



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

MIKROSKOPICKÁ POZOROVÁNÍ STRUKTUR AKTIVNÍ HMOTY ZÁPORNÉ ELEKTRODY OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

MICROSCOPIC OBSERVATIONS OF ACTIVE MASS STRUCTURES OF THE NEGATIVE ELECTRODE
OF A LEAD – ACID BATTERY

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jana Zimáková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2020

Abstrakt

Dizertační práce se zabývá studiem vlivu aditiv na vlastnosti záporné elektrody olověného akumulátoru. Práce se zaměřuje na zkoumání rozhraní aditivum/základní materiál pro zápornou elektrodu (tzv. aktivní hmota) pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Jako základní materiál byl použit olověný plech, na který bylo nanášeno dané aditivum. Konkrétně byly zkoumány vlivy uhlíku, TiO_2 , skelných vláken a látky Indulin AT. Záporná elektroda byla potenciostatem cyklována definovaným způsobem a morfologie jejího povrchu průběžně snímána pomocí AFM. Vznikla tak časová posloupnost snímků, na kterých jsou zaznamenány děje na povrchu elektrody během jejího nabíjení/vybíjení. Tyto záznamy slouží k lepšímu pochopení vlivu aditiv na výsledné vlastnosti článků olověného akumulátoru, konkrétně na schopnost vytvářet nebo naopak rozpouštět krystalky PbSO_4 , které vznikají během vybíjení a jsou zodpovědné za pokles celkové kapacity – postupnou sulfataci povrchu.

Klíčová slova

aktivní hmota, záporná elektroda, aditiva, sulfatace, cyklování

Abstract

This doctoral dissertation deals with the study of the effect of additives on the properties of the negative electrode of a lead-acid battery. The work focuses on the investigation of the additive/base material interface for the negative electrode (so-called active mass) using atomic force microscopy (AFM). A lead sheet was used as the base material, on which the given additive was applied. The effects of carbon, TiO₂, glass fibers and Indulin AT were specifically investigated. The negative electrode was cycled by a potentiostat in a defined manner and the morphology of the electrode surface was continuously scanned by AFM. This created a time sequence of images on which events on the surface of the electrode during its charging/discharging were captured. These records serve to better understand the effect of additives on the resulting properties of constructed lead-acid cells, specifically on the ability to form or dissolve PbSO₄ crystals, which are formed during cell discharge and are responsible for the decrease in total capacity - gradual surface sulfation.

Key words

active mass, negative electrode, additives, sulfation, cycling

Bibliografická citace

ZIMÁKOVÁ, J. *Mikroskopická pozorování struktur aktivní hmoty záporné elektrody olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2020. 104 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma „*Mikroskopická pozorování struktur aktivní hmoty olověného akumulátoru*“ vypracovala samostatně pod vedením školitele dizertační práce doc. Ing. Petra Bači, Ph.D. a s použitím literatury, kterou jsem uvedla v seznamu literatury.

V Brně dne 31.8.2020

.....

Ing. Jana Zimáková

Poděkování

Děkuji vedoucímu dizertační práce doc. Ing. Petrovi Bačovi, Ph.D. za cílené vedení při plnění úkolů dizertační práce, za věcné připomínky a cenné rady.

Děkuji také Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru a vybavení v rámci realizace experimentů.

Děkuji také kolegům Ing. Sebastianovi Vaculíkovi a Ing. Pavlovi Čudkovi, PhD. za veškerou jejich pomoc při realizaci měření.

Nakonec bych ráda poděkovala celé své rodině za podporu a trpělivost během dlouhých let studia a zpracování dizertační práce.

