



# 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

## STUDIUM VLIVU ORGANICKÝCH ADITIV NA DEPOSICI ZINKU Z ALKALICKÉHO ELEKTROLYTU S VYUŽITÍM RENTGENOVÉ DIFRAKTOMETRIE

STUDY OF EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON THE ZINC DEPOSITION IN ALKALINE ELECTROLYTES  
USING X-RAY DIFRAKTOMETRY

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

#### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Smejkal

#### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

BRNO 2017

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce pojednává o účincích vybraných organických aditiv na vlastnosti zinkového depozitu ve vztahu k záporné elektrodě Ni – Zn akumulátoru. Všechna aditiva byla zkoumána s důrazem na studium potlačení růstu dendritických a mechových struktur při nízkých, středních a vysokých proudových hustotách. Aditiva byla vybrána s ohledem na jejich známé výhody pro Ni – Zn akumulátory a s ohledem na použití v galvanickém průmyslu. Přidané látky byly zkoumány pomocí difraktometru XRD Rigaku Miniflex 600 HR a elektronového mikroskopu Tescan Vega 3 XMU.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Ni – Zn, depozice, morfologie, XRD, Rigaku

## **ABSTRACT**

Bachelor thesis studies effect of the selected organic additives on zinc deposit properties in relation to negative electrode for Ni-Zn battery. All additives were examined with emphasis on the study of dendritic and mossy structure growth suppression at low, middle and high current densities. Additives have been selected in order to their already known benefits for Ni-Zn cell and in order to their using in galvanic production. Additives were examined by XRD diffractometer Rigaku Miniflex 600 HR and electron microscope Tescan Vega 3 XMU.

## **KEYWORDS**

Ni – Zn, deposition, morphology, XRD, Rigaku,

Smejkal, J. *Studium vlivu organických aditiv na deposici zinku z alkalického elektrolytu s využitím rentgenové difraktometrie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 58 s..  
Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Ladislav Chladil, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Studium vlivu organických aditiv na deposici zinku z alkalického elektrolytu s využitím rentgenové difraktometrie jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ladislavu Chladilovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a poskytnutí dalších cenných rad při zpracování mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat všem, zejména rodině, kteří mi pomáhali a poskytli cenné rady a informace.

# OBSAH

## Obsah

|  |           |
|--|-----------|
| Úvod   | 9         |
| <b>1 Elektrochemické procesy Ni-Zn sekundárních článků</b> | <b>11</b> |
| 1.1 Základní princip Ni-Zn akumulátoru .....               | 11        |
| 1.2 Zinková elektroda.....                                 | 12        |
| 1.2.1 Samovybíjení zinkové elektrody.....                  | 13        |
| 1.3 Tvarové změny zinkové elektrody .....                  | 14        |
| 1.4 Niklová elektroda.....                                 | 15        |
| 1.4.1 Elektrochemické procesy kladné elektrody .....       | 15        |
| 1.4.2 Vliv zinečnatých iontů na kladnou elektrodu .....    | 15        |
| 1.5 Dendritický růst.....                                  | 16        |
| 1.5.1 Procesy limitující životnost .....                   | 16        |
| 1.6 Aditiva potlačující dendritický růst.....              | 17        |
| 1.6.1 Zvolená aditiva.....                                 | 18        |
| <b>2 Použité měřicí metody</b>                             | <b>19</b> |
| 2.1 Skenovací elektronový mikroskop.....                   | 19        |
| 2.1.1 Rozlišovací schopnost .....                          | 20        |
| 2.1.2 Součásti elektronového mikroskopu .....              | 20        |
| 2.2 Rentgenová difrakční analýza.....                      | 21        |
| 2.2.1 Vznik rentgenového záření .....                      | 21        |
| 2.2.2 Generace rentgenového záření .....                   | 21        |
| 2.2.3 Interakce záření s látkou .....                      | 22        |
| 2.2.4 Součásti XRD.....                                    | 23        |
| 2.2.5 Rietveldova analýza .....                            | 23        |
| <b>3 Experimentální část</b>                               | <b>25</b> |
| 3.1 Příprava Zn depozitů .....                             | 26        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.1.1    | Příprava elektrod .....   | 27        |
| 3.1.2    | Příprava roztoku a aditiv .....   | 28        |
| 3.1.3    | Depozice zinku .....  | 28        |
| 3.1.4    | Tvorba depozitové struktury v tříelektrodovém zapojení při nízkých proudových hustotách .....     | 30        |
| 3.1.5    | Tvorba depozitové struktury v tříelektrodovém zapojení při středních proudových hustotách .....   | 31        |
| 3.1.6    | Tvorba depozitové struktury v tříelektrodovém zapojení při vysokých proudových hustotách .....    | 32        |
| 3.2      | Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě při nízkých proudových hustotách .....  | 33        |
| 3.2.1    | Měření difraktogramů deponovaných struktur .....  | 33        |
| 3.2.2    | Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě .....                                   | 36        |
| 3.3      | Studium vysoušeného zinku na záporné elektrodě při středních proudových hustotách .....           | 39        |
| 3.3.1    | Měření difraktogramů na XRD .....   | 39        |
| 3.3.2    | Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě .....                                   | 41        |
| 3.4      | Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě při vysokých proudových hustotách ..... | 44        |
| 3.4.1    | Měření difraktogramů na XRD .....   | 44        |
| 3.4.2    | Studium morfologie zinku na záporné elektrodě .....   | 46        |
| 3.5      | Velikost deponovaných částic .....  | 49        |
| <b>4</b> | <b>Závěr</b>  | <b>52</b> |
|          | <b>Literatura</b>   | <b>54</b> |
|          | <b>Seznam obrázků</b>   | <b>56</b> |

# ÚVOD

Skládování energie je v dnešní době velmi aktuálním tématem z důvodu stále zvyšujícího se procenta alternativních zdrojů v produkci elektrické energie, nutnosti hospodárně pokrývat rozdílnou denní a noční spotřebu elektrické energie a také rozdílnou spotřebu během celého roku. Ukládání energie pomocí sekundárních článků je využitelné všude tam, kde není přímé spojení mezi produkcí elektrické energie a její spotřebou. Všechny tyto faktory přispívají k vývoji různých typů akumulátorů. Největší využití mají v současnosti sekundární články, mezi jejichž výhody patří jednoduchá konstrukce a dlouhodobé uložení elektrické energie v rámci desítek let.

Elektrochemické zdroje proudu můžeme definovat jako zařízení, ve kterém nastává přímá přeměna chemické energie na energii elektrickou. Látky, které vstupují do chemické reakce, mají rozdílný obsah vnitřní energie než reakční produkty. U vybíjení elektrochemických zdrojů proudu probíhá chemická reakce tak, že látky, které vstoupí do reakce, obsahují větší vnitřní energii než reakční produkty. Proto je většina této energie dodána do okolí ve formě elektrické energie, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti [1].

Elektrochemické akumulátory jsou chemické zdroje elektrické energie a jejich elementárním dílem je galvanický článek. Základními částmi akumulátoru jsou dvě prostorově oddělené elektrody a elektrolyt. Elektrolyt zprostředkovává přenos elektronů mezi elektrodami. Tyto akumulátory jsou schopny při nabíjení přijímat elektrickou energii z jiného zdroje elektrické energie a akumulovat ji v elektrodách. Energie je v akumulátorech uložena v chemické formě. Když se akumulátor vybíjí, předává elektrickou energii do spotřebiče. Při vybíjení se mění chemické složení aktivních složek elektrod. Chemická energie, která je v akumulátorech uložena, se přemění na elektrickou energii.

Nikl-zinková baterie je kombinací niklové elektrody, která je použita v jiných bateriích, jako je nikl-kadmiová baterie, a elektrody zinkové, která je využívána např. u stříbro-zinkové baterie. Ni-Zn články jsou kvůli jejich dobrým vlastnostem perspektivní pro využití např. pro elektrokola, automobilový průmysl nebo pro přenosná zařízení, která jsou standardem ve vyspělých zemích. Velkou výhodou nikl-zinkové baterie je vysoké napětí až 1,73 V, což je o 0,4 V více než u nikl-kadmiových článků, a vyšší hustota naakumulované energie až 80 Wh/kg. V současnosti je kladen také velký důraz na ekologii a dopad použitých materiálů na životní prostředí. Ni-Zn baterie mají v tomto směru další výhodu oproti standardně využívaným nikl-kadmiovým nebo Li-ion akumulátorům. Všechny součásti Ni-Zn akumulátoru jsou snadno a s vysokou účinností recyklovatelné. Ni-Zn akumulátory však nejsou využívány v takové míře jako



Ni-Cd baterie. Tento problém je způsoben nestabilními vlastnostmi měnicími se po celou dobu jejich životnosti. Největším problémem je dendritický růst (tvorba krystalů na Zn diodě při oxidaci, růst těchto krystalů vede ke snižování kapacity nebo může vést až k úplnému zničení baterie), který snižuje životnost Ni-Zn akumulátorů. Tento jev je řešen několika způsoby, avšak žádný nepřinesl uspokojující řešení, jelikož současně s odstraněním dendritického růstu byly odstraněny i přední výhody Ni-Zn akumulátoru [2].

# 1 ELEKTROCHEMICKÉ PROCESY NI-ZN SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ

## 1.1 Základní princip Ni-Zn akumulátoru

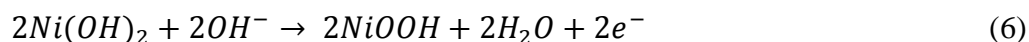
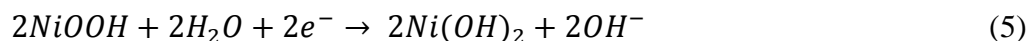
Nikl-zinkový článek je složen z kladné a záporné elektrody. Kladná elektroda je tvořena hydroxidem nikelnatým  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a záporná elektroda je tvořena kovovým zinkem, nebo některými jeho sloučeninami např.  $\text{BaZnO}_2$ . U Ni-Zn článku je důležité zamezit styku kladné a záporné elektrody. Elektrody jsou ponořeny v elektrolytu z roztoku  $\text{KOH}$ , nebo  $\text{NaOH}$  [3]. Elektrochemie zinku v alkalickém roztoku je velmi složitá, proto jsou uvedené rovnice pouze pro ilustrativní znázornění činnosti, která se na jednotlivých elektrodách odehrává. Při činnosti akumulátoru se na každé z elektrod děje rozdílná chemická reakce, která je popsána v následujících rovnicích:



Tyto dvě rovnice (1 a 2) představují elektrochemické reakce při nabíjení a vybíjení na záporné elektrodě. Při vybíjení se začne slučovat Zn se dvěma hydroxidovými anionty  $\text{OH}^-$  za vytvoření hydroxidu zinečnatého  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Tento hydroxid se následnou reakcí s dvěma ionty  $\text{OH}^-$  přemění na lehce rozpustný  $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$ . Tato sloučenina se vylučuje do elektrolytu až do jeho plného nasycení, nebo se následně začne srážet na oxid zinečnatý  $\text{ZnO}$  [4].

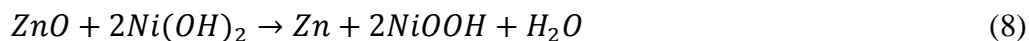
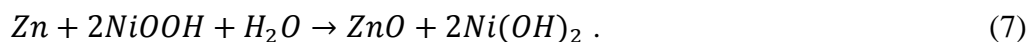


V rovnici (3 a 4) je popsána elektrochemická reakce probíhající při nabíjení a vybíjení záporné elektrody. Pokud je elektrolyt již nasycen, začne z  $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$  vznikat oxid zinečnatý  $\text{ZnO}$  společně s dvěma ionty  $\text{OH}^-$  a jednou molekulou vody.



V rovnici (5 a 6) je uvedena reakce při vybíjení a nabíjení kladné niklové elektrody. Při vybíjení akumulátoru se  $\text{NiOOH}$  přeměňuje na hydroxid nikelnatý  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  za vzniku hydroxidového iontu  $\text{OH}^-$ .

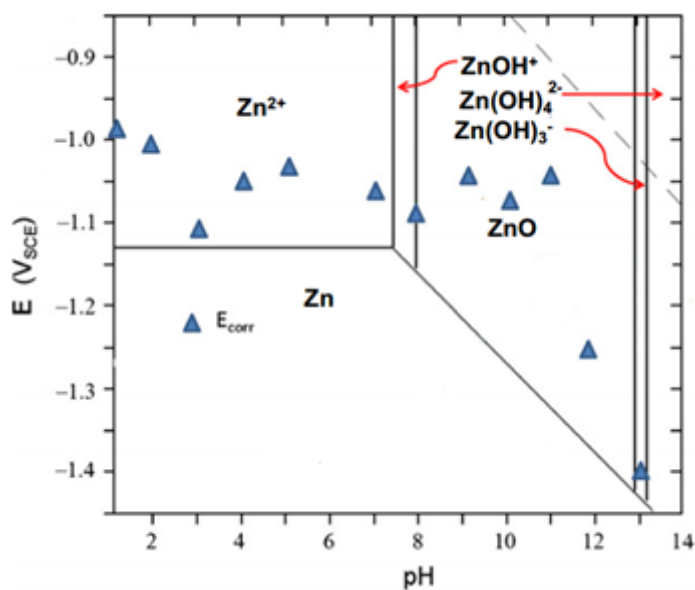
Rovnice (7 a 8) popisují celkové elektrochemické chování článku při vybíjení a nabíjení Zn elektrody.



Z výše uvedených rovnic je patrné, že se každé z reakcí účastní jak ionty, tak elektrony, což nese požadavek na dobrou porozitu elektrod, která by zajistila dobré difúzní vlastnosti iontů z elektrolytu a také dobrý elektronický kontakt, který zajistí zpětné odvedení elektronu na nebo z místa reakce přes proudový konektor do vnějšího elektrického obvodu, který je článkem napájen.

## 1.2 Zinková elektroda

Zinkové elektrody se připravují různými metodami. Pro přípravu se používá buď lisování prášků, nebo galvanizace. Zinkové elektrody mohou být připraveny v nabitém, nebo vybitém stavu. Jejich stav záleží na tom, zda je výchozí materiál kovový zinek (nabitý stav elektrody) nebo oxid zinečnatý (vybitý stav elektrody). Elektrody v nabitém stavu se převážně používají v primárních bateriích, v sekundárních bateriích se elektrody nejčastěji vyrábějí ve vybitém stavu. Jejich chování v širokém spektru pH je u elektrochemických dějů velmi složité popsat z důvodu vysokého počtu zinkových sloučenin [4]. Chování zinku je graficky vyjádřeno tzv. Pourbaixovým diagramem. V diagramu je uvedeno chování zinku v závislosti na různém pH a rozdílných elektrických potenciálech.



Obr. 1. 1 Pourbaixův diagram pro oblast s nízkou koncentrací částic zinku. Upraveno dle [5].

Na elektrochemických reakcích zinku se nejčastěji podílí oxidy, hydroxidy a jejich produkty vzniklé při interakci s alkalickým elektrolytem. Při těchto jevech se projevuje největší problém související se zinkovou elektrodou tím, že se začne projevovat přerozdělení zinku na elektrodě. V důsledku tohoto jevu dojde k opětovnému přechodu mezi pevným skupenstvím a rozpouštěnými formami  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . Během vybíjení se zinek oxiduje a rozpouští v elektrolytu ve formě zinečnatých aniontů (např.  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ ). V průběhu nabíjení se ionty zinku v elektrolytu vrátí zpět na elektrodu. Zinek se ovšem nemusí vracet na stejné místo, odkud byl při reakci vyjmut, a proto se elektroda tvarově mění. Toto přerozdělení zinku se projevuje tvarovou změnou. Zinek má vyšší tendenci ukládat se ve spodní třetině elektrody z důvodu vyšší koncentrace  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  u dna elektrolytu, kde je vyšší hustota a také působením gravitačního pole [2].

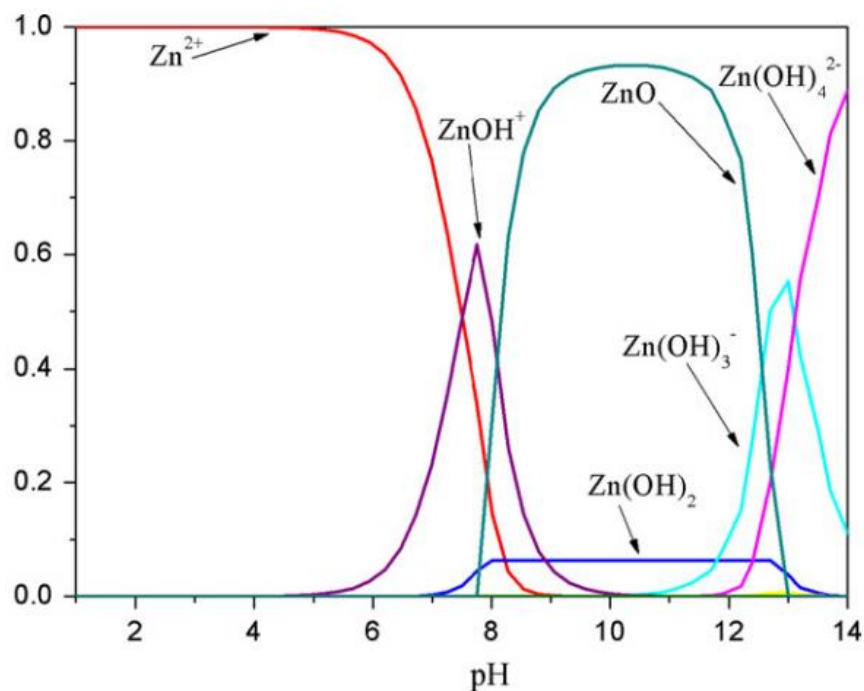
### 1.2.1 Samovybíjení zinkové elektrody

Tabulkové hodnoty elektrodového potenciálu zinku jsou  $-0,76$  V oproti standardní vodíkové elektrodě (anglická zkratka SHE). SHE tvoří základ termodynamické stupnice oxidačně-redukčních potenciálů. Tato elektroda je určena jako standard k určování elektrodového potenciálu a je uváděna při teplotě  $25^\circ\text{C}$  za normálního tlaku. Reversibilní potenciál zinkové elektrody je mnohem nižší, než je tomu u standardní vodíkové elektrody. Z toho důvodu je zinková elektroda více nestabilní a dochází na ní k reakci přeměny kovového zinku na oxid zinečnatý za vývinu vodíku.



