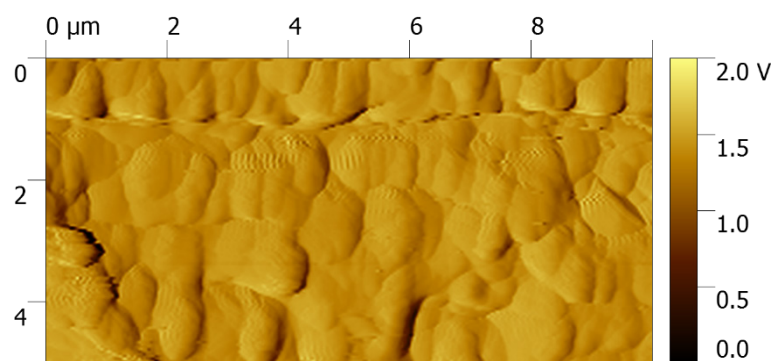
Obr. P 25: AFM snímek povrchu elektrody při OCV po 80 minutách (měřící procedura I)



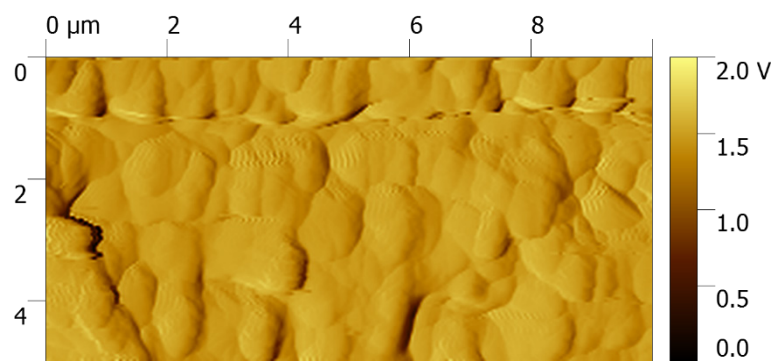
### A.3 Měřící procedura II



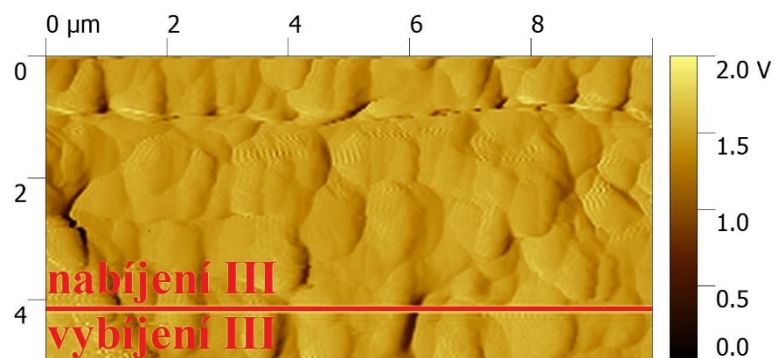
Obr. P 26: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 2 minutách



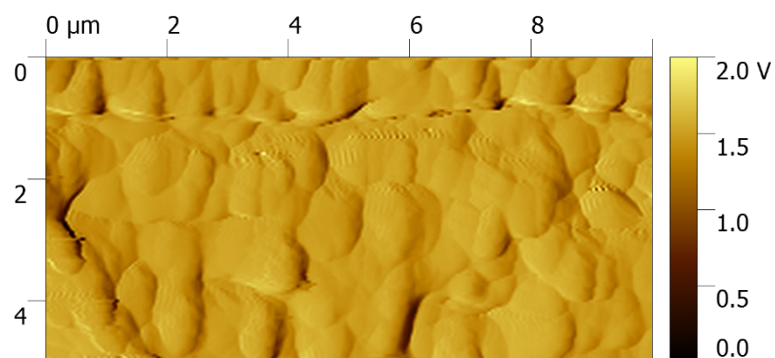
Obr. P 27: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 10 minutách