Obsah

1	Úvod	11
2	Princip funkce olověného akumulátoru	13
3	Konstrukce olověného akumulátoru	16
4	Typy olověných akumulátorů	20
4.1	Konvenční (zaplavené) akumulátory	20
4.2	Bezúdržbové olověné akumulátory – VRLA.....	20
4.2.1	AGM (Absorbed Glass Mat).....	21
4.2.2	Gelový akumulátor	21
5	Degradační mechanismy – předčasná ztráta kapacity	22
6	Mikroskopické techniky pro pozorování povrchu vzorků	23
6.1	Optická mikroskopie.....	23
6.1.1	Mikroskopie s polarizovaným světlem	25
6.1.2	Mikroskopie temného pole (Dark field microscopy).....	25
6.1.3	Konfokální mikroskopie	25
6.1.4	Optická mikroskopie blízkého pole	25
6.1.5	Fluorescenční mikroskopie.....	25
6.1.6	Stereo mikroskopie.....	25
6.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	26
6.3	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	27
6.4	Mikroskopie skenovací sondou (SPM)	28
6.4.1	STM.....	31
6.4.2	AFM	32
6.4.3	EC – AFM.....	34
7	Dosavadní vývoj.....	35
7.1	In-situ mikroskopická pozorování reakcí na povrchu olověné elektrody.....	35
7.2	Příjem náboje	36
7.3	Vliv příměsí na výsledné vlastnosti.....	36
7.3.1	Indulin AT / expandéry	36
7.3.2	BaSO ₄ a SrSO ₄	37
7.3.3	Skelná vlákna	38
7.3.4	Ebonex.....	38
7.3.5	TiO ₂	39
7.3.6	Uhlík.....	39
7.3.7	SiO ₂	40
8	Cíle disertační práce	41

9	Přístrojové vybavení	42
10	Příprava před měřením	44
10.1	Analýza Pb plechu.....	44
10.2	Rovinnost povrchu.....	45
10.3	Úprava elektrochemické cely	45
11	Počáteční měření na AFM	47
11.1	Roztok pH 2	47
11.2	AFM měření – koncentrace 1,24 g/cm ³	50
12	Pozorování povrchu elektrody se zabudovanými aditivami	56
12.1	AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem.....	57
12.2	AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem a TiO ₂	64
12.3	AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem a uhlíkem CR2996. 72	
12.4	AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem a aditivem Indulin AT 82	
13	Závěr	90
14	Literatura.....	94
	Vybraná publikační činnost autora.....	98
15	Seznam obrázků	99
16	Seznam tabulek	102
17	Seznam symbolů a zkratk	103

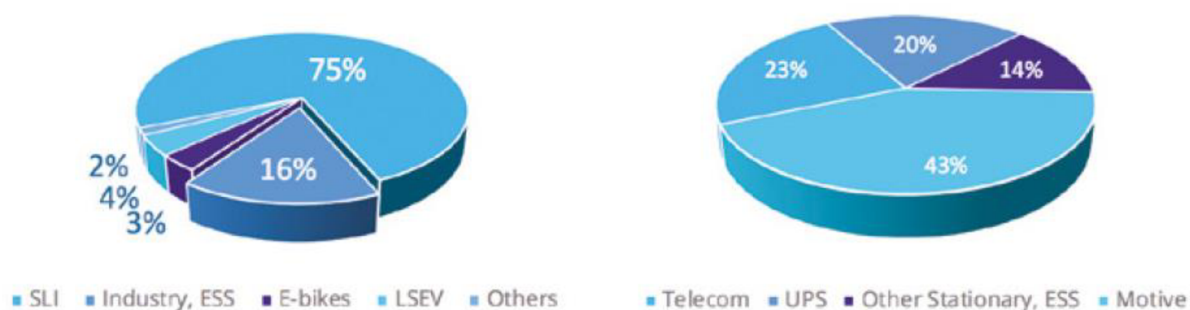
1 Úvod

Obrovský nárůst poptávky po skladování energie v bateriích je hnací silou pro návrh a dodávání stále účinnějších a inovativnějších baterií. Provádění špičkového, tržně orientovaného výzkumu a inovací nebylo nikdy vyšší prioritou pro vlády i pro společnosti. Proto se Consortium for Battery Innovation (CBI), jehož podporu získaly i laboratoře olověných akumulátorů na Ústavu elektrotechnologie, zaměřuje na výzkumné projekty, které povedou ke skutečnému pokroku v oblasti zvýšení výkonu baterií a které budou splňovat stále rostoucí požadavky koncových uživatelů.

U systémů na skladování energie, které podporují projekty v oblasti užitkových a obnovitelných zdrojů energie, roste poptávka v důsledku toho, že vlády po celém světě stanovují ambiciózní cíle pro dekarbonizaci a elektrifikaci. Tento růst je tak výrazný, že poptávku nemůže uspokojit pouze jedna technologie. Olověné baterie jsou jednou z technologií, jejichž rozsah a výkonnost jsou tyto požadavky schopny splnit a zajistit dosažení těchto ambiciózních cílů. Hlavní prioritou technického výzkumu se tak stalo zvyšování hustoty akumulované energie na jednotku hmotnosti (objemu). Prodloužení životnosti (cyklovatelnosti) baterií by přispělo ke snížení provozních nákladů, což je klíčový parametr pro veřejné služby a aplikace obnovitelných zdrojů energie.