Rovnice 9 popisuje přechod z nabitého stavu do stavu vybitého, tedy přeměnu kovového zinku na nabitě elektrodě na oxid zinečnatý a vodík.

Vytváření vrstev na kovech, mezi které patří i zinek, je závislé na hodnotě pH. U vybíjení zinkové elektrody se převážně vysráží vrstva  $\text{ZnO/Zn(OH)}_2$  [6]. Alkalita (pH) elektrolytu určuje stabilitu vysrážené vnější vrstvy. Tato vrstva by měla umožňovat dobrý transport iontů a dobré difúzní vlastnosti. K pasivaci zinku začne docházet, když se záporná elektroda začne vybíjet potenciálem přesahující  $0,4$  V (přechod  $\text{Zn/Zn(OH)}_4^{2-}$ ), kdy se na povrchu zinku vytvoří kompaktní souvislá vrstva oxidu zinečnatého, která zamezí dalším reakcím [7].



Obr. 1. 2 Diagram znázorňující zinkové fáze v pH 0-14. Převzato z [5].

### 1.3 Tvarové změny zinkové elektrody

Jedním z největších a nejvíce diskutovaných problémů u nikel-zinkového akumulátoru jsou tvarové změny záporné zinkové elektrody. Změna tvaru na zinkové elektrodě se objevuje při nabíjení a vybíjení. Změny tvaru mají za následek zhušťování aktivní hmoty na ploše elektrody. Toto zhušťování způsobuje snižování cyklování a rozdílné proudové zatížení v různých částech záporné elektrody. Problém tvarových změn byl popsán ve velkém množství odborných článků a je vyjádřen v několika tvarových modelech.

Jedním z tvarových modelů je model koncentrační buňky popisující posun aktivní hmoty z bočních stran a ze strany horní do středu zinkové elektrody. Model je navržen podle proudového zatížení, které je v každé části elektrody odlišné. U hran elektrody je toto proudové zatížení vyšší, a proto při vybíjení dochází na hranách elektrody k nasycení elektrolytu zinečnanem. Tímto jevem se určuje směr pohybu iontů do středu elektrody. Model koncentrační buňky byl popsán J. McBreen [8].

## 1.4 Niklová elektroda

Kladná elektroda vytvořená z hydroxidu nikelnatého  $\text{Ni(OH)}_2$  je po dlouhou dobu hojně využívána v oblasti baterií, respektive sekundárních článků. Zde se objevuje ve spojení s kadmiovou, metalhydridovou nebo železnou zápornou elektrodou a tyto články jsou stále hojně komerčně využívány. Protože byly, a stále jsou, používány pro komerční účely, je chování elektrody z hydroxidu nikelnatého popsáno velkým množstvím odborných článků. Při použití kladné elektrody z hydroxidu nikelnatého se zápornou zinkovou elektrodou vyvstávají nové otázky ohledně vzájemných vlivů. Jedná se především o rozdílné složení elektrolytu v těchto člancích, vliv rozličných aditiv na zápornou elektrodu, vliv zinkových rozpustných fází  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  na vlastnosti kladné hmoty  $\text{Ni(OH)}_2$  nebo cyklování v průběhu života akumulátoru, které se s časem mění, a možný negativní vliv na kapacitu akumulátoru [2].

### 1.4.1 Elektrochemické procesy kladné elektrody

Hlavní reakcí, která probíhá při cyklování na kladné elektrodě, je možné popsat těmito rovnicemi:



U vybíjení (rovnice 10) se redukuje  $\text{NiOOH}$  na hydroxid nikelnatý  $\text{Ni(OH)}_2$  při vzniku  $\text{OH}^-$ . Hydroxidový iont prostupuje skrz separátor a oxiduje zápornou elektrodu. Procesy na kladné elektrodě jsou mnohem složitější, než je uvedeno v rovnicích 10 a 11, protože se při cyklování na elektrodě projevují další strukturální modifikace materiálu elektrody [4].

### 1.4.2 Vliv zinečnatých iontů na kladnou elektrodu

Vliv zinečnatých iontů na kladnou niklovou elektrodu může být jak pozitivní tak negativní. Pokud se niklová elektroda cíleně dotuje zinkem, tak tento stav má na kladnou elektrodu pozitivní vliv. Pokud jsou zinečnaté ionty součástí elektrolytu, je jejich hlavní vliv na kladnou niklovou elektrodu negativní. Zvláštním jevem, který byl pozorován u nabíjecích grafů  $\text{Ni-Zn}$  baterií s obsahem zinečnanů v elektrolytu, je ucpání pórů niklové elektrody zinečnatany. Tento jev zapříčiňuje zásadní snížení počáteční kapacity u nabíjecího procesu a snížení životnosti akumulátorů [9].

## 1.5 Dendritický růst

Při katodické polarizaci záporné elektrody (při nabíjení alkalické Ni-Zn baterie) se začne aktivní hmota (ve vybitém stavu tvořená krystaly ZnO) měnit na kovový zinek. Při tomto procesu dochází k depozici zinečnanů rozpuštěných v elektrolytu na proudový kolektor záporné elektrody. Reaktanty jsou obsaženy jak v roztoku jako  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  tak na elektrodě ve formě ZnO. Dendritický růst je zásadní problém, který snižuje životnost Ni-Zn akumulátorů, a projevuje se zejména při vysokých proudových hustotách u difúzně řízené reakce. Celková morfologie depozitu je značně závislá na proudových hustotách, při kterých dochází k dendritickému růstu [4].

Při proudových hustotách menších než  $15 \text{ mA/cm}^2$  se začne tvořit depozit s mechovou strukturou. Depozice u této struktury je udávána rychlostí reakce přenosu náboje. Mechová struktura je složena z cylindrických částí [10].

Při proudových hustotách mezi  $15$  a  $30 \text{ mA/cm}^2$  se začne tvořit vrstvená struktura. Vytvoření depozitové struktury je řízeno jak difúzí, tak aktivačním procesem.

Při proudové struktuře přesahující  $30 \text{ mA/cm}^2$  se začne tvořit depozit kolmý na elektrodu a začnou se vytvářet dendrity. Na vrcholu dendritů se začne tvořit sférická difúzní vrstva.

Je patrné, že potlačení dendritického růstu je možné za přítomnosti vlivů podporujících transport iontů zinku jako např. zvýšená koncentrace iontů zinku v elektrolytu a nízká viskozita v elektrolytu. Dalším způsobem, jak potlačit růst dendritických vrstev, je přidání aditiv. U některých aditiv byl popsán jejich pozitivní vliv na potlačení dendritického růstu [11].

Pro zvládnutí potlačení tvorby dendritů je důležité hledat další vhodná aditiva, která by mohla ovlivnit tvorbu dendritů. Tato práce bude zaměřena na identifikaci dalších vhodných aditiv, která by mohla pozitivně ovlivnit životnost Ni-Zn akumulátorů.

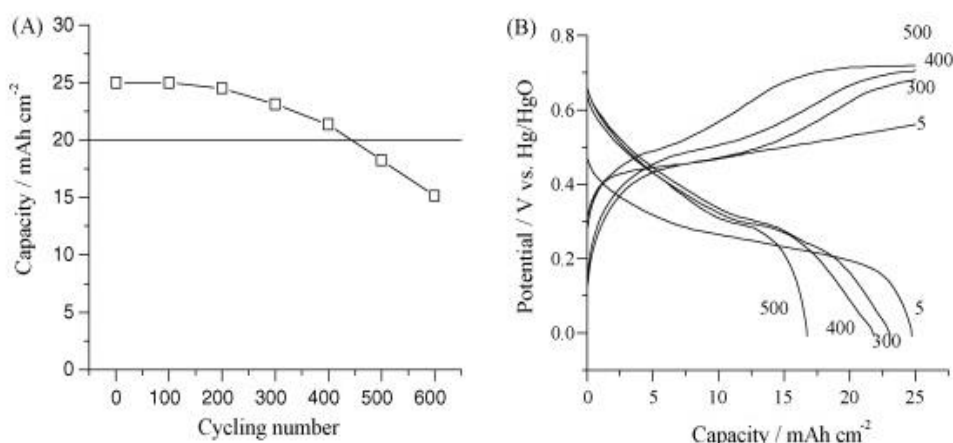
V experimentální části této práce bude popsán vliv jednotlivých organických aditiv na vlastnosti Zn depozitu vytvořeného na elektrodě. Vlastnosti jednotlivých deponovaných struktur budou posuzovány z fotek na skenovacím elektronovém mikroskopu SEM a dále bude zkoumána krystalografická struktura jednotlivých depozitů pomocí měření na rentgenovém difraktometru XRD.

### 1.5.1 Procesy limitující životnost

Životnost Ni-Zn akumulátorů je limitována několika procesy. Limitujícím procesem je redistribuce aktivní hmoty, při které dochází ke ztrátě porozity nebo k výskytu dendritického růstu. Hlavními limitujícími procesy jsou spojeny

s rozpustností produktu oxidace záporné elektrody, tedy oxidu zinečnatého v elektrolytu. Dále je závislá na způsobu použití akumulátoru, na okolním prostředí a na režimu vybíjení a nabíjení (cyklování) po celou dobu životnosti baterie.

Teplota má silný dopad na životnost a kapacitu baterie. Obecně platí, že Ni-Zn baterie dosahují nejlepších vlastností při teplotách od 10 °C do 30 °C. Pokud se teplota pohybuje mimo tento rozsah, mohou se projevit negativní vlastnosti baterií. Pokud návrh aplikace umožní udržovat akumulátor v ideálních teplotních podmínkách, baterie dosáhne dlouhé životnosti. Spousta aplikací však tyto podmínky pro akumulátory neposkytuje.



Obr. 1. 3 Vliv teploty na kapacitu baterie při vybíjení na různé hodnoty. Převzato z [12].

Na grafu je patrný vliv teploty na kapacitu baterie při míře vybíjení na rozdílné hodnoty. Při nižších teplotách je závislost kapacity na teplotě lineární. Při vyšší teplotě pohybující se okolo 30 °C začíná být průběh nelineární z důvodu zvyšující se vodivosti elektrolytu. Pokus byl proveden v elektrolytu s 8 mol KOH + 20 g/l LiOH.

## 1.6 Aditiva potlačující dendritický růst

Mezi významná aditiva, která ovlivňují tvar a velikost depozitu, patří kovy, organické sloučeniny, anorganické sloučeniny a surfaktanty. Mezi kovy patří např. cín nebo olovo [13] a surfaktanty zastupují CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide), SDS (sodium dodecyl sulphate) a Triton X-100 [11].

Povrchově aktivní látky (surfaktanty) se používají jako aditivum s cílem potlačení dendritického růstu. Při jejich použití se předpokládá, že budou na stejné úrovni s částicemi iontů zinku a budou mít zásadní vliv na jejich přemísťování. Z toho důvodu se začne zpomalovat depozice zinku. Dopad na rychlost přenosu elektronů zahrnuje blokování aktivních míst pomocí surfaktantů a elektrostatické interakce mezi elektroaktivními částicemi iontů zinku a absorbovanými povrchově aktivními



látkami [13]. Molekula surfaktantu má hydrofilní a hydrofobní část. Hydrofobní část se natáhne směrem k pevnému povrchu. Adsorbce na pevný povrch vytváří bariéru pro přístup iontů k povrchu elektrody.

### **1.6.1 Zvolená aditiva**

Aditiva byla vybrána na základě disertační práce [7]. Zvolena byla jak anionaktivní, tak kationaktivní aditiva z důvodu pokrytí co nejširšího spektra aditiv. Bakalářská práce bude zaměřena na přesnější charakterizaci vrstev vybraných aditiv pomocí XRD.

- **Lugalvan G35**

Vodný roztok polyethyleniminu s nízkou molární hmotností. Je využíván jako leštidlo zinkových lázní v galvanickém průmyslu. Je dodáván jako 50% roztok firmou BASF [14]. Do námi vytvořeného roztoku bylo dodáno 20 mg Lugalvanu G35.

- **CTAB**

Cetyltrimethylammonium bromid je široce užívaný při syntéze zlatých nanočástic (např. kuličky, tyčinky). Je dodáván firmou Sigma-Aldrich [15].

- **TWEEN 20**

Neinogenní detergent široce používaný v kosmetickém průmyslu. TWEEN 20 je dodáván firmou Sigma-Aldrich [16]. Do námi vytvořeného roztoku bylo dodáno 25 mg TWEEN 20.

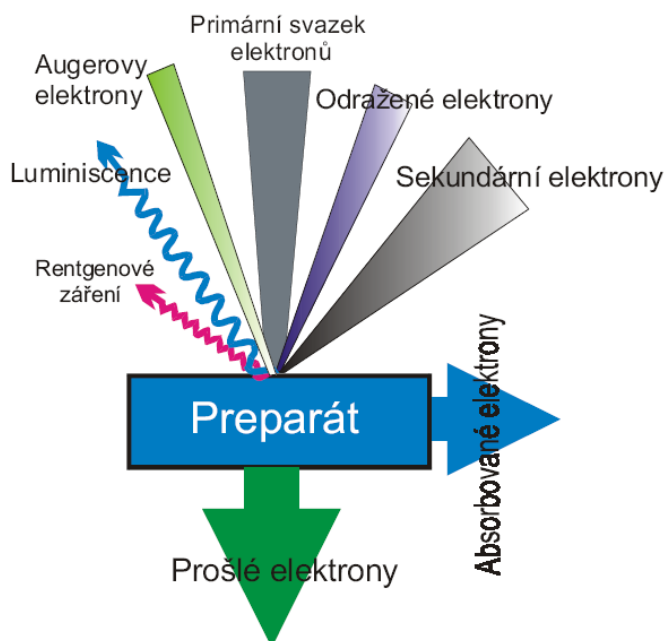
- **Slovasol 2520/2**

Alkylpolyglykoether je využíván jako korozní inhibitor a v kosmetickém průmyslu [17]. Do námi vytvořeného roztoku bylo dodáno 40 mg Slovasol 2520/2.

## 2 POUŽITÉ MĚŘÍCÍ METODY

### 2.1 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronové mikroskopy (angl. zkratka SEM) jsou nejčastěji využívány k zobrazování elektromagnetického vlnění ve viditelné oblasti světelného spektra. Rozlišovací schopnost je limitována difrakčním limitem. Difrakční limit se udává jako polovina vlnové délky použitého světla. Elektronové mikroskopy jsou využívány pro zobrazování námi zvolených materiálů elektrony. Fungování elektronu bylo popsáno již na konci 19. století, avšak cestu k využití u elektronových mikroskopů si tento objev našel až o padesát let později. V roce 1925 objevil Luis de Broglie vlnový charakter rychle letících částic. Světlo bylo do té doby užíváno u mikroskopů, ale tento objev velmi rychle nahradil „klasické“ mikroskopy s nízkou rozlišovací schopností a malým přiblížením za mikroskopy elektronové s výrazně lepšími zobrazovacími schopnostmi. V roce 1932 byl v Berlíně představen první transmisní elektronový mikroskop a následně na to v roce 1938 byl popsán první skenovací elektronový mikroskop [18].



Obr. 2. 1 Interakce elektronů s měřeným preparátem. Převzato z [18].

### 2.1.1 Rozlišovací schopnost

Rozlišovací schopnost je vzdálenost dvou bodů, které leží vedle sebe a je stále možné je rozlišit jako dva oddělené body. Pro člověka je rozlišovací schopnost dvou bodů ve vzdálenosti 25cm od oka udávána 0,2 mm. U běžných laboratorních elektronových mikroskopů je rozlišovací schopnost udávána v řádech desítek nanometrů. U elektronových mikroskopů, které mají tzv. autoemisní katody, je rozlišovací schopnost ještě lepší. U mikroskopů s autoemisní katodou se elektrony získávají tzv. studenou emisí při vyšších proudech elektronů. S vyšším množstvím elektronů roste expozice, a tím pádem je zobrazení lepší [18].

Skenovací elektronový mikroskop je primárně určený ke zkoumání povrchů různých vzorků. Na vzorcích můžeme dosáhnout velké hloubky ostrosti. U SEM je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárních elektronů, jež jsou snímány s velkou citlivostí. Dopad elektronů je udáván v jednotkách  $10^6$ - $10^9$  elektronů za sekundu. U velkých zvětšení v řádu nanometrů je pracováno s malou pracovní vzdáleností. Pozorovaný materiál je umístěn co nejbližší elektromagnetickým čočkám.

### 2.1.2 Součásti elektronového mikroskopu

Na námi používaném elektronovém mikroskopu VEGA 3 XMU od firmy Tescan je používáno jako termoemisní zdroj wolframové vlákno. Vlivem působení elektrického proudu na wolframové vlákno dochází k jeho zahřátí až na teplotu 2800 °C a k postupnému uvolňování elektronů. Výstupní energie wolframu je 4,52 V a úniková rychlost elektronů je  $1,26 \times 10^6$  m.s<sup>-1</sup>.

Pro provoz elektronového mikroskopu jsou velmi důležité elektromagnetické čočky používané pro zmenšení průměru svazku elektronů, které jsou vyráběny pouze jako spojky. Čočky jsou vyrobeny z čistého měkkého železa a jsou zasazeny v cívkách. Tyto cívky jsou schopny pracovat pouze ve vakuu.

U elektromagnetických čoček se vyskytují vady jako u čoček optických, které jsou používány u optických mikroskopů. Tyto vady jsou také důvodem toho, proč nedosahujeme teoretické rozlišovací schopnosti. Nejčastěji se vyskytují tři vady čoček, a to sférická vada, chromatická vada a osový astigmatismus. Nejčastější, a také nejhorší vadou z hlediska zobrazení materiálu, je vada sférická. U této vady se špatně zaostřují paprsky ze zdroje do jednoho bodu. Tento negativní jev je způsoben větším zvětšením čočky v krajích než v jejím středu.

Pro kvalitní prohlížení vzorku v mikroskopu je nutné dodržovat základní pravidla pro přípravu vzorků. Musíme zajistit co nejvyšší čistotu vzorku. Námi ozářený materiál by měl být co nejvíce stabilní při ozařování elektronovým paprskem a měl by produkovat dostatečně vysoké množství sekundárních elektronů. Stabilitu vzorku můžeme zlepšit např. sušením při stálé teplotě.