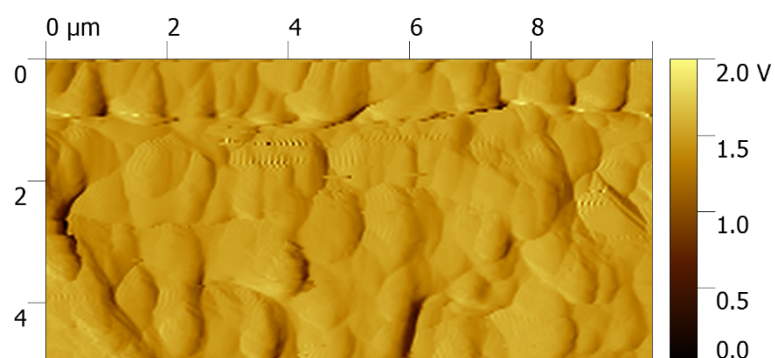
Obr. P 28: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení III po 22 minutách



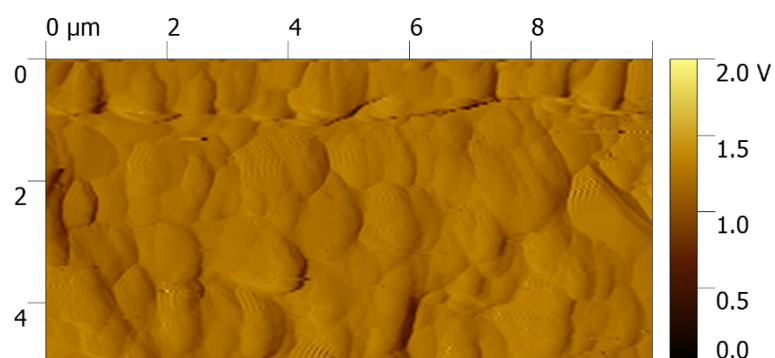
Obr. P 29: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení III na vybíjení III



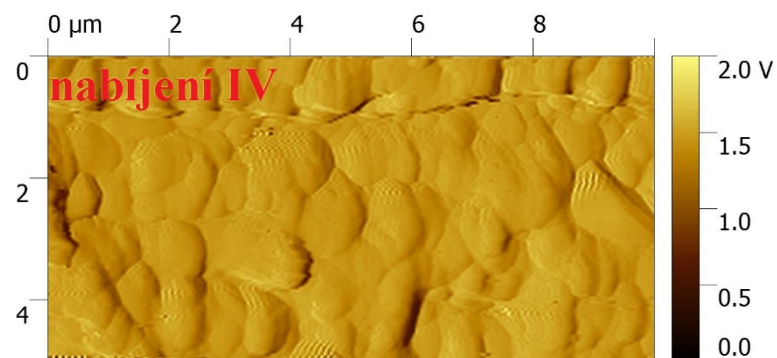
Obr. P 30: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení III po 2 minutách



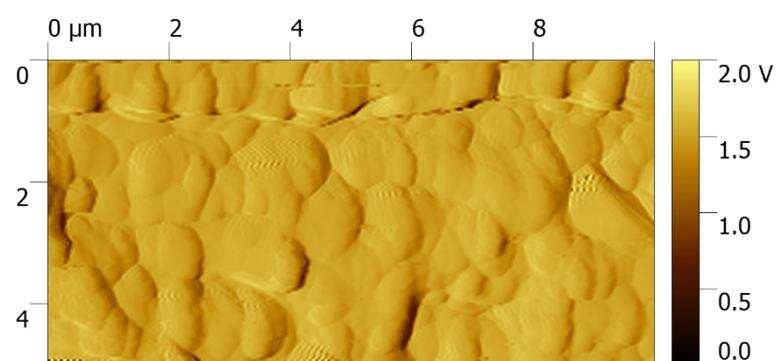
Obr. P 31: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení III po 6 minutách



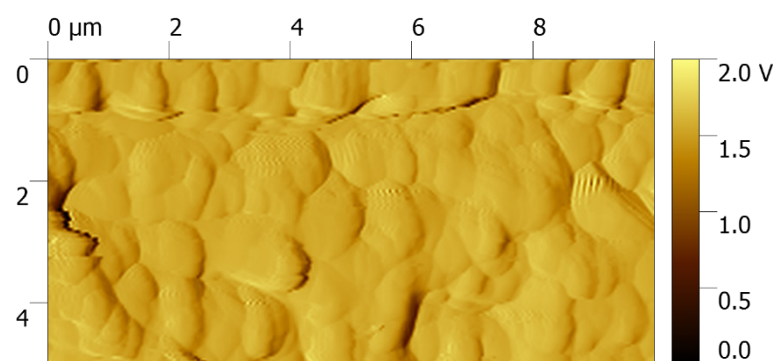
Obr. P 32: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení III po 15 minutách