Za 25 let od svého založení bylo Consortium velmi úspěšné v oblasti výzkumu cyklovatelnosti, zavedení automobilových baterií v mikro-hybridních aplikacích a mnoha dalších aplikacích. Zavedení technologie start-stop v automobilech, je jen jedním z příkladů inovace v tomto odvětví. Touto novou technologií se přispívá ke snížení emisí ve vozidlech a k cílům vedoucím ke zlepšení v oblasti změny klimatu.

Průmysl baterií zaznamenal v posledních letech nebývalý růst. Olověné baterie se stále používají v automobilových a průmyslových aplikacích a představují 75 % podíl z celosvětového množství dobíjecích akumulátorů. Na trh vstoupily nové technologie a zejména lithium-iontové baterie zaznamenaly výrazný růst aplikací v elektrických vozidlech všech typů a ve skladování energie. Prognózy analytické firmy Avicenne [1] naznačují, že dojde k nárůstu olověných baterií, zejména pro automobilové aplikace. Obr. 1 ukazuje odhadovaný prodej olověných baterií v automobilovém průmyslu podle typu:



Obr. 1: nárůst použití baterií v oblastech skladování energie [1]

Dle dosavadního vývoje se v příštích 5 – 10 letech také předpokládá výrazný nárůst poptávky po skladování energie:

- V roce 1990 byl trh s nabíjitelnými bateriemi rozdělen na dvě skupiny: olověné baterie celosvětově zaujímaly ~ 15 miliard USD a nikl-kadmiové baterie ~ 3 miliardy USD.
- Do roku 2017 se trh s hlavními bateriemi rozrostl na 37 miliard USD a prodej lithium- iontových baterií činil 36 miliard USD (včetně ~ 3 miliard USD pro trh zahrnující nikl- metal hydrid baterie, které tak vytlačily nikl-kadmium)
- Olověné baterie však představují 75% trhu v MWh díky velkému cenovému rozdílu v \$ /MWh.
- Do budoucna bude prodej Li-ion baterií nadále růst a očekává se, že celkový trh baterií se do roku 2025 zdvojnásobí na hodnotu ~ 150 miliard USD.

Existují významné příležitosti pro růst pokrokových olověných baterií v oblasti systému skladování energie (ESS – Energy Storage Systems), zejména ve třech klíčových odvětvích:

1. *Integrace obnovitelné energie*: K podpoře inteligentních sítí a vzdálených zdrojů energie, pro které jsou olověné baterie ideálně vhodné, bude zapotřebí široká škála systémů. CBI vytvořilo případové studie po celém světě, ve kterých se prokazuje účinnost olověných baterií.
2. *ESS pro rezidenční aplikace*: Tento trh je sdílen s lithium-iontovými bateriemi a lze očekávat, že se bude podíl na trhu vyvíjet v závislosti na nákladech a výkonu. Olověné baterie se v současnosti v těchto aplikacích používají v Indii, Číně a Africe.
3. *ESS pro komerční a průmyslové aplikace*: V tomto odvětví existují vynikající příležitosti pro rozšíření použití olověných baterií, zejména pro obytné aplikace v Indii, Číně a Africe

Problematice olověných akumulátorů se v současné době na světě věnuje několik výzkumných skupin zařazených do CBI. K analýze se, kromě klasických elektrochemických metod, využívají studie pomocí elektronové mikroskopie (SEM), cyklické voltametrie (CV) v kombinaci s elektrochemickou mikroskopií atomárních sil (EC-AFM), elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) a rentgenové difrakce (XRD).

2 Princip funkce olověného akumulátoru

Olověné akumulátory se řadí mezi sekundární články. Sekundární články a baterie lze znovu nabít, stokrát až tisíckrát. Chemické reakce, které zde probíhají, jsou reversibilní, s nábojovou účinností často přes 95 %.