## 2.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných látek. Každá krystalická látka má svoje specifické vlastnosti vnitřní krystalografické struktury, které jsou promítnuty v difraktogramu. Z difraktometru, který je možné porovnat s databází již naměřených krystalografických difraktogramů a se znalostí prvkového zastoupení v materiálu, je možné zjistit strukturu daného materiálu [19]. Pro zjištění prvkového zastoupení je možné použít prvkovou analýzu na SEM.

### 2.2.1 Vznik rentgenového záření

Rentgenové záření (RTG) má vlnovou délku 10 – 0,1 nm o frekvenci  $10^{17} - 10^{20}$  Hz. Rentgenové paprsky jsou typem elektromagnetických vln, které mohou pronikat do hloubky zkoumaných materiálů a odrážet se od jednotlivých krystalografických rovin [20].

Spojitě (=bílé, brzdné) rentgenové záření vzniká při urychlení elektronů elektrickým napětím. Elektrony dopadají na anodu, kde narazí, a tím předají svoji kinetickou energii atomům, které tvoří látku anody. Proto se anoda zahřívá a je nutné ji chladit nejčastěji otáčivým pohybem kolem její osy [21].

### 2.2.2 Generace rentgenového záření

Mezi vlastnosti rentgenových paprsků patří vytváření kladných a záporných iontů, zobrazení celkového odrazu při velmi malých úhlech dopadu a procházení velkým množstvím druhů materiálů kvůli vysoké energii paprsku. Rentgenové paprsky jsou generovány, když se elektrony extrahují z vlákna (nejčastěji je využíváno wolframového vlákna) a zrychlené vysokým napětím zasáhnou kovový cíl. Většina energie je poté přeměněna na tepelnou energii a pouze malé procento je přeměněno na rentgenové paprsky. Rentgenové paprsky se generují, pokud se vnější orbitální elektron dostane do volného místa (K) v prostoru vytvořeném vytlačení vnitřního elektronu [22].

### 2.2.3 Interakce záření s látkou

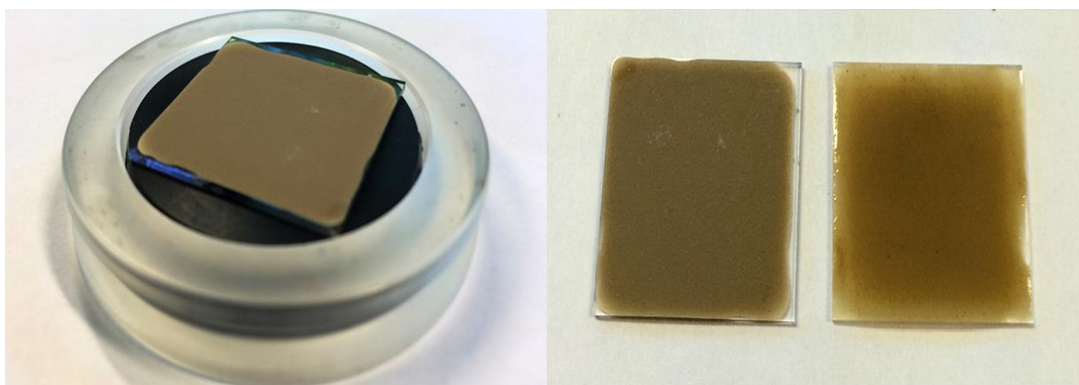
XRD metoda je založena na vzájemném působení rentgenového záření s elektrony atomů, které spočívají v bezfotonovém rozptylu. Každá krystalická mřížka je složena z jednotlivých krystalů, které jsou uspořádány v pravidelném vzoru ve třech rozměrech. Nejmenší opakující se jednotka se nazývá elementární buňka. Každá látka má pravidelné periodické uspořádání atomů v krystalické mřížce, z toho důvodu dochází při rozptylu a interferenci rentgenového záření k vytvoření difrakčních maxim. Zkoumání tvaru a polohy difrakčních maxim nám dovoluje zjišťovat složení vzorku.

Vztah popisující rozptyl RTG záření na krystalové mřížce popsali již v roce 1912 W. H. Bragg a W. L. Bragg. Tato rovnice slouží k výpočtu řádu difrakce a je pojmenována jako Braggův zákon:

$$n\lambda = 2d * \sin\theta, \quad (12)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka,  $d$  je mezirovinná vzdálenost,  $n$  označuje řád difrakce a  $\theta$  je úhel dopadu RTG záření.

I přesto, že v dnešní době existuje velké množství jiných metod k určování struktur pevných látek, je XRD stále využívána pro množství výhod, mezi které patří jednoduchost a široké spektrum využití. Přináší obsáhlé analýzy ze skoro celého objemu vloženého materiálu [23].



Obr. 2. 2 Příprava vzorku na sklíčko (vlevo). Vzorek připravený pro měření (vpravo).  
Převzato z [24].

Vzorek je možné připravit na sklíčko nebo vložit menší vzorek na „low-background“ držák. Při vkládání vzorku na sklíčko je třeba dbát na perfektní rovinnost vzorku a na přesné okraje. Low-background je používán při malém množství vzorku nebo u materiálů s velkou průchodností rentgenových paprsků. Při použití low-background nevzniknou parazitické difrakční vrcholy z jiných, než námi měřených materiálů.

## 2.2.4 Součásti XRD

Nedílnou součástí rentgenového difraktometru Rigaku Miniflex 600 HR je zdroj RTG záření a detektor rentgenového záření. Další součástí difraktometru je zařízení na úpravu vlastností RTG záření, a to monochromátor. Úprava RTG záření je pro difraktoometrii velmi důležitá, protože je nutné, abychom používali co nejužší svazek rovnoběžného záření, který obsahuje fotony z co nejužšího energetického intervalu. Z tohoto důvodu se pro úpravu rentgenového záření využívají filtry. Jedním z nejpoužívanějších filtrů je k- $\beta$  filtr. Jeho výhodou je snadná instalace, nevýhodou zase nedokonalé odstranění bílého rentgenového záření. Dále jsou zde clony, které vymezují paprsek ve vertikálním a horizontálním směru. Difraktometr v neposlední řadě obsahuje nástroje k bezpečnému uchycení vzorku.



Obr. 2.3 Vnitřní uspořádání rentgenového difraktometru Rigaku Miniflex 600 HR. Převzato z [25].

Jako výstup měření na zařízení XRD je tzv. difraktogram. V tomto záznamu jsou uvedeny informace o poloze difrakcí a tvaru jednotlivých difrakčních píků. Poloha difrakcí je dána velikostí, tvarem a prostorovým uspořádáním základní buňky zkoumaného materiálu. Tvar difrakčních píků je dán zejména fyzikálními vlastnostmi měřeného materiálu a případně nedokonalostmi měřicího systému a procesu přípravy vzorku [26].

## 2.2.5 Rietveldova analýza

Tato metoda byla publikována v roce 1967 H. M. Rietveldem. Rietveldova analýza

je jednou z nejčastěji používaných matematických metod studia krystalové struktury. Významně ovlivnila rentgenovou strukturální analýzu. Touto metodou jsme schopni získat informace z difrakčních dat o struktuře látky, ale je třeba mít kvalitní záznam [27]. Mezi informace které můžeme získat pomocí Rietveldovy analýzy patří velikost částic, přednostní orientace částic, deformace krystalové mřížky, mřížkové konstanty nebo poměr jednotlivých složek (fází). Pokud známe vztah mezi strukturou a intenzitou difraktovaného záření, je možné pomocí minimalizačních metod nalézt nejlépe se shodující strukturu materiálu s difrakčním záznamem.

Jednou informací, kterou můžeme vyhodnotit pomocí Rietveldovy analýzy, je přednostní orientace u deponované struktury. Přednostní orientace určuje směr růstu krystalitů v deponované struktuře. Směr růstu je možný ve třech směrech. Pro přesné určení růstu je nutné znát úroveň růstu v uvedeném směru. Úroveň růstu je reprezentována March koeficientem. Velikost March koeficientu menší než jedna naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. March koeficient větší než jedna naznačuje mírně zvýšenou depoziční kinetiku v uvedeném směru.

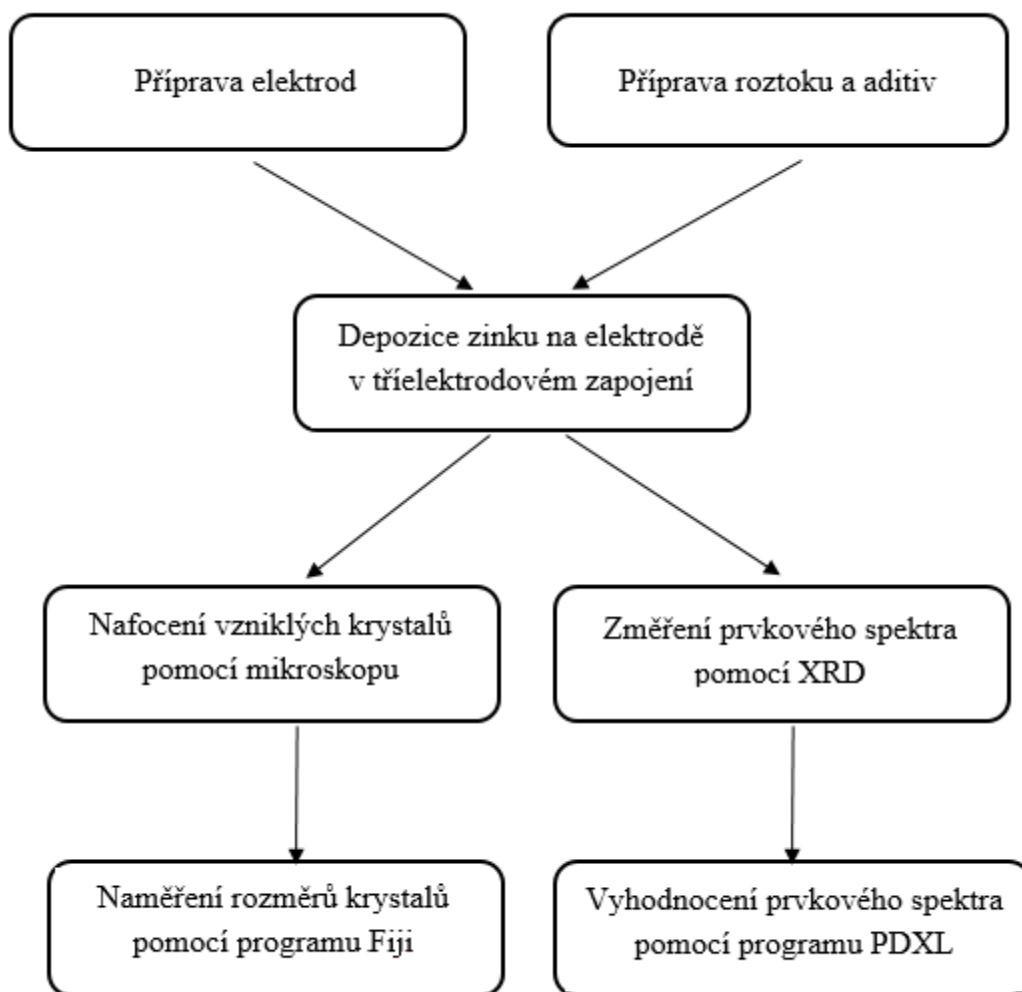
Rietveldova analýza neposkytuje informace o struktuře látky bez dodaných informací. Pro analýzu je nutné dodat strukturní model, ve kterém jsou obsaženy mřížkové parametry, polohu atomů v krystalové mřížce a parametry experimentu spolu s nastavením a druhem záření. Rietveldova analýza neslouží k určení struktury látky, ale k upřesnění zvoleného strukturního modelu [28].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část bakalářské práce byla zaměřena na zkoumání vlivu aditiv na potlačení dendritického růstu na záporné elektrodě. Dendritický růst je zásadní problém, který snižuje životnost Ni-Zn akumulátoru, a může vést až k jeho zničení. Pro experiment bylo nutné vytvořit elektrody a následně v tříelektrodovém zapojení provést depozici zinku na zápornou elektrodu. Pro vyhodnocení byl použit skenovací elektronový mikroskop Tescan Vega 3 XMU pro nafocení deponovaných struktur. Z vytvořených fotografií byl vyhodnocen dopad jednotlivých aditiv na strukturu, tvar, velikost a rozložení depozitu na záporné elektrodě. Dále byl použit rentgenový difraktometr XRD Rigaku Miniflex 600 HR, pomocí kterého byly naměřeny a vyhodnoceny difraktogramy.

Schéma průběhu experimentů je znázorněno na Obr. 3. 1. Celý proces zahrnoval přípravu elektrod a roztoků, depozici zinku na elektrodě v tříelektrodovém zapojení a následné vyhodnocení pomocí elektronového mikroskopu a XRD.





Obr. 3. 1 Schéma průběhu experimentu.

### 3.1 Příprava Zn depozitů

Kapitola popisuje přípravu Zn depozitů na cínové elektrodě. Cínová elektroda byla zvolena z důvodu zkoumání struktury depozitu. V případě použití zinkové elektrody by mohlo dojít k ovlivněné morfologie povrchu. Dále se u zinkové elektrody nepodařilo docílit nahodilě přednostní orientace krystalitů u válcovaného zinkového drátu. Nahodilé natočení krystalitů nebylo dosaženo ani po vystavení zinku teplotě tání (419,5 °C). Depozice cínové elektrody probíhala v tříelektrodovém zapojení při nízkých (5 mA/cm<sup>2</sup>), středních (10 mA/cm<sup>2</sup>) a vysokých (20 mA/cm<sup>2</sup>) proudových hustotách.

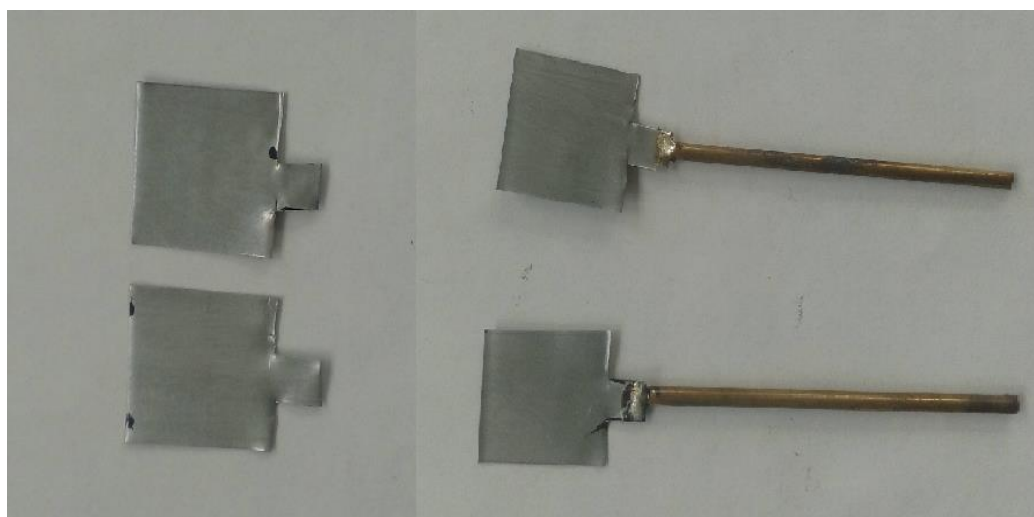
Samotný experiment byl rozdělen na dvě části. První část proběhla v rámci semestrálního projektu, druhá část byla součástí bakalářské práce. Při experimentech v rámci semestrálního projektu byl použit jiný tvar elektrod (elektroda byla obdélníkového tvaru, pracovní část elektrody byla oddělena smršťovací bužírkou)

z důvodu rychlejší přípravy elektrod a snazší manipulace při upevňování vzorku při měření na elektronovém mikroskopu a rentgenovém difraktometru.

### 3.1.1 Příprava elektrod

Elektrody byly vystříhány z tenkého cínového plechu o tloušťce 0,5 mm. Plocha určená pro experiment byla stanovena na 2,25 cm<sup>2</sup>. Na pracovní část elektrody byl připájen mosazný drát kvůli možnosti provést depozici v tříelektrodovém zapojení.

Dále bylo nutné odizolovat část elektrody, která nebyla určena pro depozici Zn. Tento krok byl proveden pomocí teplem smršťovací bužírky trubičkového tvaru a epoxidového lepidla. Nejprve bylo na elektrodu nanесeno malé množství epoxidového lepidla, bužírka byla nastavena na požadovanou pozici a následně byla pomocí horkovzdušné stanice pro svařování plastů smrštěna, a tak zafixována na elektrodu.



Obr. 3. 2 Průběh přípravy elektrod.

Aby se lepidlo řádně vytvrdilo, byly elektrody vystaveny po dobu 30 minut teplotě 130 °C. Tímto způsobem připravenou elektrodu bylo nutné před samotným měřením očistit od nečistot pomocí 10% roztoku kyseliny chlorovodíkové. Elektroda byla v roztoku kyseliny chlorovodíkové ponořena po dobu 30 sekund a poté byla opláchnuta destilovanou vodou.



Obr. 3. 3 Očištěné Sn elektrody po vytvrzení lepidla, připravené pro depozici.

### 3.1.2 Příprava roztoku a aditiv

Pro provedení pokusu bylo nutné vytvořit sadu roztoků. Nejprve byl připraven roztok sloužící jako základní, do kterého se následně přidávala aditiva v požadované koncentraci.

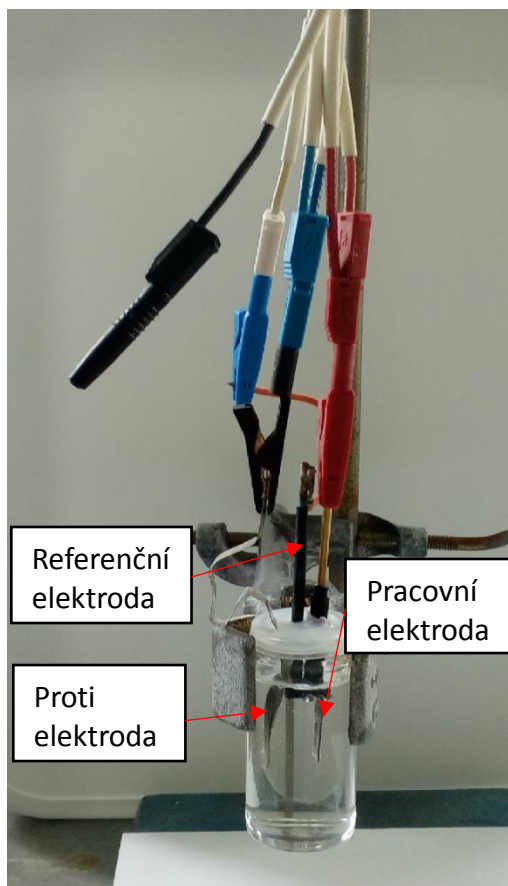
Výsledný roztok byl připraven z výchozího 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO, který byl v základním roztoku rozpuštěn. Tato koncentrace je blízko nasycenému stavu, tzn. ve stavu, který je podobný stavu elektrolytu uvnitř akumulátoru po fázi vybíjení. Následně byla přidávána aditiva s koncentrací 500 ppm. Z důvodu rozdílných koncentrací dodaných roztoků aditiv bylo nutné dopočítat jednotlivá množství přidávaných látek do základního roztoku.