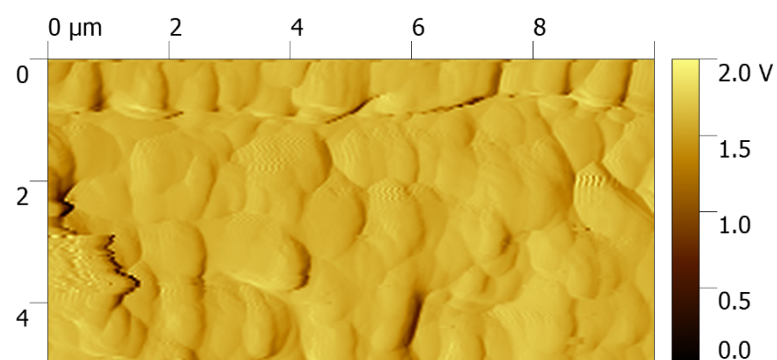
Obr. P 33: AFM snímek povrchu elektrody při začátku nabíjení IV



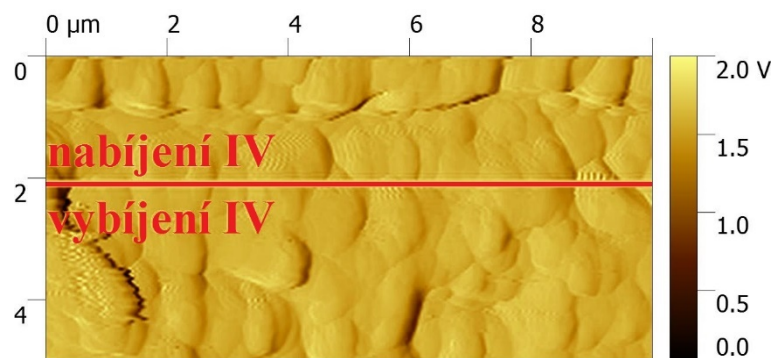
Obr. P 34: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 2 minutách



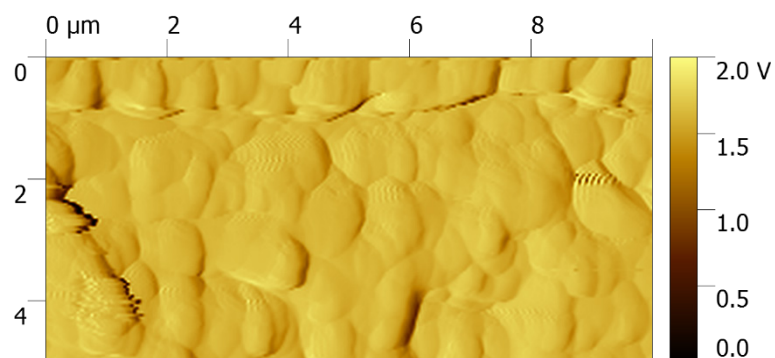
Obr. P 35: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 10 minutách



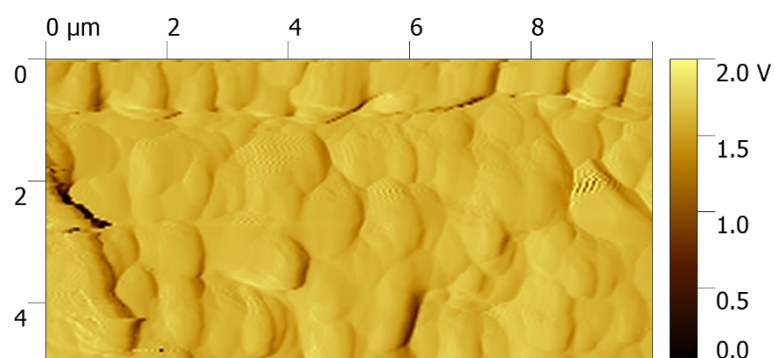
Obr. P 36: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení IV po 22 minutách