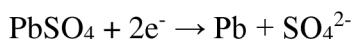
Po ponoření dvou stejných olověných destiček do zředěné kyseliny sírové probíhají následující procesy:

- molekuly kyseliny sírové H_2SO_4 ve vodném roztoku jsou disociovány na anionty SO_4^{2-} , HSO_4^- a kationty H^+
- olověné elektrody v prostředí kyseliny sírové začnou uvolňovat olověné kationty Pb^{2+} , čímž získají záporný náboj
- v nejbližší blízkosti povrchu olověných destiček se kationty olova a anionty SO_4^{2-} chemicky navážou a vytvoří síran olovnatý PbSO_4 . Na obou deskách se vytvoří tenká vrstva PbSO_4 .

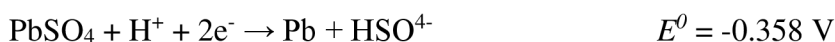
Napětí mezi deskami je nulové; dostali jsme pouze nenabitou baterii.

Nabíjení (Obr. 2): obě elektrody jsou připojeny ke zdroji stejnosměrného proudu - začíná elektrolýza. Kationty H^+ se přesouvají na desku připojenou k zápornému pólu zdroje stejnosměrného proudu, zatímco anionty HSO_4^- a SO_4^{2-} se pohybují ke kladnému pólu.

Na záporné elektrodě probíhají reakce:



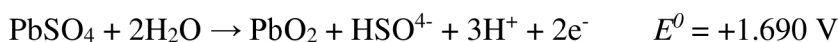
a



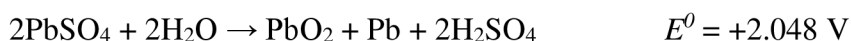
Na kladné elektrodě:

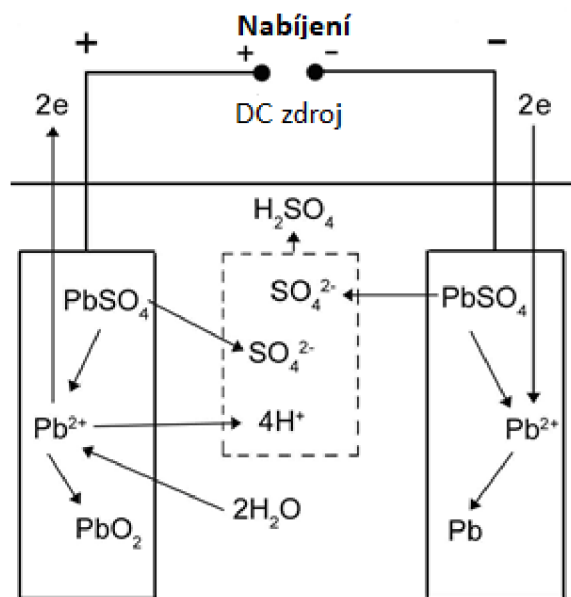


a



Celková reakce pak vypadá následovně:





Obr. 2: nabíjení olověného akumulátoru [4]

Během nabíjení se vytvářejí molekuly kyseliny sírové v roztoku a elektrolyt se stává více koncentrovaným. Po ukončení nabíjení je záporná elektroda pokryta šedým houbovým olovem, zatímco kladná elektroda je pokryta červenohnědým oxidem olovičitým.

Napětí olověného článku je mezi 2,0 - 2,1 V.

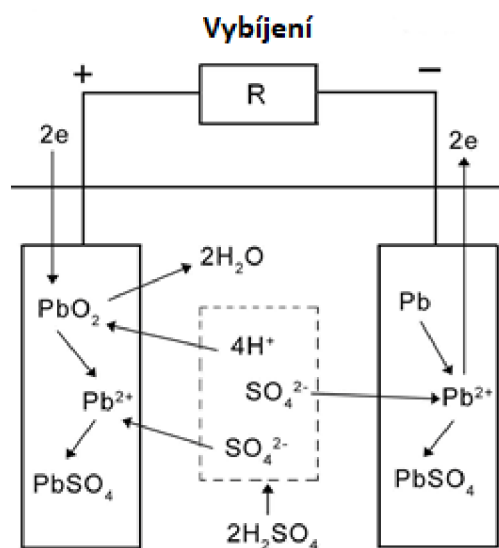
Množství materiálů obsažených v elektrolytu a na elektrodách zůstává nezměněno, elektrická energie byla přeměněna na chemickou energii vazeb aktivních hmot.