Do jednotlivých vzorků elektrolytů byla přidána aditiva: Lugalvan G35, CTAB, Slovasol 2520/2 a Tween 20.

### 3.1.3 Depozice zinku

Připravené roztoky se surfaktanty byly přelity z Erlenmeyerových baňek do skleněných uzavíratelných zkumavek. Do víčka byl vyříznut otvor, kudy bylo možné umístit elektrodu a zároveň ji připojit do tříelektrodevého zapojení. Elektroda byla před upevněním opětovně omyta destilovanou vodou, aby nedošlo ke kontaminaci roztoku. Při měření v rámci semestrálního projektu probíhala depozice při středních proudových hustotách 10 mA/cm<sup>2</sup> po dobu 30 minut v tříelektrodevého zapojení. Při měření v rámci bakalářské práce probíhala depozice při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm<sup>2</sup> a při vysokých proudových hustotách 20 mA/cm<sup>2</sup> po dobu 60 minut. Zvýšením času byla zajištěna možnost lepšího posouzení změn na elektrodách, a to zejména z důvodu,

že dendrity rostou až po jisté době depozice (po překročení tzv. iniciačního času vzniku dendritů). Pracovní elektrodou byla připravená Sn elektroda, jako referenční elektroda byl použit Zn drát a protielektróda byla vytvořena z niklové síťky. Protielektróda tvořená niklovou síťkou měla 2,5 x větší plochu než elektroda pracovní.

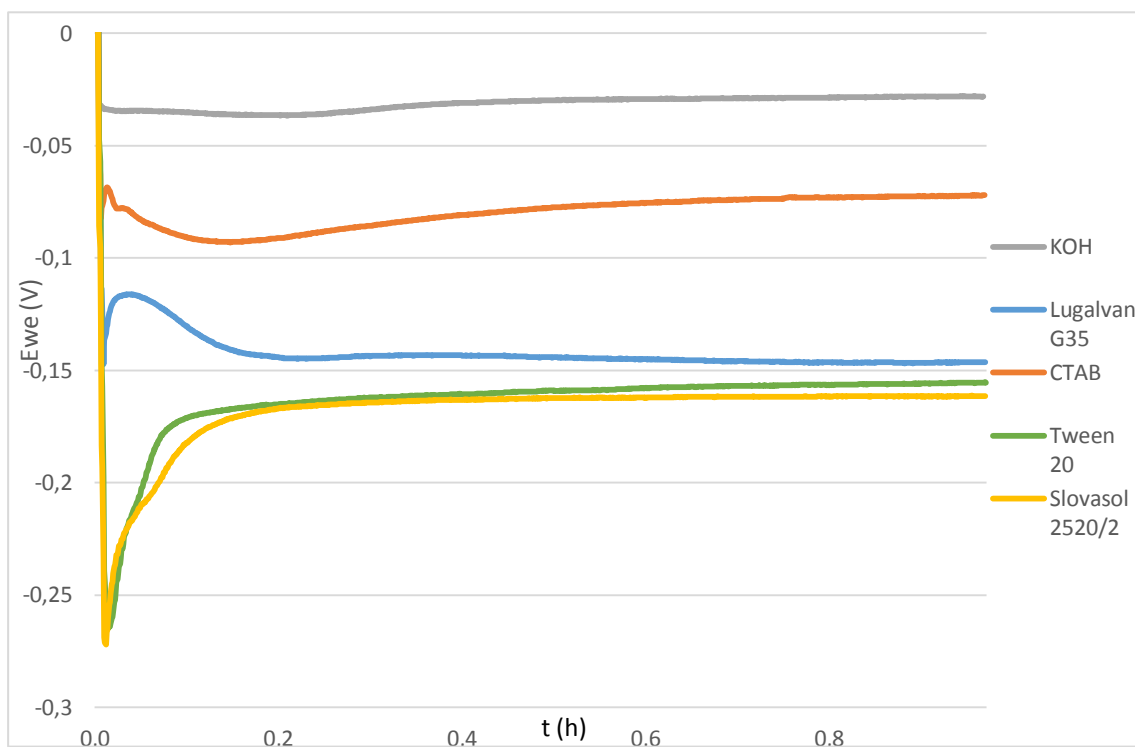


Obr. 3. 4 Depozice zinku v tříelektrodevém zapojení.

Po ukončení depozice byly elektrody vyjmuty z roztoku, vloženy do destilované vody na dobu 1 minuty z důvodu vymytí porézní vrstvy od depozičního elektrolytu a následně byly vysušeny. Poté byly vloženy do komory se stálou teplotou na 48 hodin při konstantní teplotě 30 °C, aby elektrody doschly a dále nenavlhaly.

### 3.1.4 Tvorba depozitové struktury v tříelektrodovém zapojení při nízkých proudových hustotách

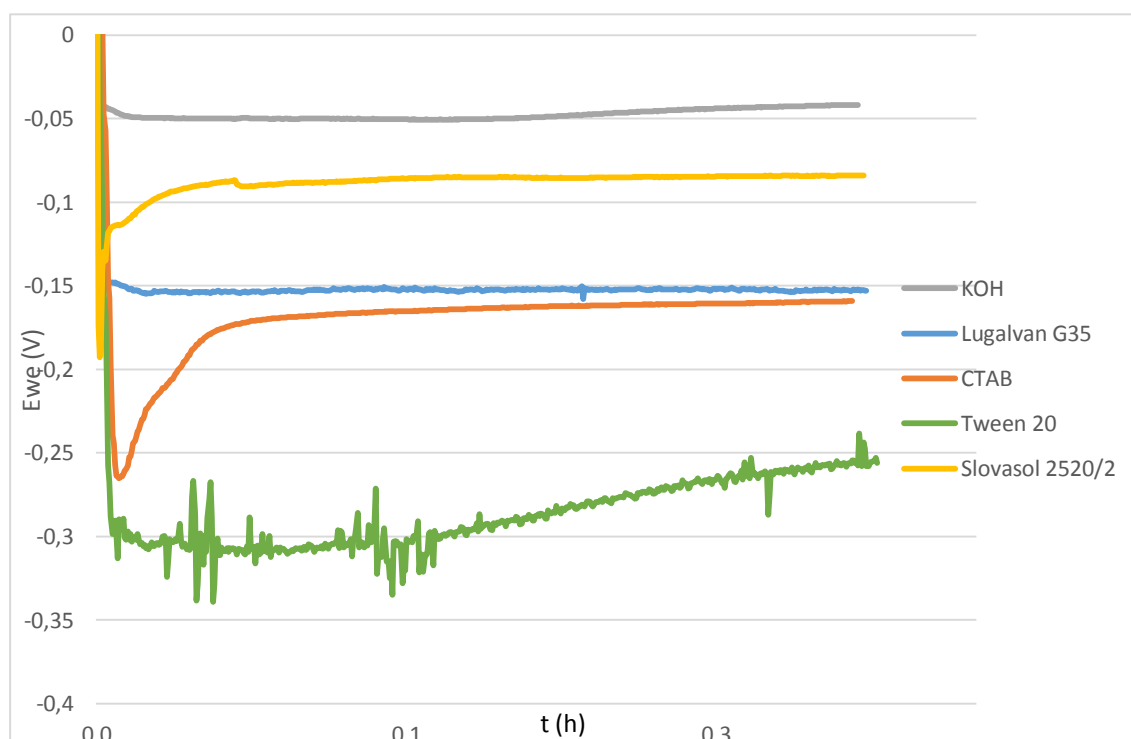
Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení je vidět na Obr. 3. 5. Potenciál se ustálil po uplynutí 250 s a po uplynutí 250 s nedošlo k žádné výrazné změně potenciálu po celou dobu depozice. U aditiva CTAB došlo k nejmenšímu nárůstu potenciálu v porovnání s kontrolním roztokem KOH bez přidaných aditiv. U aditiva CTAB došlo také k největšímu poklesu potenciálu vůči zinkové elektrodě. U aditiv Tween 20 a Slovasol 2520/2 došlo k největšímu nárůstu přepětí, a to na hodnotu 170 mV. U aditiva Lugalvan G35 můžeme na počátku depozice pozorovat výrazný pokles potenciálu, který se po 15 minutách stane konstantní až do konce depozice.



Obr. 3. 5 Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení pro roztoky s přidanými aditivy s koncentrací 500 ppm při nízkých proudových hustotách.

### 3.1.5 Tvorba depozitové struktury v tříelektrodovém zapojení při středních proudových hustotách

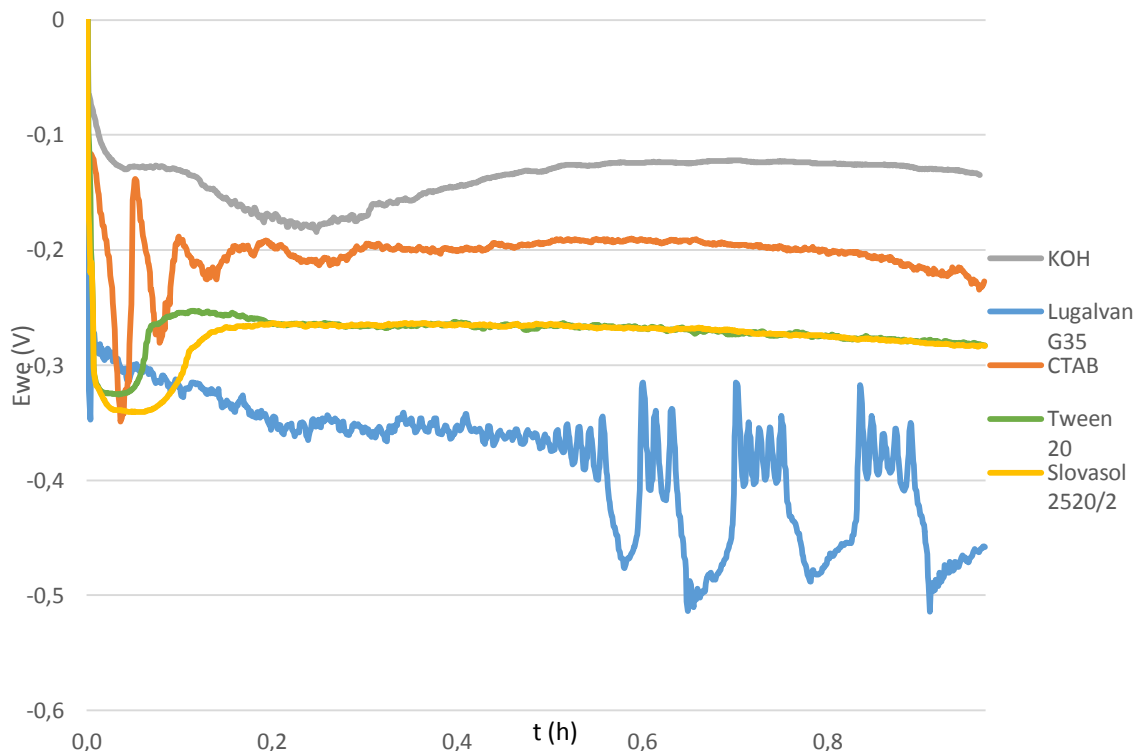
Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení je vidět na Obr. 3. 6. Potenciál se u většiny zkoumaných aditiv ustálil kolem 300 s a po tomto čase nedošlo k žádné výrazné změně potenciálu po celou dobu depozice. U aditiva Tween 20 k ustálení potenciálu nedošlo za celou dobu depozice a u tohoto aditiva také došlo k největšímu poklesu potenciálu vůči zinkové elektrodě. U aditiv Slovasol 2520/2 a Lugalvan G35 došlo k nejmenšímu nárůstu potenciálu oproti roztoku KOH bez přidaných aditiv. U aditiv Tween 20 a CTAB došlo k největšímu nárůstu přepětí, a to na 150 mV a 250 mV. Toto přepětí vůči potenciálu Zn elektrody vyjadřuje ztrátu při vybíjení a nabíjení elektrody.



Obr. 3. 6 Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení pro roztoky s přidanými aditivami s koncentrací 500 ppm při středních proudových hustotách.

### 3.1.6 Tvorba depozitové struktury v tříelektrodovém zapojení při vysokých proudových hustotách

Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení je vidět na Obr. 3. 7. Potenciál se ustálil kolem 200 s u aditiv Tween 20 a Slovasol 2520/2. Po uplynutí 200 s nedošlo u zkoumaných aditiv Tween 20 a Slovasol 2520/2 k výrazné změně potenciálu. U roztoku KOH bez přidaných aditiv došlo k ustálení potenciálu po 300 s. Po ustálení se potenciál neměnil do konce depozice. U aditiv Lugalvan G35 a CTAB nedošlo k ustálení po celou dobu depozice. U aditiva CTAB byly na počátku depozice pozorovány výrazné periodicky se opakující výkyvy potenciálu způsobené vývinem vodíku při depozici. Tyto píky se po 200 s ustálily. U aditiv Tween 20 a Slovasol 2520/2 byl pozorován výrazný nárůst potenciálu na počátku depozice, který se následně ustálil. U aditiva Lugalvan G35 došlo k největšímu nárůstu přepětí, a to na hodnotu 500 mV. U tohoto aditiva došlo v druhé polovině depozice k periodicky opakujícím se výkyvům, které byly způsobeny vývinem vodíku při depozici.



Obr. 3. 7 Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení pro roztoky s přidanými aditivami s koncentrací 500 ppm při vysokých proudových hustotách.

## 3.2 Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě při nízkých proudových hustotách

Cílem této kapitoly je zjištění vlivu aditiv na tvar a velikost Zn depositu při nízkých proudových hustotách  $5 \text{ mA/cm}^2$ . U oblasti nízkých proudových hustot lze očekávat tvorbu mechového depositu u čistého roztoku KOH bez přidaných aditiv.

### 3.2.1 Měření difraktogramů deponovaných struktur

Pro měření difraktogramů a velikosti částic bylo použito rentgenový difraktometr Rigaku Miniflex HR 600. Pro správné měření bylo prvně nutné nastavit rentgenový difraktometr na hodnoty vyhovující měření vzorku depositu. Byl zvolen  $\text{K}\beta$  filtr o velikosti 0,03 a divergenční štěrba 0,01. Rozsah měření byl nastaven v rozsahu od 20 - 120 stupňů po kroku 0,02 stupně. Připravená elektroda byla připevněna na holder pomocí oboustranné lepicí pásky. Pro dobrou rovinnost na holderu bylo nutné elektrodu podložit měděným plíškem. Doba měření byla nastavena na 2 stupně za minutu, tzn. celková doba jednoho měření byla 50 minut. Všechna data z difraktogramů byla pro lepší zobrazení poměrově vztažena k největšímu píku zinku s přednostní orientací (1 0 0) kolem 42 stupňů.

Prvním krokem při vyhodnocování byla analýza difrakčního spektra a identifikace reflexních píků. Dalším krokem bylo nastavení programu PDXL pro měření Rietveldových analýz. Rietveldovy analýzy slouží k přesnému popisu krystalových struktur a k určení přednostní orientace. Naměřené difraktogramy byly vytvořeny pro struktury deponované za přítomnosti aditiv uvedených v kap. 1.6.1 a pro strukturu deponovanou v roztoku KOH bez přidaných aditiv. Identifikace struktur je prováděna korelací s již naměřenými databázovými záznamy, které mohou mít různou kvalitu. Kvalita záznamů materiálů zinku a cínu z databáze byla úrovně „S“ nebo „I“. Informace kvality „S“ znamená, že vzorek je velmi kvalitní (strukturně čistý a dobře chemicky charakterizovaný), byl dobře chemicky charakterizovaný a měření proběhlo bez systematických chyb. Odchylka od  $2\theta$  je menší než  $0,03^\circ$ . Informace kvality „I“ znamená, že vzorek byl kvalitně indexován v dostatečném rozsahu a měření proběhlo bez systematických chyb. Odchylka od  $2\theta$  je menší než  $0,06^\circ$ .