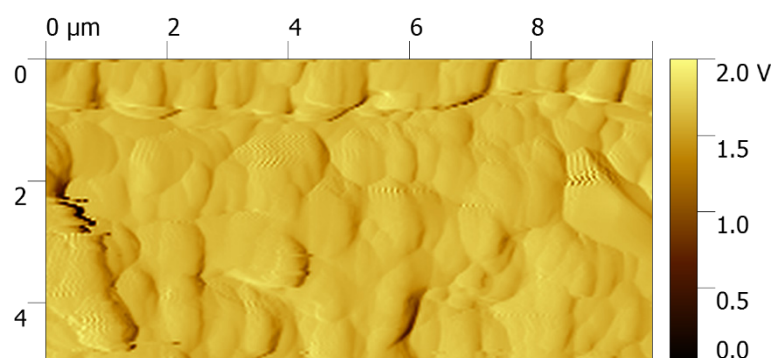
Obr. P 37: AFM snímek povrchu elektrody při změně z nabíjení IV na vybíjení IV



Obr. P 38: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení IV po 2 minutách

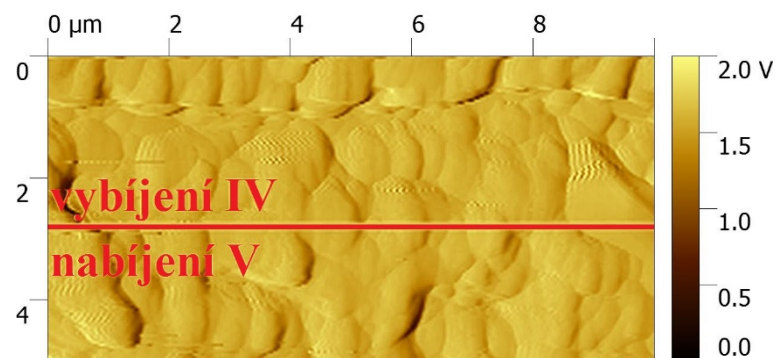


Obr. P 39: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení IV po 6 minutách

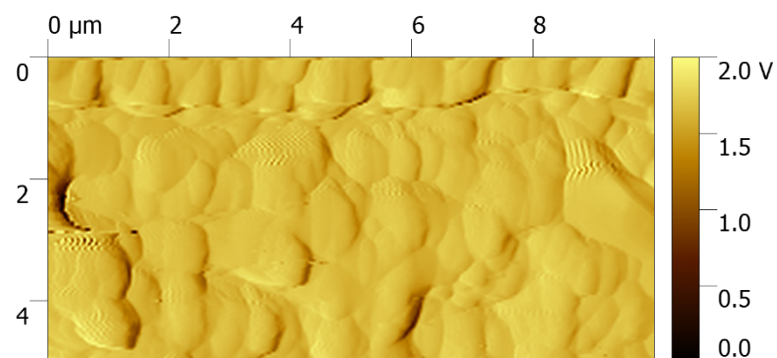


Obr. P 40: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení IV po 13 minutách

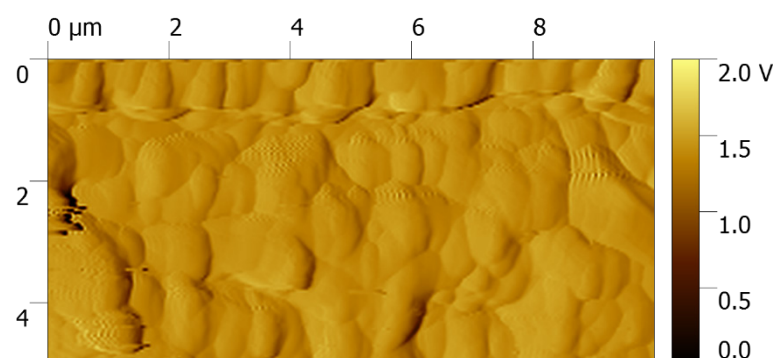




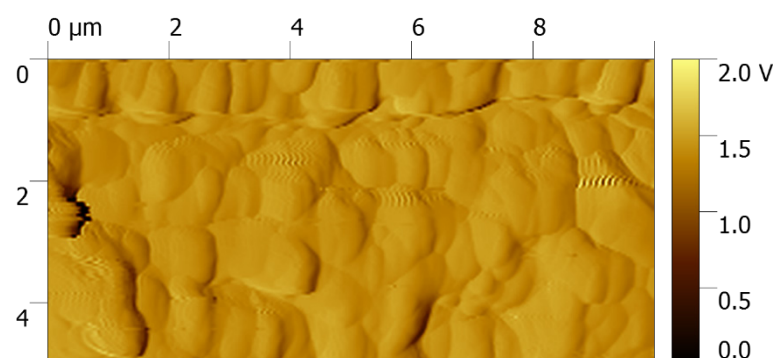
Obr. P 41: AFM snímek povrchu elektrody při změně z vybíjení IV na nabíjení V