Na konci nabíjení, po přeměně většiny síranů, prudce roste napětí baterie a začíná se vyvíjet vodík na záporné elektrodě. Kladná elektroda začíná uvolňovat molekulární kyslík, když se článek blíží stavu nabití 85 – 90 %. Proto je běžnou praxí dodávat do baterie alespoň 10 % přebití, aby se získala plná vybíjecí kapacita. Toto přebití je doprovázeno tvorbou velkého množství kyslíku a vodíku při elektrolyze (slangově plynování). Tato elektrolyza zkracuje životnost baterie. Z tohoto důvodu je tedy užitečné omezit elektrolyzu například úpravou nabíjecího režimu - nabíjení s omezením napětí blízko plynovacího napětí kolem 2,45 V.

Vybíjení (Obr. 3) - na obou elektrodách probíhají opačné reakce než během nabíjení. V obou případech aktivní hmota pracující jako proudotvorná síť - vodič elektronů (polovodivý oxid olovnatý, PbO_2 , v pozitivní desce; kovové olovo, Pb , v negativní) reaguje s kyselinou sírovou za vzniku nevodivého pevného produktu síranu olovnatého, $PbSO_4$.



Obě vybíjecí reakce jsou doprovázeny zvýšením objemu pevné fáze. Zvýšení objemu při transformaci PbO_2 na $PbSO_4$ je cca o 92 %, zatímco pro Pb na $PbSO_4$ je cca o 164 % [2].



Obr. 3: vybíjení olověného akumulátoru [4]

Zásadní vlastností elektrod je jejich porézní struktura, která umožňuje pronikání elektrolytu do objemu elektrod. Pórovitost nabitých elektrod je asi 50 % a velikost pórů je na kladné elektrodě od 0,2 do 2 μm a na záporné elektrodě kolem 10 μm . Specifický povrch kladných elektrod je asi 6 m^2/g (30 m^2/cm^3). Během vybíjení poréznost povrchu elektrod značně klesá, protože měrný objem vyrobeného PbSO_4 (48,2 cm^3/mol) je vyšší než měrný objem Pb (18,26 cm^3/mol) a PbO_2 (24,6 cm^3/mol), PbSO_4 pak vyplňuje póry obou elektrod [2, 3].

Při maximalizaci výkonu baterie je nutno dbát na: dostatečný přísun iontů kyseliny, množství pevných reakčních složek s vysokou povrchovou plochou, udržování dobrého elektronového kontaktu mezi částicemi aktivního materiálu (zejména v pozitivních elektrodách, které vykazují během nabíjení - vybíjení tendenci k expanzi) a minimalizaci izolačních účinků PbSO_4 .

V ideálním případě by byla vybíjecí kapacita při cyklování článku konstantní. Praktické využití aktivních materiálů je však obecně omezeno na podstatně méně než 50 %, když je vybíjení prováděno rychlostí 5 C nebo méně. Jak cyklování postupuje, řada dalších procesů („tzv. degradační mechanismy“) může tento omezený výkon dále rychle snižovat.

Kapacita baterie (v Ah nebo Wh) je vysoce závislá jak na rychlosti vybíjení, tak na teplotě. Při nižším vybíjecím proudu narůstá hloubka vybití, a proto se snižuje životnost olověné baterie - při vybíjení se reakci účastní více aktivní hmoty, čímž se urychlují degradační mechanismy.

Dalším důležitým parametrem článku je jeho vnitřní odpor (většinou v $\text{m}\Omega$). Jeho hodnota závisí na teplotě, hustotě elektrolytu a stavu aktivní hmoty. Během vybíjení naroste přibližně dvakrát ve srovnání s nabitým stavem a také roste s klesající teplotou. Průběh změn vnitřního odporu závisí zejména na tvorbě a na následné zpětné přeměně krystalů PbSO_4 v aktivní hmotě, zejména v pozitivní elektrodě, která bývá většinou limitující (má menší kapacitu ve srovnání s negativní elektrodou) a také v nabitém stavu má vyšší odpor než záporná elektroda. Tento průběh silně závisí na rychlosti nabíjení/vybíjení, protože tento parametr řídí tvar a velikost krystalů PbSO_4 .