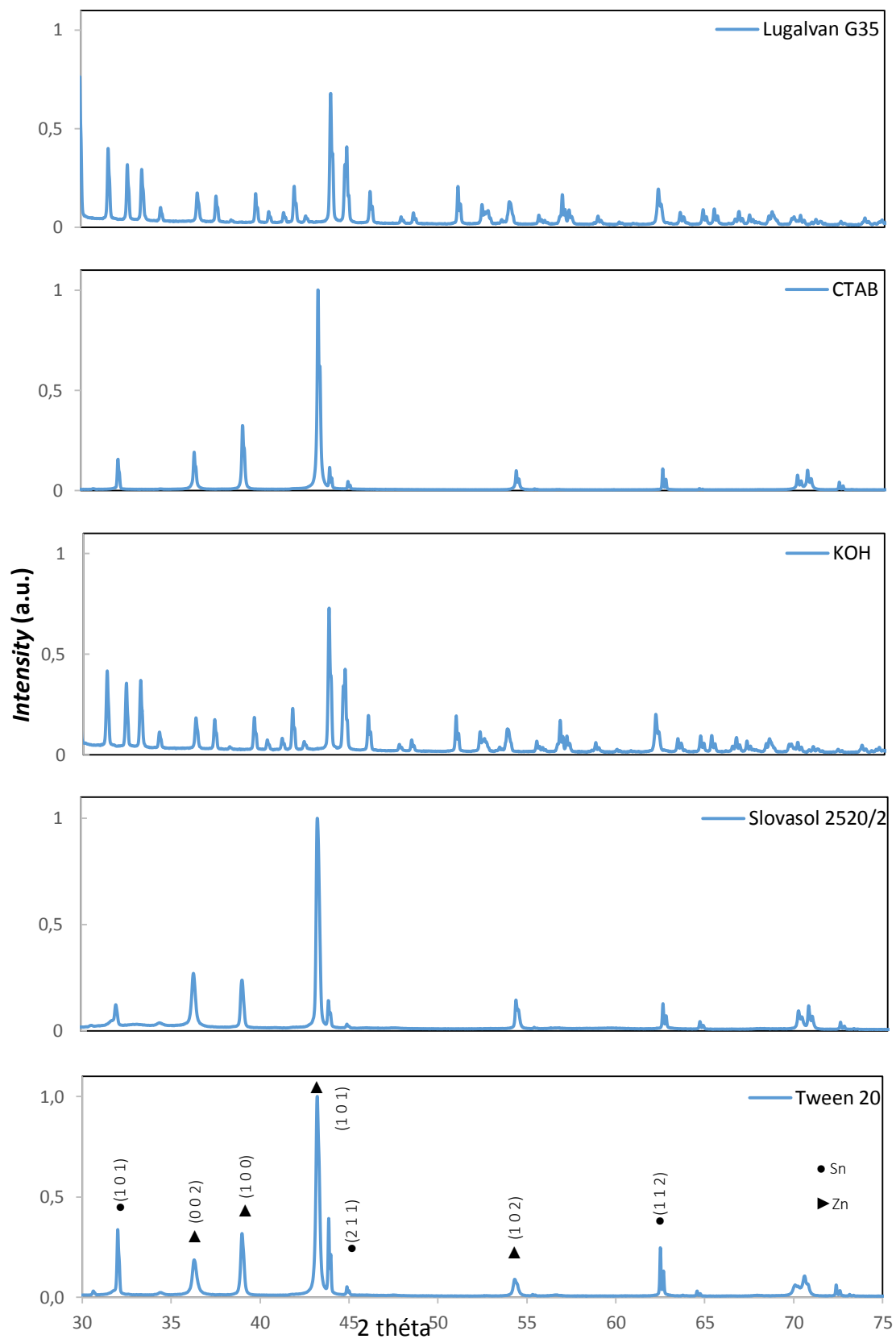
Přednostní orientace u Sn podkladu byla u každého aditiva stejně orientovaná, pouze se lišila úroveň přednostní orientace (velikost March koeficientu). V roztoku čistého KOH byla naměřena přednostní orientace (1 0 0). Přednostní orientace 1 0 0 naznačuje že krystality rostou kolmo na zápornou elektrodu. Velikost March koeficientu ( $< 1$ ) naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. U vyloučených struktur aditiva Lugalvan G35 byla identifikována přednostní orientace ve směru (1 0 1) s velikostí March koeficientu ( $< 1$ ). V případě aditiv CTAB, Slovasol 2520/2 a Tween 20 byla



přednostní orientace (0 0 1) s velikostí March koeficientu ( $> 1$ ), což poukazuje na mírně zvýšenou depoziční kinetiku v uvedeném směru.

Tab. 3. 1 Přednostní orientace deponovaných krystalů po přidání aditiv. Přednostní orientace u cínu byla u každého aditiva stejně orientovaná (1 0 2).

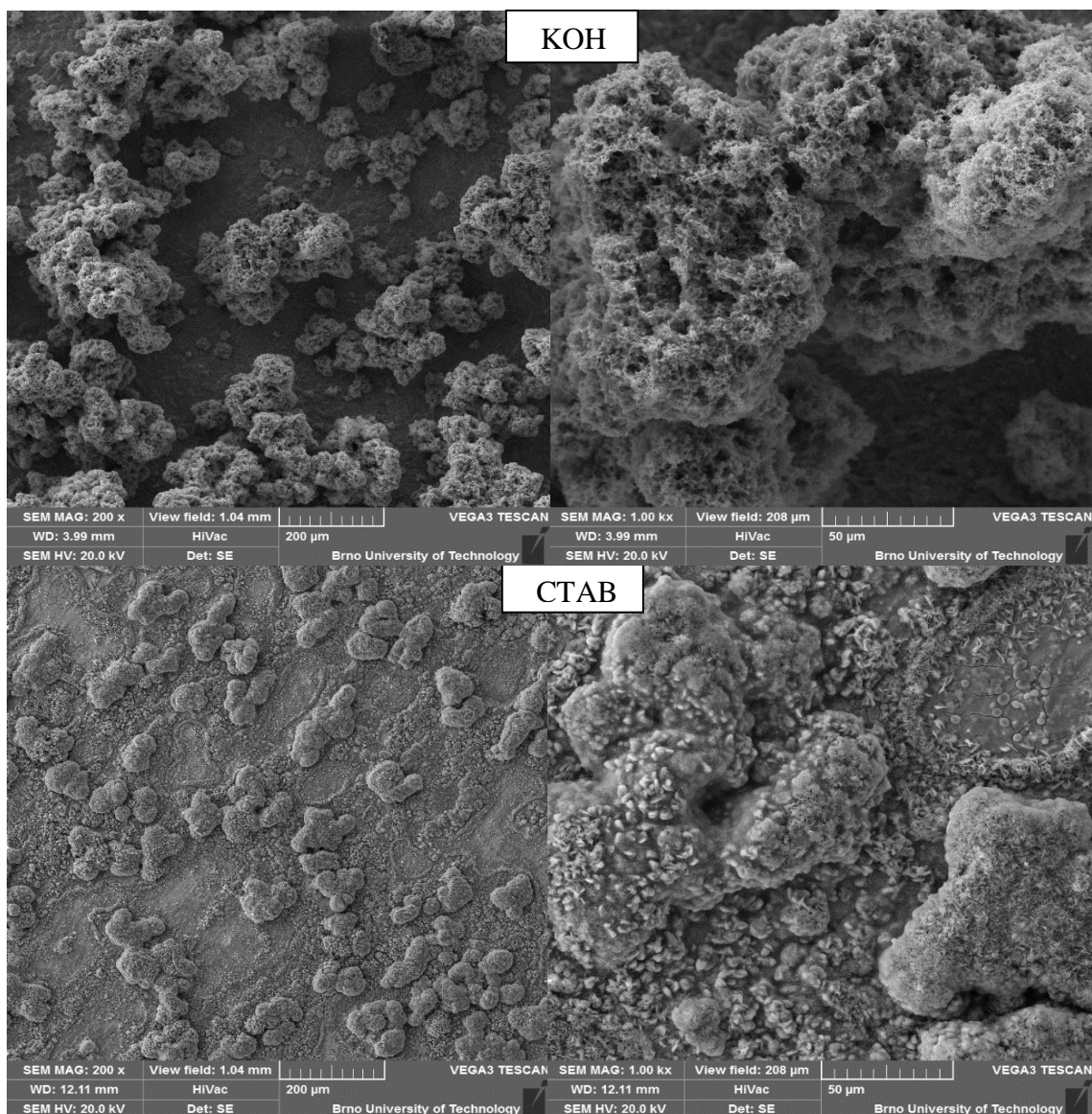
|              |                   | KOH  | CTAB  | Lugalvan G35 | Slovasol 2520/2 | Tween 20 |
|--------------|-------------------|------|-------|--------------|-----------------|----------|
| <b>Zinek</b> | h                 | 1    | 0     | 1            | 0               | 0        |
|              | k                 | 0    | 0     | 0            | 0               | 0        |
|              | l                 | 0    | 1     | 1            | 1               | 1        |
|              | March coefficient | 0,7  | 1,282 | 0,42         | 1,116           | 1,233    |
| <b>Cín</b>   | March coefficient | 1,13 | 0,311 | 0,67         | 0,253           | 0,299    |



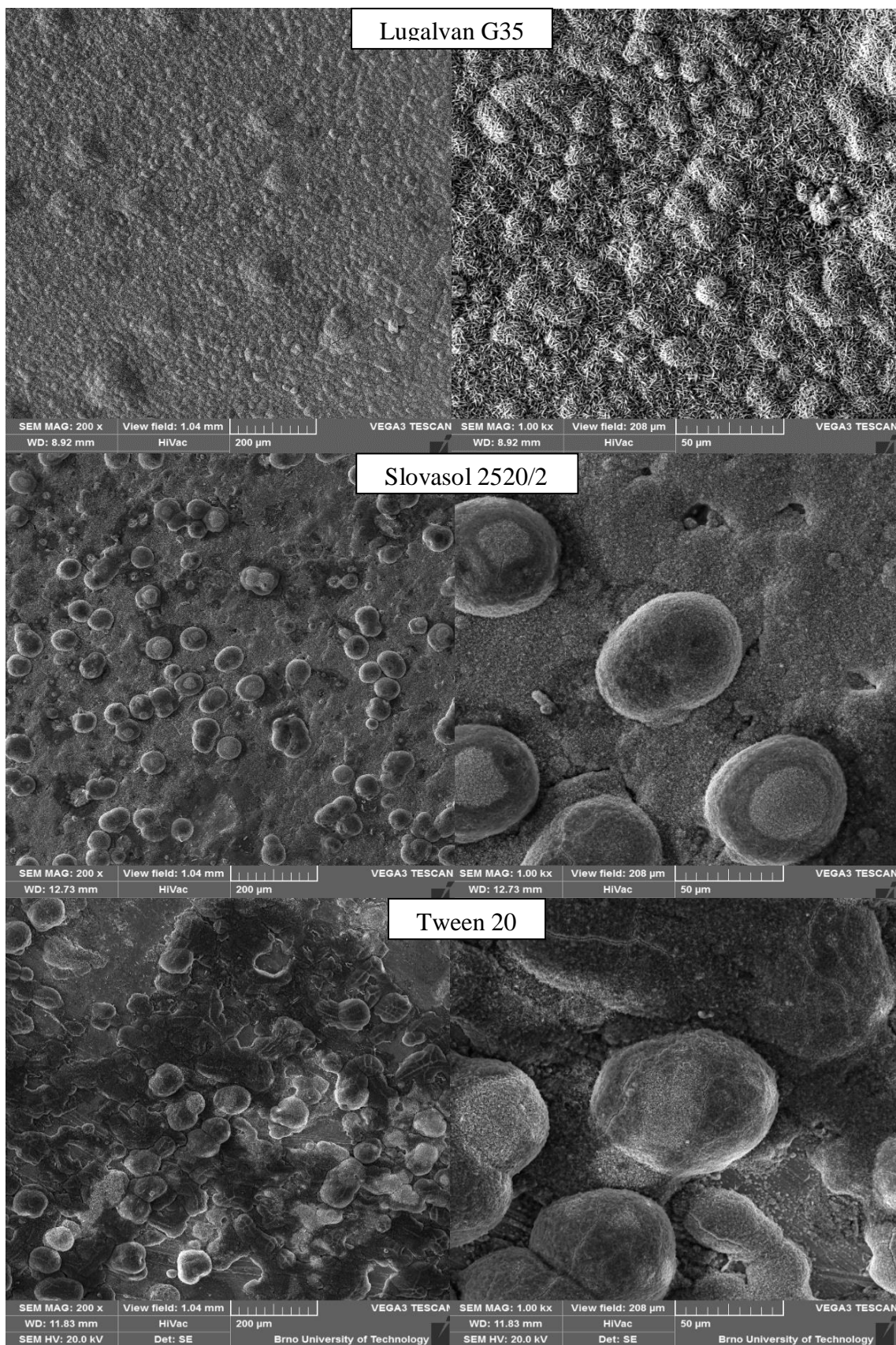
Obr. 3. 8 Difrakční spektra pro vzorky Zn depositů ze supersaturovaného roztoku 6 mol/l KOH s přidanými organickými aditivy při nízkých proudových hustotách.

### 3.2.2 Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě

U nízkých a středních proudových hustot se začnou primárně vytvářet mechové struktury (v čistém roztoku bez přidání aditiv). Tyto látky by mohly pomocí adsorbčních procesů ovlivnit růst krystalů a prodloužit životnost Ni-Zn akumulátorů. Velikost a struktura depozitu byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu, ze kterého jsou níže uvedené fotografie ve zvětšení 200x a 1000x. Tato dvě zvětšení byla použita z důvodu lepšího porovnání naměřených výsledků. Zvětšení 200x je pro posouzení celkové struktury depozitu na záporné elektrodě. Zvětšení 1000x slouží k detailnímu posouzení tvaru a struktury jednotlivých nadeponovaných částic.



Obr. 3. 9 Struktura depozitů při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm<sup>2</sup>. V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení.



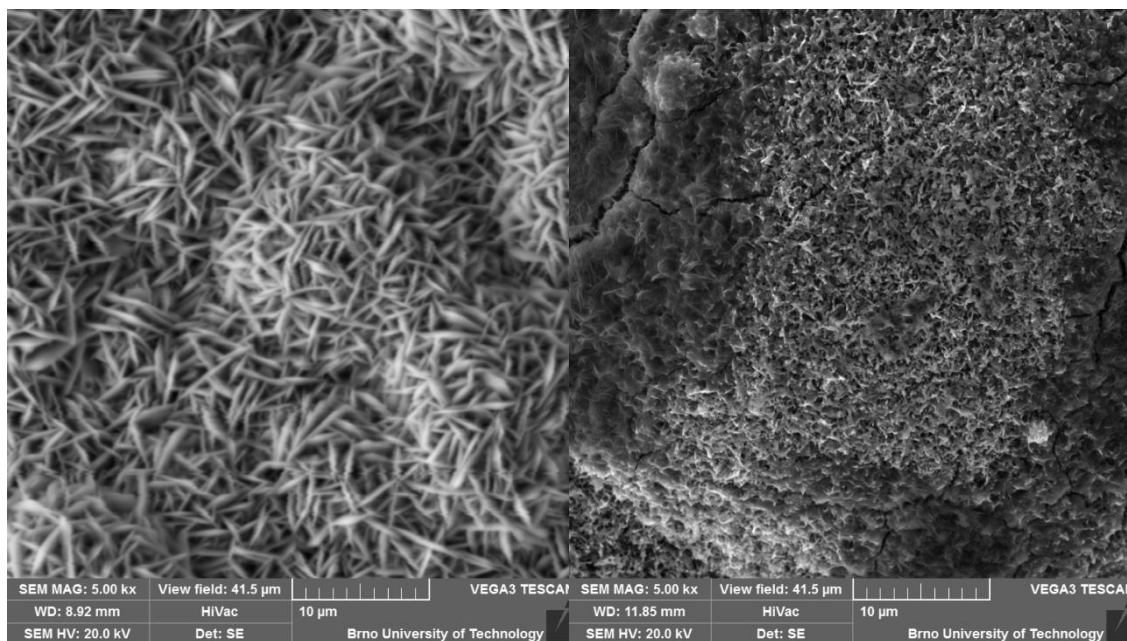
Obr. 3. 10 Struktura depozitů při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm<sup>2</sup>. V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení.

U aditiva CTAB byla patrná místa kruhového tvaru bez nárůstu depozitu. Deponovaná struktura pak byla tvořena ve shlučích a rostlá byla ve všech směrech nahodile. Deponovaná struktura nevykazovala dobré difúzní vlastnosti, a proto lze předpokládat pomalou reakci elektrodové vrstvy.

V případě aditiva Lugalvan G35 byl pozorován rovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše záporné elektrody. Částice měly tvar úzkých šupinek a tyto částice byly uspořádány těsně vedle sebe. Detail šupinek je patrný z Obr. 3. 11. Depozit složený z částic ve tvaru šupinek vykazoval nárůst po celé ploše elektrody a dobrou porozitu. Tyto dvě vlastnosti jsou důležité pro rychlé reagování elektrodové vrstvy. Částice nebyly žádným směrem orientovány.

U aditiva Slovasol 2520/2 byl patrný nárůst shluků kulovitěho tvaru. Tyto kulovité shluky nejsou tvořeny mechovou strukturou ale drobnými částicemi ve tvaru šupinek.

U aditiva Tween 20 došlo k nárůstu shluků částic po celé ploše záporné elektrody. Tyto shluky byly tvořeny malými, vysoce porézními tyčinkami. Detail tyčinek je patrný z Obr. 3. 11. Kruhový tvar shluků naznačuje rovnoměrný růst v každém směru. Struktura je tvořená vysoce porézními tyčinkami, proto můžeme předpokládat velmi dobré difúzní vlastnosti. Dobrá porozita je důležitá pro rychlé reagování elektrodové vrstvy.



Obr. 3. 11 Detail struktury depozitu při přiblížení 5000x. Vlevo pro aditivum Lugalvan G35 a vpravo pro aditivum Tween 20.