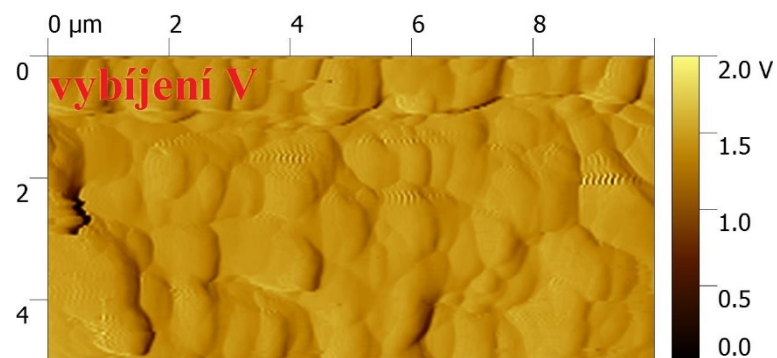
Obr. P 42: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 2 minutách



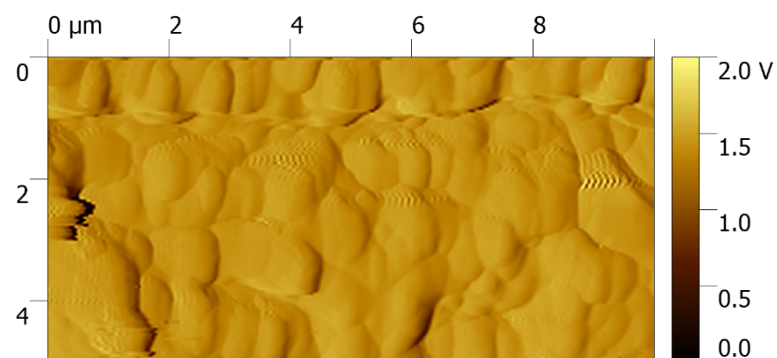
Obr. P 43: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 10 minutách



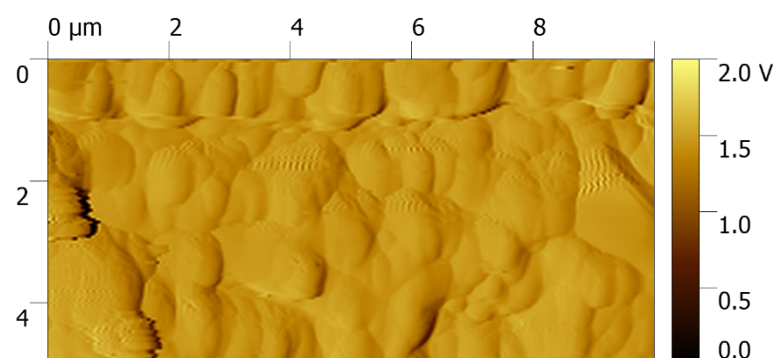
Obr. P 44: AFM snímek povrchu elektrody při nabíjení V po 24 minutách



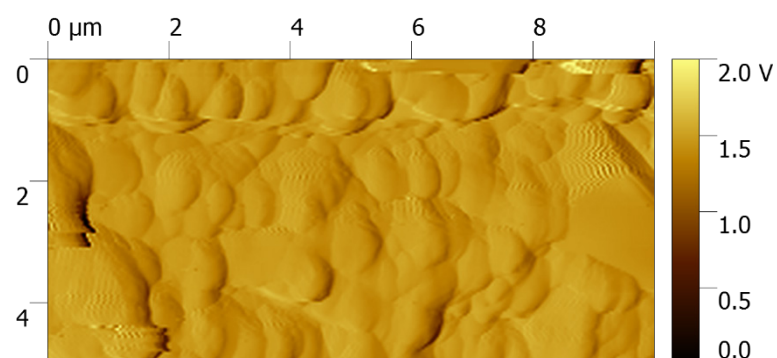
Obr. P 45: AFM snímek povrchu elektrody při začátku vybíjení V



Obr. P 46: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení V po 2 minutách



Obr. P 47: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení V po 6 minutách



Obr. P 48: AFM snímek povrchu elektrody při vybíjení V po 15 minutách