### 3.3 Studium vysoušeného zinku na záporné elektrodě při středních proudových hustotách

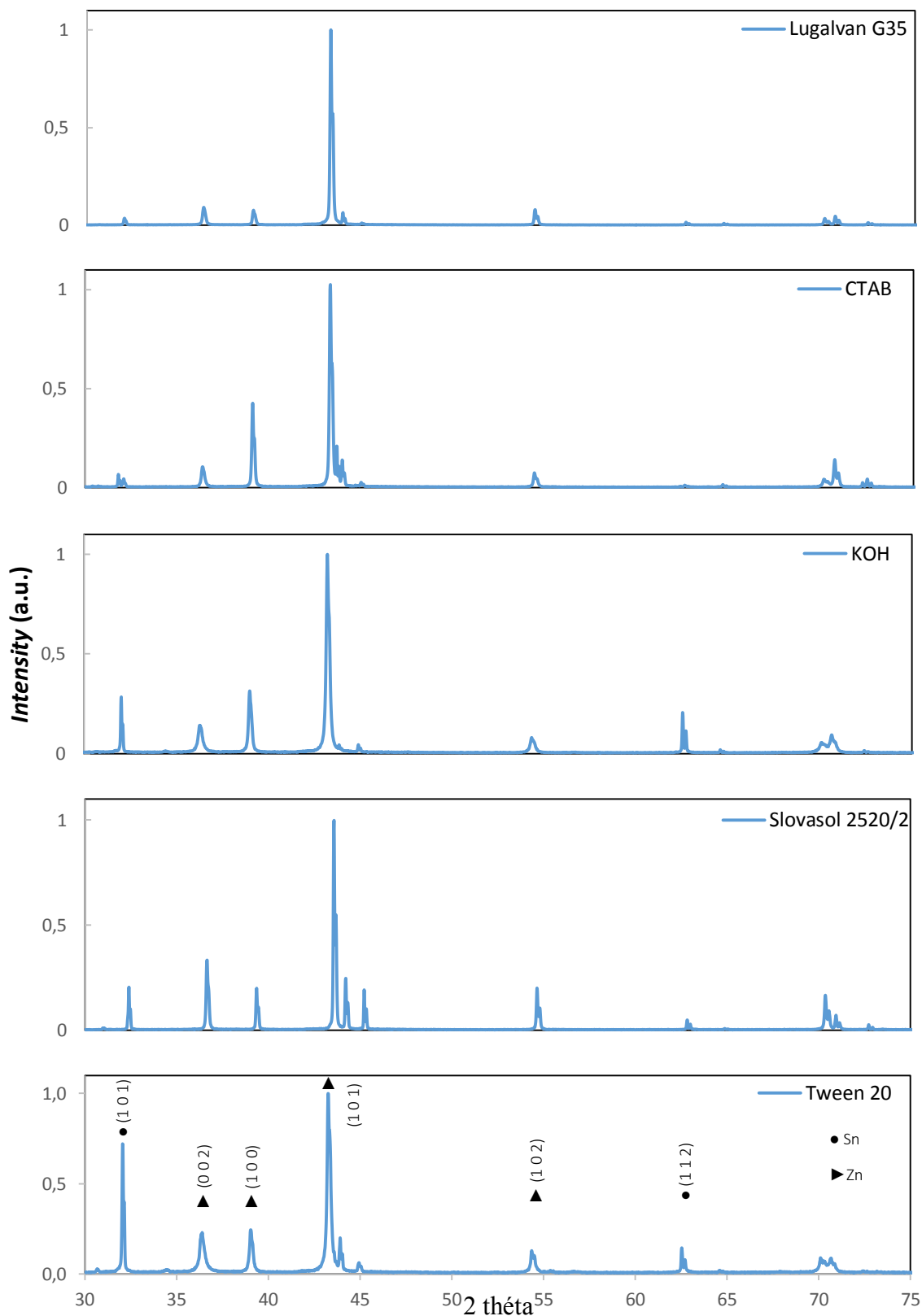
Cílem této kapitoly je zjištění vlivu aditiv na tvar a velikost Zn depositu při středních proudových hustotách 10 mA/cm<sup>2</sup>. U oblasti středních proudových hustot lze očekávat tvorbu mechového depositu (v roztoku bez přidaných aditiv).

#### 3.3.1 Měření difraktogramů na XRD

Přednostní orientace u Sn podkladu byla u každého aditiva stejně orientovaná, pouze se lišila úroveň přednostní orientace (velikost March koeficientu). V roztoku čistého KOH byla naměřena přednostní orientace (1 0 0). Velikost March koeficientu (< 1) naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. V případě aditiva Slovasol 2520/2 byla změřena přednostní orientace (1 0 0) s March koeficientem (> 1), což poukazuje na mírně zvýšenou depoziční kinetiku v uvedeném směru. U vyloučených struktur aditiva CTAB byla identifikována přednostní orientace ve směru (0 0 1) a Lugalvan G35 (orientace 1 0 1). V případě aditiva Tween 20 docházelo ke vzniku porézní struktury s malými krystalitami. Velikost částic byla určena Halder-Wagnerovou metodou a pohybovala se kolem 20 nm. U dalších aditiv nebylo možné použít Halder-Wagnerovu metodu kvůli velikosti krystalů (nad cca. 200 nm).

Tab. 3. 2 Přednostní orientace deponovaných krystalů po přidání aditiv. Přednostní orientace u cínu byla u každého aditiva stejně orientovaná (1 0 2).

|       |                   | KOH   | CTAB  | Lugalvan G35 | Slovasol 2520/2 | Tween 20 |
|-------|-------------------|-------|-------|--------------|-----------------|----------|
| Zinek | h                 | 1     | 0     | 1            | 1               | 1        |
|       | k                 | 0     | 0     | 0            | 0               | 0        |
|       | l                 | 0     | 1     | 1            | 0               | 0        |
|       | March coefficient | 0,714 | 1,399 | 0,467        | 1,116           | 1        |
| Cín   | March coefficient | 0,325 | 0,610 | 0,120        | 0,210           | 0,315    |



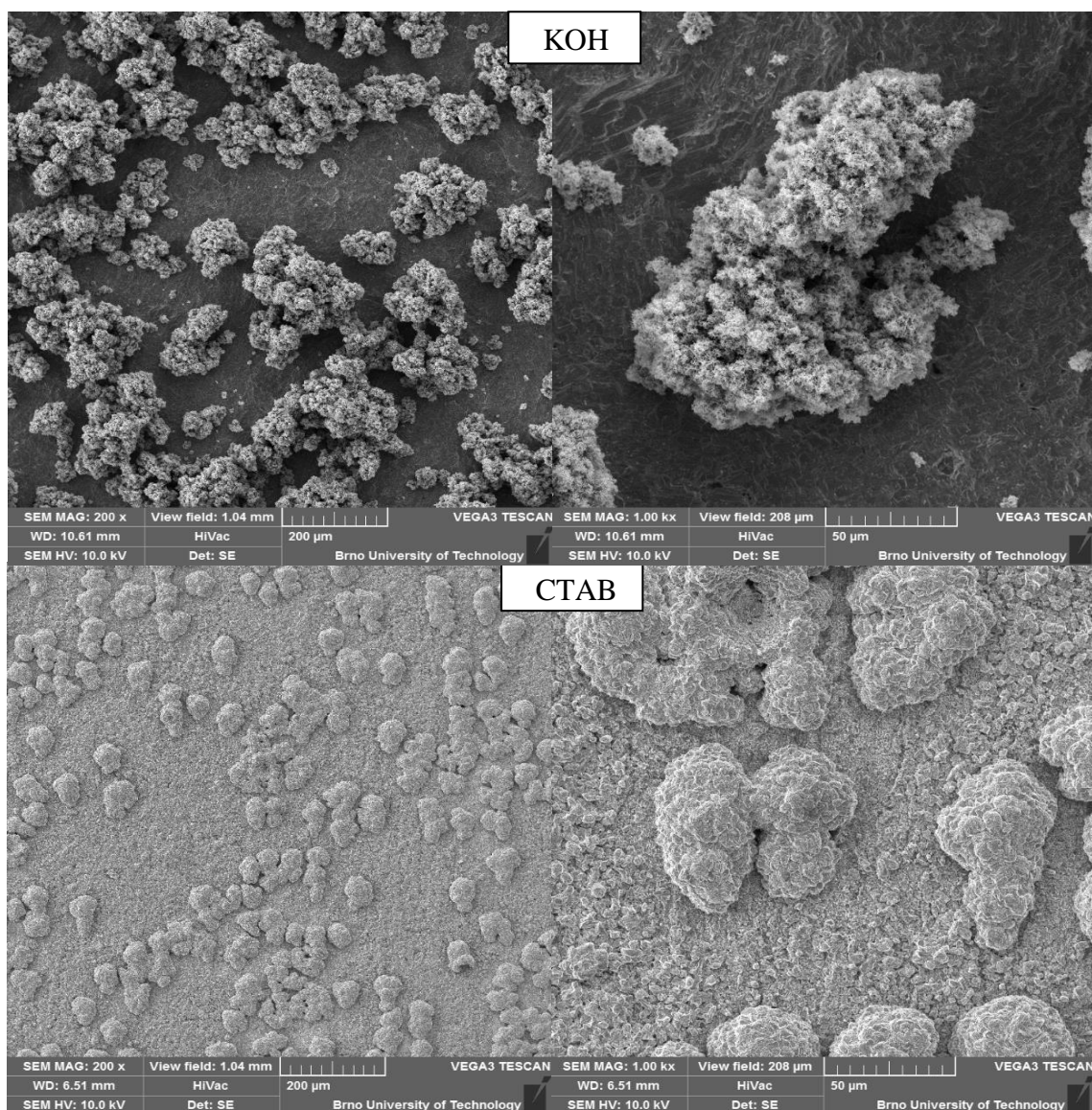
Obr. 3. 12 Difrakční spektra pro vzorky Zn depositů ze supersaturovaného roztoku 6 mol/l KOH s přidáním organickými aditivami při středních proudových hustotách.



### 3.3.2 Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě

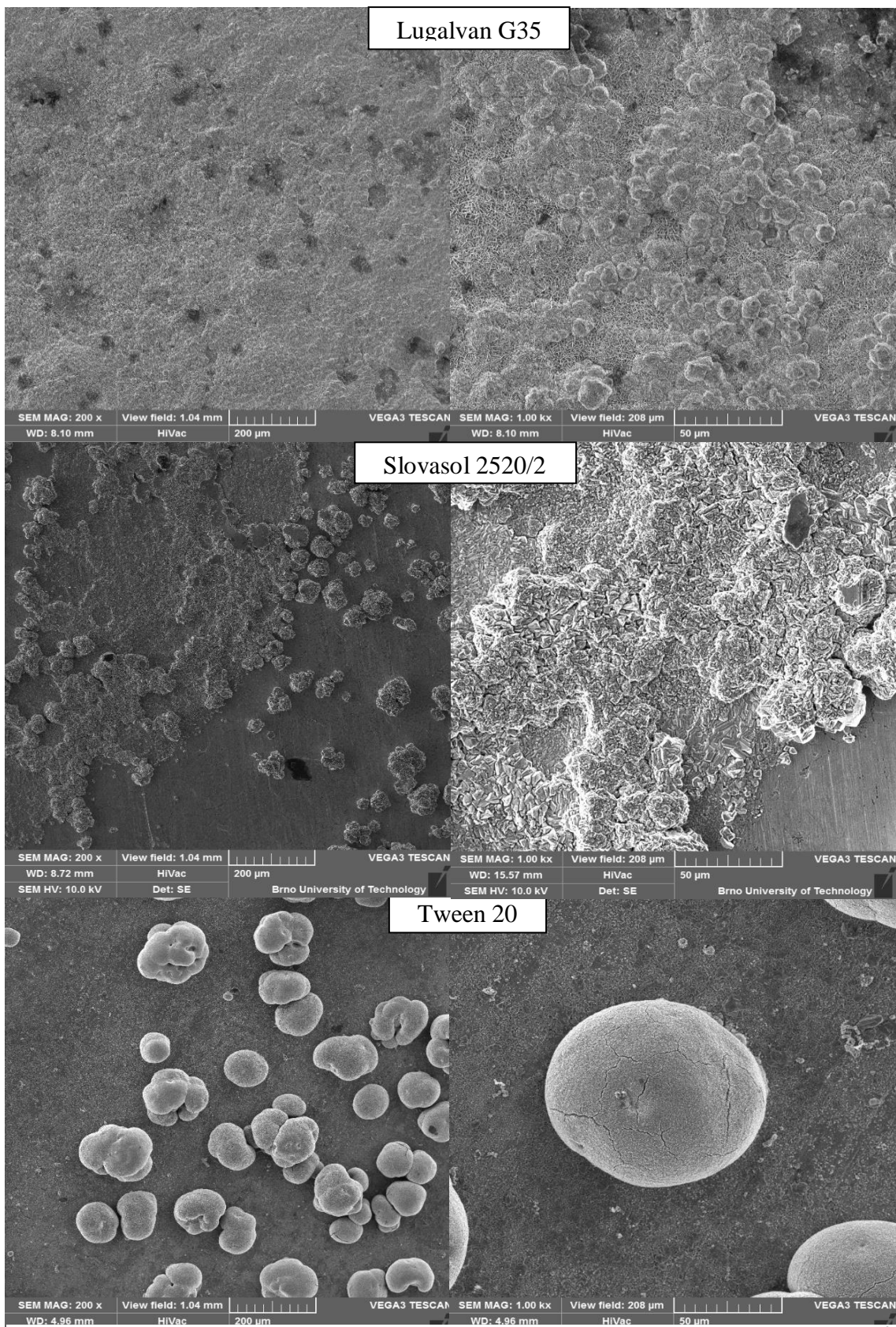
Pro nízké a střední proudové hustoty je typický růst mechové struktury (bez přítomnosti aditiv). Můžeme předpokládat, že mezi nízkými a středními proudovými hustotami nebude docházet k zásadním změnám tvarů a struktury depositu. Střední proudové hustoty byly zvoleny právě pro posouzení změn při malé změně proudové hustoty.

Z fotografií povrchů Zn depositů na Obr. 3. 13 a Obr. 3. 14 je patrné, že všechna aditiva ovlivnila strukturu depositu.



Obr. 3. 13 Struktura depositů při středních proudových hustotách 10 mA/cm<sup>2</sup>. V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení.





Obr. 3. 14 Struktura depozitů při středních proudových hustotách  $10 \text{ mA/cm}^2$ . V roztoku  $6 \text{ mol/l KOH}$  a  $30 \text{ g/l ZnO}$ . Aditiva s koncentrací  $500 \text{ ppm}$ . Vlevo  $200\times$  a vpravo  $1000\times$  zvětšení.

Aditivum CTAB vykazovalo oproti nízkým proudovým hustotám rovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše záporné elektrody. Struktura depozitu se vytvořila ve vrstvách. Částice rostly ve všech směrech nahodile. U aditiva CTAB bude docházet k pomalému reagování elektrodové vrstvy.

U aditiva Lugalvan G35 byla patrná místa kruhového tvaru, kde nebyl pozorován nárůst depozitu. U nízkých proudových hustot byl pozorován rovnoměrný nárůst depozitu. Částice byly ve tvaru šupinek uspořádány těsně vedle sebe a rosteny nahodile ve všech směrech. S ohledem na tvar částic můžeme předpokládat rychlé reagování elektrodové vrstvy.

U aditiva Slovasol 2520/2 byl patrný vznik shluků a deponovaná struktura nebyla rostena po celé ploše elektrody. Tyto shluky se nevyznačují mechovou strukturou a jsou tvořeny částicemi ve tvaru úzkých šupinek. U aditiva Slovasol 2520/2 nedošlo oproti nízkým proudovým hustotám k žádným výrazným rozdílům u deponované struktury.

V případě aditiva TWEEN 20 došlo k tvorbě shluků, které byly tvořeny drobnými tyčinkami. Detail tyčinek je patrný z Obr. 3. 11. Kruhové tvary shluků naznačují, že růst těchto shluků byl stejný v každém směru. Tento jev je výhodný z důvodu, že tvorba depozitu na povrchu elektrody bude sice nahodilá, ale bude se tvořit ve všech směrech rovnoměrně. Protože jsou shluky tvořeny z tyčinek, je struktura vysoce porézní, a proto budou očekávány dobré difúzní vlastnosti. U aditiva Tween 20 nedošlo oproti nízkým proudovým hustotám k žádným výrazným rozdílům u deponované struktury.

### 3.4 Studium morfologie vysoušeného zinku na záporné elektrodě při vysokých proudových hustotách

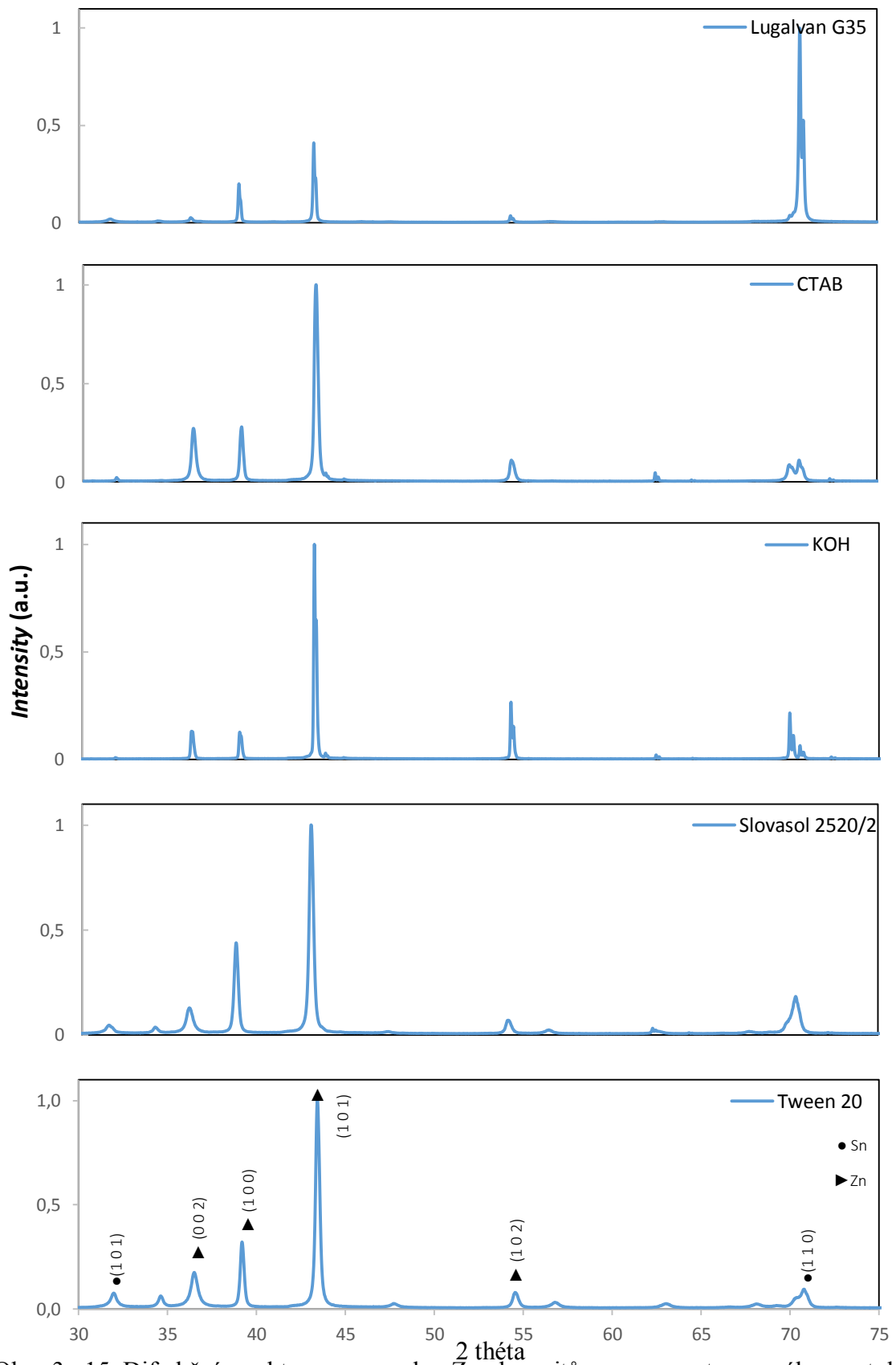
Cílem této kapitoly je zjištění vlivu aditiv na tvar Zn depozitu při vysokých proudových hustotách 20 mA/cm<sup>2</sup>. V oblasti vysokých proudových hustot lze očekávat tvorbu vrstvené depozitové struktury a tvorbu shluků tvořených mechovým depozitem.

#### 3.4.1 Měření difraktogramů na XRD

Přednostní orientace u Sn podkladu byla u každého aditiva stejně orientovaná, pouze se lišila úroveň přednostní orientace (velikost March koeficientu). V roztoku čistého KOH byla naměřena přednostní orientace (1 0 0). Velikost March koeficientu (< 1) naznačuje potlačení růstu v uvedeném směru. V případě aditiva Lugalvan G35 byla naměřena přednostní orientace (0 0 1) a March koeficient (> 1), což poukazuje na mírně zvýšenou depoziční kinetiku v uvedeném směru. U vyloučených struktur aditiv CTAB, Slovasol 2520/2 a Tween 20 byla identifikována přednostní orientace ve směru (0 0 1) s March koeficientem (> 1).

Tab. 3. 3 Přednostní orientace deponovaných krystalů po přidání aditiv. Přednostní orientace u cínu byla u každého aditiva stejně orientovaná (1 0 2).

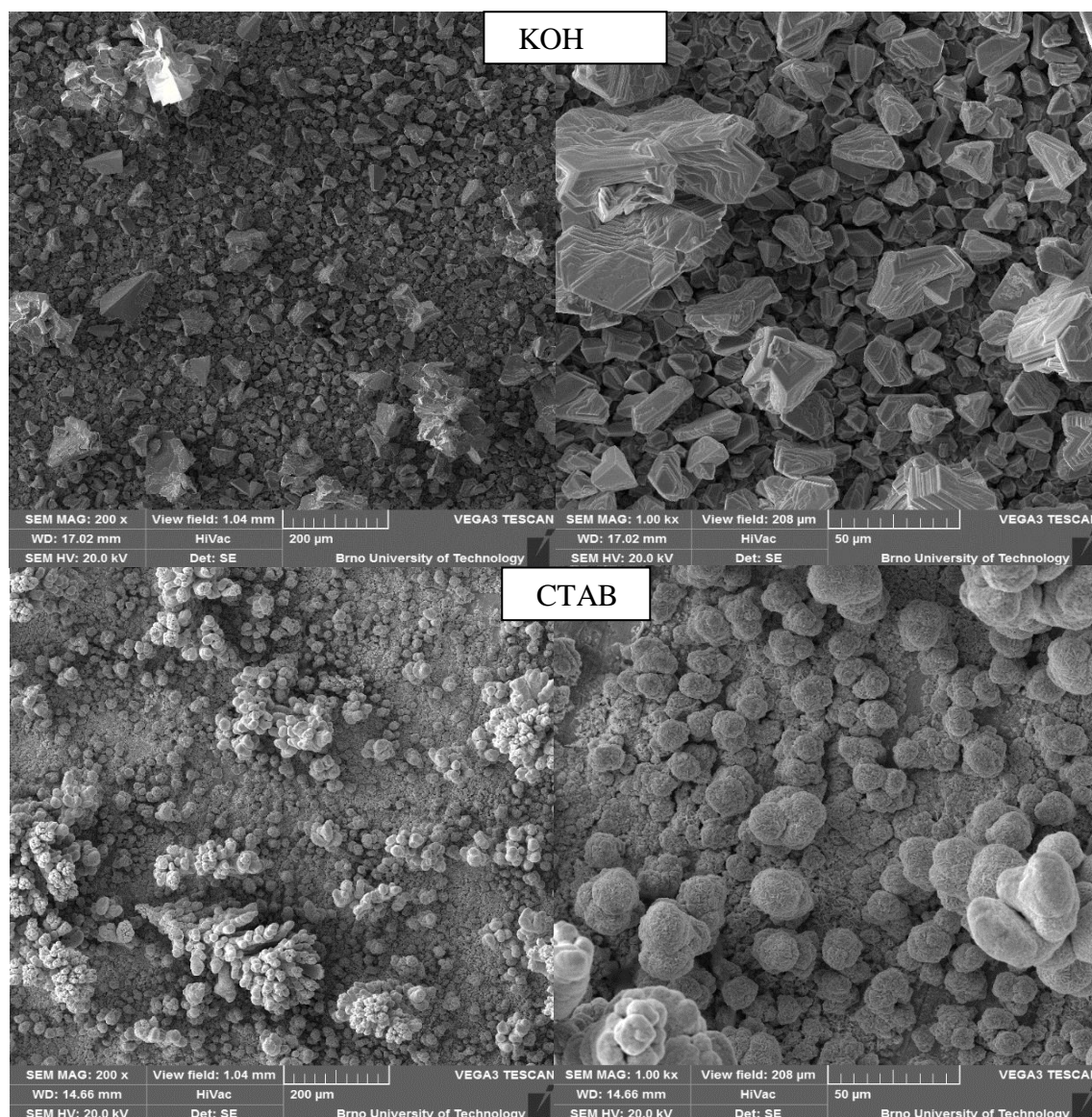
|       |                   | KOH   | CTAB  | Lugalvan G35 | Slovasol 2520/2 | Tween 20 |
|-------|-------------------|-------|-------|--------------|-----------------|----------|
| Zinek | h                 | 1     | 0     | 0            | 0               | 0        |
|       | k                 | 0     | 0     | 0            | 0               | 0        |
|       | l                 | 0     | 1     | 1            | 1               | 1        |
|       | March coefficient | 0,862 | 1,103 | 1,62         | 1,601           | 1,188    |
| Cín   | March coefficient | 0,67  | 0,566 | 0,45         | 0,54            | 0,312    |



Obr. 3. 15 Difrakční spektra pro vzorky Zn depositů ze supersaturovaného roztoku 6 mol/l KOH s přidanými organickými aditivami při vysokých proudových hustotách.

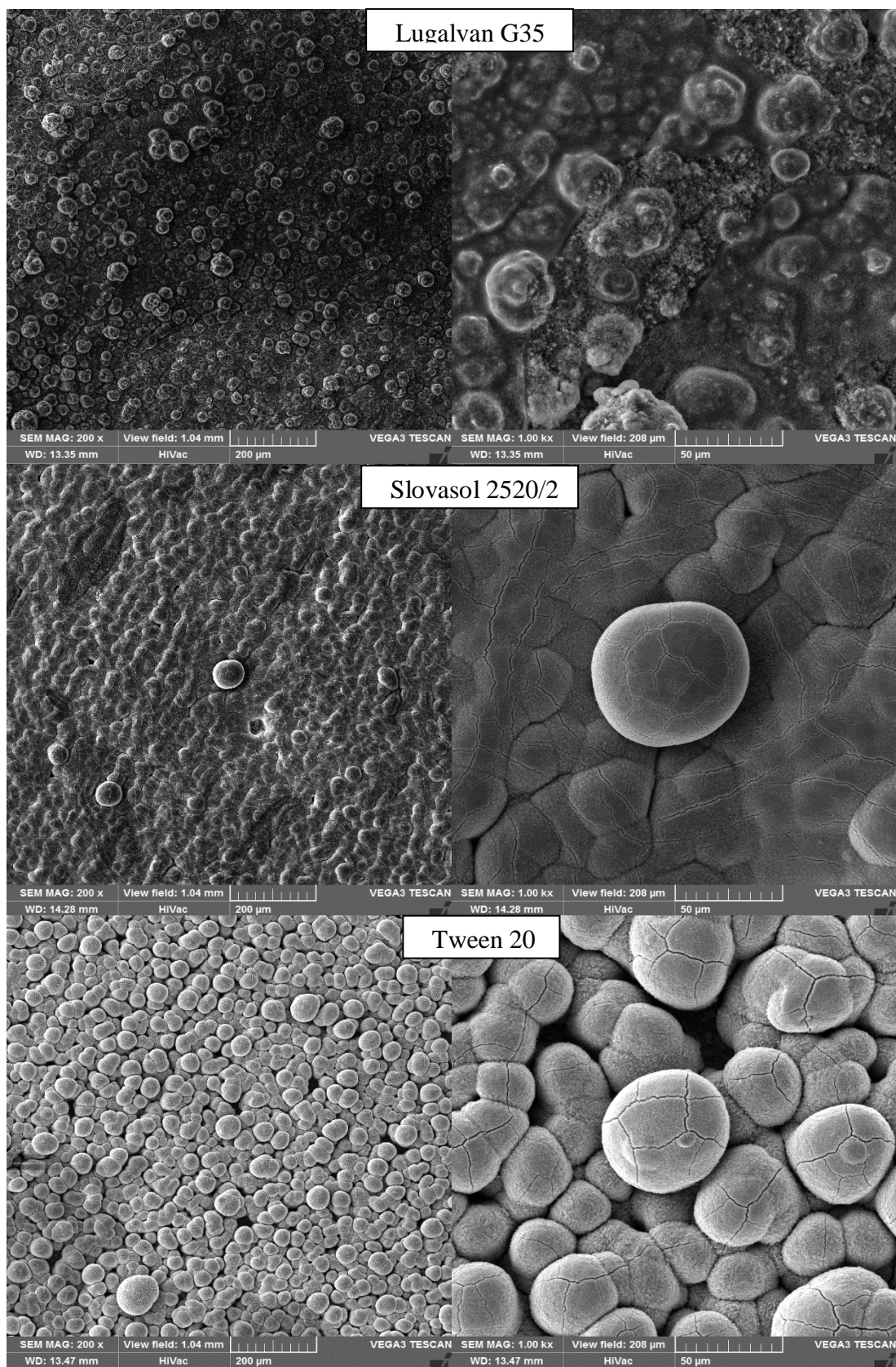
### 3.4.2 Studium morfologie zinku na záporné elektrodě

Při vysokých proudových hustotách mezi 15 a 30 mA/cm<sup>2</sup> je možné pozorovat tvorbu vrstvené struktury. Tvorba depozitové struktury je řízena jak difúzí, tak aktivačním procesem. U takto vysokých proudových hustot je možné u některých aditiv pozorovat tvorbu dendritů. Velikost a struktura depozitu byla zkoumána pomocí elektronového mikroskopu, ze kterého jsou níže uvedené fotografie ve zvětšení 200x a 1000x.



Obr. 3. 16 Struktura depozitů při vysokých proudových hustotách 20 mA/cm<sup>2</sup>. V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a pravo 1000x zvětšení.





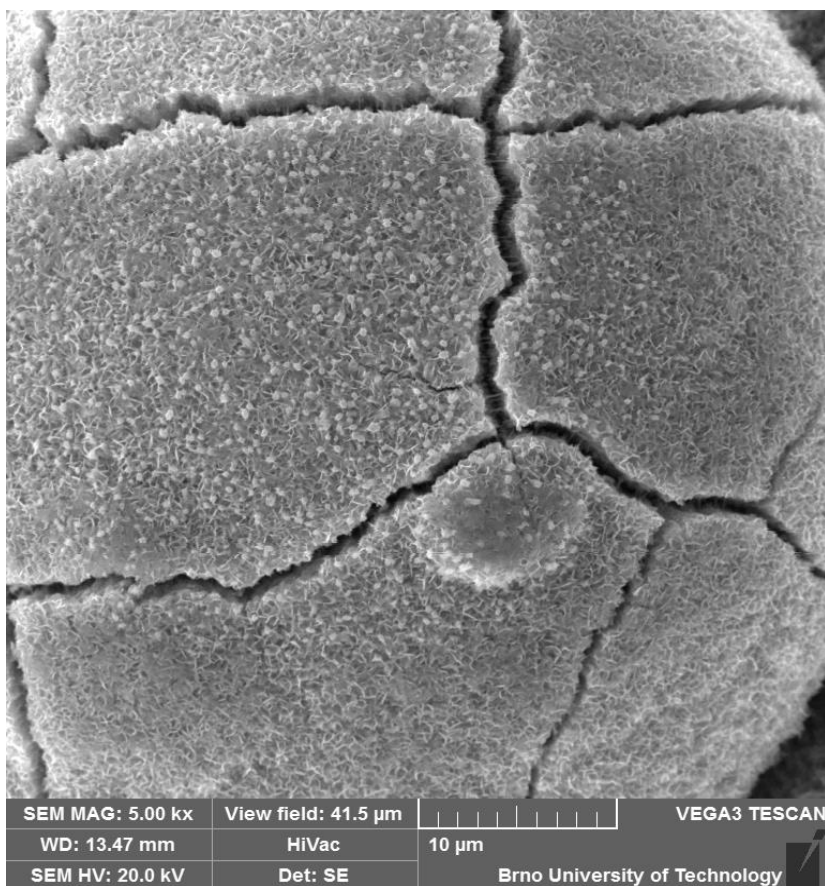
Obr. 3. 17 Struktura depozitů při vysokých proudových hustotách  $20 \text{ mA/cm}^2$ . V roztoku  $6 \text{ mol/l KOH}$  a  $30 \text{ g/l ZnO}$ . Aditiva s koncentrací  $500 \text{ ppm}$ . Vlevo  $200\times$  a pravo  $1000\times$  zvětšení.

U aditiva CTAB je možné pozorovat rovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše záporné elektrody. Rovnoměrný nárůst depozitu bylo možné také pozorovat u středních proudových hustot. Struktura depozitu byla tvořena ve vrstvách a byly vytvořeny kruhové shluky. Tyto shluky byly tvořeny částicemi ve tvaru úzkých kvádrů. Podle tvaru shluků je možné soudit, že růst částic byl stejný v každém směru.

V případě aditiva Lugalvan G35 bylo možné pozorovat nárůst shluků po celé ploše elektrody. Struktura těchto shluků byla tvořena mechovým depozitem s tvorbou dendritů. Struktura depozitu nevykazovala dobré difúzní vlastnosti.

Aditivum Slovasol 2520/2 vykazovalo rovnoměrný nárůst depozitu po celé ploše elektrody oproti středním proudovým hustotám. Struktura byla tvořena úzkými tyčinkami s předpokládanou vysokou porézností. U vysoce porézních vrstev je možné předpokládat rychlé reagování elektrodové vrstvy.

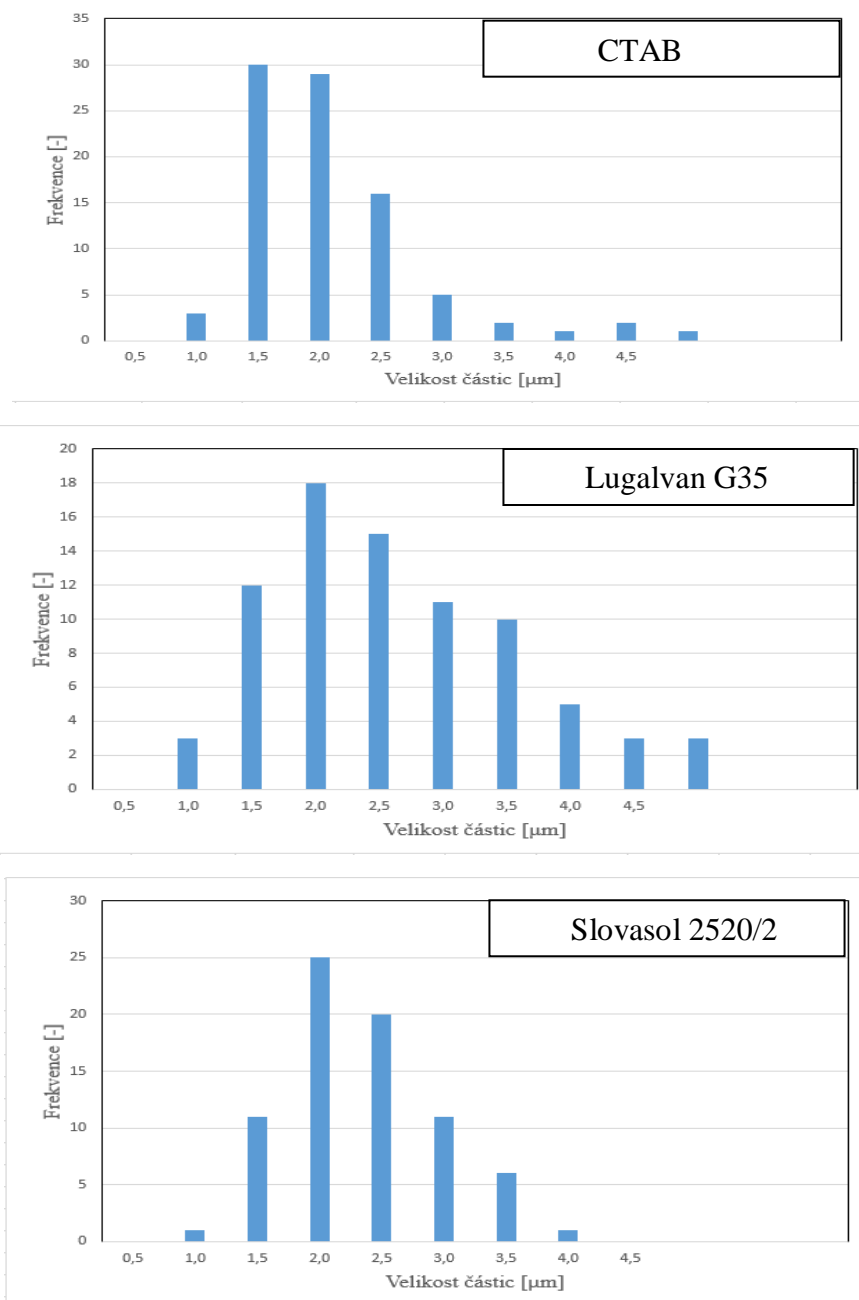
U aditiva Tween 20 byl pozorován nárůst kulovitých shluků, které byly tvořeny drobnými tyčinkami jako v případě nízkých a středních proudových hustotách. Tvar shluků poukazuje na rovnoměrný růst částic v každém směru. Nárůst depozitu na povrchu elektrody bude nahodilý a vysoce porézní. U tohoto aditiva bylo možné předpokládat rychlé reagování elektrodové vrstvy z důvodu dobré porozity.



Obr. 3. 18 Detail struktury depozitu pro aditivum Tween 20 při přiblížení 5000x.

### 3.5 Velikost deponovaných částic

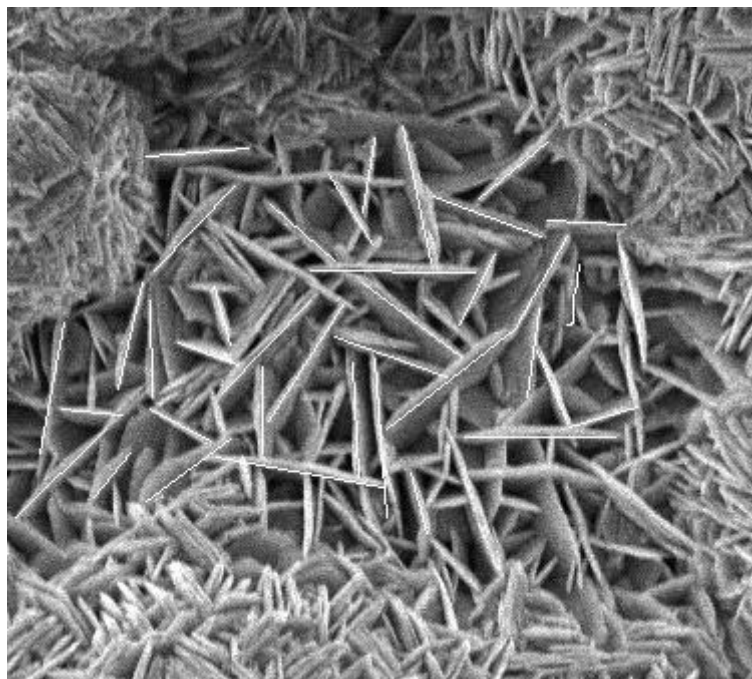
Pomocí programu ImageJ byla změřena velikost jednotlivých krystalů v deponovaných strukturách při středních proudových hustotách  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Výsledná data pak byla graficky interpretována pomocí histogramů. Měření byla provedena pouze na třech vzorcích (CTAB, Lugalvan G35 a Slovasol 2520/2) při středních proudových hustotách. Na ostatních vzorcích nebyla velikost částic měřena touto metodou. Na zbývající vzorky byla použita Halder- Wagnerova metoda.



Obr. 3. 19 Velikost deponovaných částic u vybraných aditiv při středních proudových hustotách změřených pomocí programu ImageJ.



Z naměřených histogramů je patrné, že velikost částic u jednotlivých deponovaných struktur je v řádu mikrometrů. Největší částice byly pozorovány u aditiva CTAB. Velikost částic byla stanovena v rozmezí 2 – 4  $\mu\text{m}$ . Velikost částic deponovaných za přítomnosti aditiva Slovasol 2520/2 byla změřena na 2 – 2,5  $\mu\text{m}$ . U aditiva Lugalvan G35 byla změřena nejmenší velikost částic, a to o velikosti mezi 1,5 – 2  $\mu\text{m}$ .

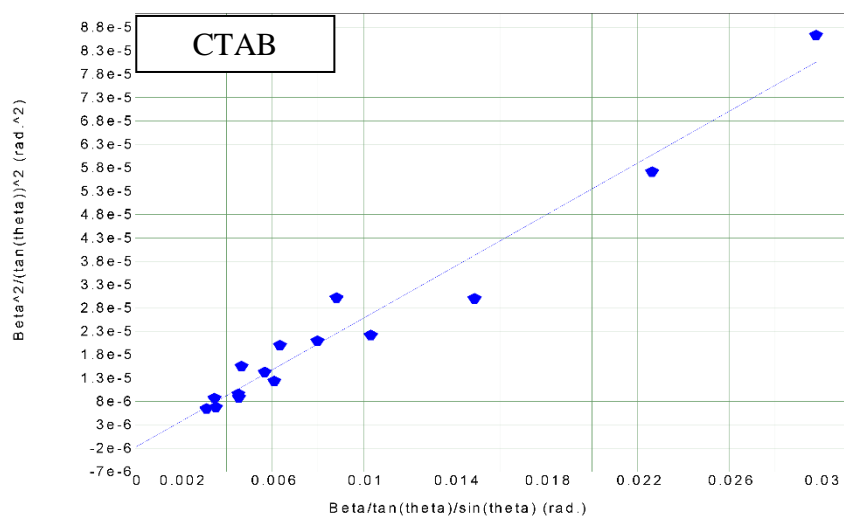


Obr. 3. 20 Vyznačené velikostí částic v programu ImageJ u aditiva Lugalvan G35.

Velikost částic byla také změřena na XRD pomocí Halder-Wagnerovy metody. Velikost částic nafocených na elektronovém mikroskopu a změřených pomocí programu ImageJ se zásadně lišila oproti velikosti částic změřených pomocí Halder-Wagnerovy metody. Velikosti částic byly odečteny z programu PDXL a následně byl přiložen Halder-Wagnerův graf (Obr. 3. 20). V tabulce jsou uvedeny velikosti částic s chybou uvedenou v závorce pro jednotlivá aditiva při nízkých, středních a proudových hustotách. Měření obsahující velkou chybu při Halder-Wagnerově metodě jsou podbarvena. Tato chyba byla způsobena přítomností velkých částic v posuzované struktuře. Vyhodnocení velikosti částic byla provedena s externím standardem LaB6.

Tab. 3. 4 Velikosti deponovaných částic změřených Halder-Wagnerovou metodou.

|                             |                          | KOH        | CTAB       | Lugalvan G35 | Slovasol 2520/2 | Tween 20   |
|-----------------------------|--------------------------|------------|------------|--------------|-----------------|------------|
| <b>Velikost částic (μm)</b> | nízké proudové hustoty   | 0,062 (22) | 0,071 (82) | 0,068 (49)   | 0,036 (34)      | 0,028 (41) |
|                             | střední proudové hustoty | 0,030 (56) | 0,052 (70) | 0,058 (33)   | 0,091 (65)      | 0,023 (26) |
|                             | vysoké proudové hustoty  | 0,001 (3)  | 0,030 (25) | 0,04 (32)    | 0,017 (18)      | 0,016 (16) |



Obr. 3. 21 Halder-Wagnerův graf velikostí částic u aditiva CTAB.

## 4 ZÁVĚR

Nosnou částí bakalářské práce byla experimentální část, jejímž hlavním úkolem bylo zjištění dopadu komerčně dostupných organických látek na dendritický růst tvořený na záporné elektrodě.

Pro zkoumání byly zvoleny tyto povrchově aktivní látky: neinogenní detergent Tween 20, komerčně využívané leštidlo Lugalvan G35, CTAB a Slovasol 2520/2. Dále byl pro porovnání zvolen roztok KOH bez výše uvedených přidaných aditiv.

Při nízké proudové hustotě bylo u aditiva CTAB možné pozorovat nerovnoměrný nárůst depozitu s nízkou porozitou. Z tohoto důvodu bude u aditiva CTAB pomalá reakce elektrodové vrstvy. U aditiva Lugalvan G 35 a Slovasol 2520/2 byl pozorován nárůst depozitu složeného z částic ve tvaru šupinek. Depozit tvořený šupinkami vykazoval dobrou porozitu. U aditiva Tween 20 došlo k nárůstu silně porézních shluků částic po celé ploše elektrody. Porézní struktura je důležitým faktorem pro rychlé reagování elektrodové vrstvy.

Pro střední proudové hustoty, s důrazem na tvorbu mechového depozitu, projevila všechna aditiva kladný vliv na deponovanou strukturu. Kladný vliv byl pozorován jako vytváření shluků krystalků u aditiv Slovasol 2520/2 a Lugalvan G35. U aditiva CTAB byl pozorován oproti nízkým proudovým hustotám rovnoměrný nárůst depozitu. U aditiva Tween 20 byl pozorován nárůst shluků porézních tyčinek v kruhovém tvaru. Tento jev je pozitivní jednak z důvodu rovnoměrného růstu ve všech směrech a také pro jeho dobré difúzní vlastnosti z důvodu vysoké poréznosti tyčinek. Struktura depozitu u aditiva Tween 20 byla velmi podobná struktuře naměřené při nízkých proudových hustotách.

Při vysokých proudových hustotách u aditiva CTAB bylo možné pozorovat rovnoměrný nárůst po celé ploše elektrody jako u středních proudových hustot. Struktura depozitu byla tvořena částicemi ve tvaru úzkých kvádrů. U aditiva Lugalvan G35 došlo k nárůstu shluků, které byly tvořeny mechovým depozitem s tvorbou dendritů. Struktura depozitu nevykazovala dobré difúzní vlastnosti. Struktura depozitu u aditiva Slovasol 2520/2 byla vysoce porézní, a proto lze předpokládat rychlé reagování elektrodové vrstvy. U aditiva Tween 20 byl pozorován nárůst kulovitých shluků tvořených drobnými tyčinkami. Struktura byla vysoce porézní jako v případě nízkých a středních proudových hustot.

U všech proudových hustot aditiva významně ovlivnila strukturu depozitu. Jako nejlepší aditivum se jeví Tween 20. U všech měřených proudových hustot byla depozitová struktura vysoce porézní, a proto docházelo k rychlému reagování elektrodové vrstvy. Ostatní aditiva měla také pozitivní vliv na potlačení mechového depozitu, ale nedošlo k tomu u všech proudových hustot. Pro další zkoumání

je zajímavé aditivum CTAB, které projevilo potlačení mechového depozitu u vysokých proudových hustot.

Tato problematika je v současné době velmi aktuální z důvodu vysokého nárůstu přenosných zařízení, která pro svoji funkci vyžadují elektrickou energii, a účinného dlouhodobého uchování elektrické energie.

Dalším praktickým pokusům bych se rád věnoval v rámci inženýrského studia. Na podzim by měl vzejít ze změřených výsledků článek do ECS transactions. Část výsledků z bakalářské práce byla prezentována na studentské soutěžní konferenci STUDENT EEICT 2017 ve formě článku s názvem „Study of Effect of Organic Additives on the Morfology of Zinc Deposit“.

# LITERATURA

- [1] Baterie a akumulátory: Definice. *Abeceda baterií a akumulátorů: Battex* [online]. 2017 [cit. 2016-12-03]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/definice>
- [2] LINDEN D., REDDY T. B. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-713-5978-8.
- [3] ZHENG Y., WANG J., CHEN H., ZHANG J., CAO C. Effects of barium on the performance of secondary alkaline zinc electrode, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84:1, 99-106.
- [4] ARMSTRONG R. D., BELL M. F. The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution. *Electrochemistry*. Londýn: 1974. ISBN 9780851860374.
- [5] THOMAS S., COLE I., SRIDHAR M., BIRBILIS N. Revisiting zinc passivation in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*. 2013, 97, 192-201.
- [6] THOMAS S., COLE I., SRIDHAR M., BIRBILIS N. Revisiting zinc passivation in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*. 2013, 97, 192-201.
- [7] CHLADIL L. *Studium jevů limitující životnost sekundárních článků Ni-Zn*. Brno: 2014. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, Ph.D.
- [8] MCBREEN J. Zinc Electrode Shape Change in Secondary Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1972, 119:12, 1620-1628.
- [9] MCBREEN J. Nickel/zinc batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 1994, 51:1, 37-44 [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378775394019541>
- [10] WANG R. Y., KIRK D. W., ZHANG X. G. Characterization and Growth Mechanism of Filamentous Zinc Electrodeposits. *ECS Transactions*. 2007, 2007:16, 19-27.
- [11] GOMES A., PEREIRA M. da Silva. Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochimica Acta*, 2006, 51:7, 1342-1350.
- [12] CHENG J., WEN Y-H., CAO G-P. YANG Y-S. Influence of zinc ions in electrolytes on the stability of nickel oxide electrodes for single flow zinc–nickel batteries. *Science Direct* [online]. 2011, 196:3, 1589–1592 [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310013273>

- [13] MANSFELD F., GILMAN S. The Effect of Lead Ions on the Dissolution and Deposition Characteristics of a Zinc Single Crystal in 6N KOH. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970, 117:5, 588.
- [14] *Lugalvan G35* [online]. BASF [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.com/products/download?grade=14391&type=tds>
- [15] *CTAB* [online]. Sigma-Aldrich [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/papers/25016644>
- [16] *Tween 20* [online]. Sigma-Aldrich [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: [http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product\\_Information\\_Sheet/1/p9416pis.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/p9416pis.pdf)
- [17] *Slovasol 2520/2* [online]. Sigma-Aldrich [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: [http://www.incosmetics.com/\\_\\_novadocuments/40168?v=635173586241500000](http://www.incosmetics.com/__novadocuments/40168?v=635173586241500000)
- [18] Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. *Nanosystémy* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého, 2009 [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: [http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova\\_sem.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf)
- [19] ŽÁK. C. *Rentgenová difrakce a studium struktury látek*. Brno: Státní pedagogické nakladatelství, 1982. 214s.
- [20] PECHARSKY V. K., ZAVALIJ P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2009, 2nd edition. ISBN 9780387095790.
- [21] *Spektrum elektromagnetického záření* [online]. Holešov: 2010 [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: [http://www.gymhol.cz/projekt/fyzika/11\\_elmag/elmag.pdf](http://www.gymhol.cz/projekt/fyzika/11_elmag/elmag.pdf)
- [22] *"MiniFlex" Application training materials: Manual for Rigaku XRD*. Rigaku Europe SE, 2009.
- [23] DINNEBIER R. E., BILLINGE S. J. L. *Powder Diffraction - Theory and Practice*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. 53s. ISBN 978-0-85404-231-9.
- [24] *D2phaser* [online]. 2017 [cit. 2017-05-31]. Dostupné z: <http://www.d2phaser.com/en/>
- [25] Rigaku Miniflex 600. *Science and Technology Facilities Council* [online]. 2017 [cit. 2017-05-08]. Dostupné z: <http://www.isis.stfc.ac.uk/support-laboratories/materials-characterisation-lab/rigaku-miniflex-60015292.html>
- [26] FILIP J. *RTG prášková difrakce a RTG fluorescenční spektroskopie v (nano)materiálovém výzkumu* [online]. PřF UPOL [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/8/difrakce.pdf>

- [27] LOUB J. *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. 1. vydání. Praha: SPN Praha, 1987. 142s.
- [28] DANIŠ. S. Programy na rietveldovskou analýzu. *Fullprof a GSAS* [online]. [cit. 10. 2. 2011] Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2003/danis.htm>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

|   |    |
|---|----|
| Obr. 1. 1 Pourbaixův diagram pro oblast s nízkou koncentrací částic zinku. Upraveno dle [5] .....   | 12 |
| Obr. 1. 2 Diagram znázorňující zinkové fáze v pH 0-14. Převzato z [5] .....   | 14 |
| Obr. 1. 3 Vliv teploty na kapacitu baterie při vybíjení na různé hodnoty. Převzato z [12] .....   | 14 |
| Obr. 2. 1 Interakce elektronů s měřeným preparátem. Převzato z [18].....  | 16 |
| Obr. 2. 2 Příprava vzorku na skličko (vlevo). Vzorek připravený pro měření (vpravo). Převzato z [24]. .....   | 22 |
| Obr. 2. 3 Vnitřní uspořádání rentgenového difraktometru Rigaku Miniflex 600 HR. Převzato z [25]. .....  | 20 |
| Obr. 3. 1 Schéma průběhu experimentu. ....  | 26 |
| Obr. 3. 2 Průběh přípravy elektrod.....   | 27 |
| Obr. 3. 3 Očištěné elektrody po vytvrzení lepidla, připravené pro depozici .....  | 28 |
| Obr. 3. 4 Depozice zinku v tříelektrodovém zapojení. ....   | 29 |
| Obr. 3. 5 Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení pro roztoky s přidanými aditivami s koncentrací 500 ppm při nízkých proudových hustotách..... | 26 |
| Obr. 3. 6 Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení pro roztoky s přidanými aditivami s koncentrací 500 ppm při nízkých proudových hustotách..... | 27 |
| Obr. 3. 7 Časový průběh elektrického potenciálu pro depozici v tříelektrodovém zapojení pro roztoky s přidanými aditivami s koncentrací 500 ppm při nízkých proudových hustotách..... | 28 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Obr. 3. 8  | Difrakční spektra pro vzorky Zn depositů ze supersaturovaného roztoku 6 mol/l KOH s přidanými organickými aditivami při nízkých proudových hustotách.....                                | 31 |
| Obr. 3. 9  | Struktura depositů při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm <sup>2</sup> . V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení.....    | 32 |
| Obr. 3. 10 | Struktura depositů při nízkých proudových hustotách 5 mA/cm <sup>2</sup> . V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení.....    | 33 |
| Obr. 3. 11 | Detail struktury depositu při přiblížení 5000 x. Vlevo pro aditivum Lugalvan G35 a vpravo pro aditivum Tween 20. ....  | 34 |
| Obr. 3. 12 | Difrakční spektra pro vzorky Zn depositů ze supersaturovaného roztoku 6 mol/l KOH s přidanými organickými aditivami při středních proudových hustotách.....                              | 36 |
| Obr. 3. 13 | Struktura depositů při středních proudových hustotách 10 mA/cm <sup>2</sup> . V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení..... | 37 |
| Obr. 3. 14 | Struktura depositů při středních proudových hustotách 10 mA/cm <sup>2</sup> . V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení..... | 38 |
| Obr. 3. 15 | Difrakční spektra pro vzorky Zn depositů ze supersaturovaného roztoku 6 mol/l KOH s přidanými organickými aditivami při vysokých proudových hustotách.....                               | 41 |
| Obr. 3. 16 | Struktura depositů při vysokých proudových hustotách 20 mA/cm <sup>2</sup> . V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení.....  | 42 |
| Obr. 3. 17 | Struktura depositů při vysokých proudových hustotách 20 mA/cm <sup>2</sup> . V roztoku 6 mol/l KOH a 30 g/l ZnO. Aditiva s koncentrací 500 ppm. Vlevo 200x a vpravo 1000x zvětšení.....  | 43 |
| Obr. 3. 18 | Detail struktury depositu pro aditivum Tween 20 při přiblížení 5000x...45  |    |
| Obr. 3. 19 | Velikost deponovaných částic u vybraných aditiv při středních proudových hustotách změřených pomocí programu ImageJ.....   | 46 |



|            |  |    |
|------------|--|----|
| Obr. 3. 20 | Vyznačené velikostí částic v programu ImageJ u aditiva Lugalvan G35..... | 47 |
| Obr. 3. 21 | Halder-Wagneruv graf velikostí částic u aditiva CTAB.....                | 48 |