3 Konstrukce olověného akumulátoru

Podle použití a konstrukce se olověné akumulátory se dělí na staniční, trakční a automobilové startovací (SLI) baterie:

- *Staniční baterie* zajišťuje nepřetržité napájení elektrickou energií v případě poruchy v distribuční síti. Během svého života prochází jen několika cykly. Životnost baterie je až 20 let.
- *Trakční baterie* se používá k napájení průmyslových vozíků, dodávkových vozidel, elektromobilů atd. Funguje v cyklickém režimu hlubokého nabíjení - vybití. Životnost baterie je asi 5 let (1 000 cyklů nabití - vybití)
- *Startovací baterie* se používá pro startování motorů automobilů s vnitřním spalováním a pro podpůrná zařízení v automobilu, která vyžadují elektrickou energii, když motor neběží. Musí být schopna dodávat krátký, ale velký vybíjecí proud o velikosti vyšší než 5 C (velikost vybíjecího proudu je zde dána pomocí násobku jmenovité kapacity (značeno písmenem C). Jmenovitá kapacita se liší podle výrobců, obvykle odpovídá kapacitě akumulátoru při vybíjení po dobu 10, nebo 20 hodin. Hodnota 1 C znamená pro baterii o kapacitě 100 Ah vybíjecí proud 100 A, 5 C tedy bude znamenat vybití proudem velikosti 500 A. Po nastartování se nabíjí během chodu motoru, takže při běžném provozu je téměř stále nabitá.

V Tab. 1 je provedeno srovnání základních vlastností výše zmíněných typů olověných akumulátorů.

Tab. 1: charakteristiky olověných akumulátorů

Typ akumulátoru	Měrná energie [Wh/kg]	Životnost v cyklech	Doba provozu v rocích
Startovací	26 až 30	100 až 300	3 až 5
Trakční	20 až 30	1000 až 1500	4 až 6
Staniční	8 až 12	-	10 až 20

Hlavní části olověné baterie jsou: elektrody, separátory, elektrolyt, nádoba s víkem, přetlakové ventily a některé další prvky.

Elektroda se skládá z nosné části (mřížky) a aktivní hmoty. Mřížka jako nosná struktura elektrody musí být mechanicky odolná a pozitivní elektrodová mřížka musí být odolná vůči korozi.

Mřížky jsou vyráběny ze slitin olova (čisté olovo by bylo příliš měkké); používá se slitin Pb - Ca nebo Pb - Sb se směsí přísad jako Sn, Cd a Se, které zlepšují odolnost proti korozi. Tyto slitiny mají současně vyšší mechanickou pevnost.

Negativní elektrody se vyrábějí pro všechny typy automobilových, trakčních a stacionárních baterií jako pastované elektrody. Mřížky jsou lité nebo šterbinové popř. vyrobeny tažením z olověného plechu (tahokov).

Pozitivní elektrody jsou vyráběny ve třech formách - jako Plantého, pastované a trubkové elektrody.

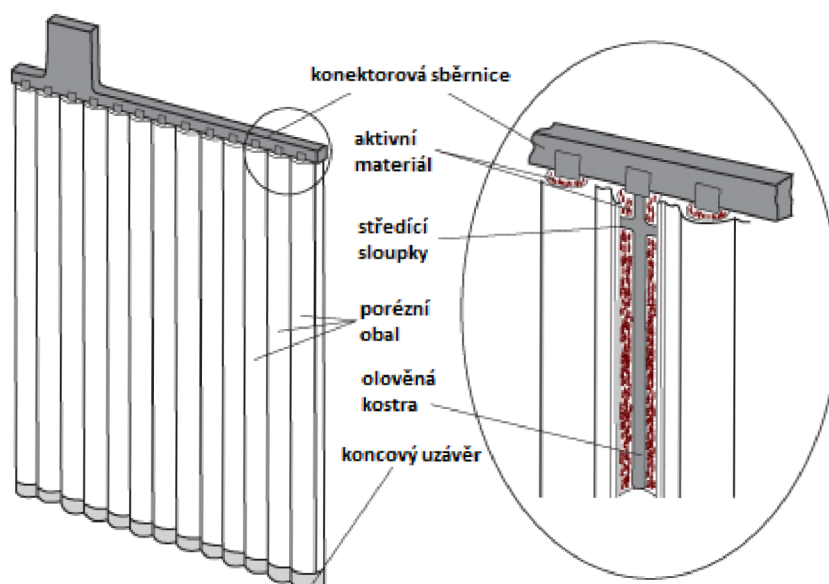
V *Plantého elektrodách* (Obr. 4) (tloušťka 7 - 12 mm) je pozitivní aktivní materiál tvořen elektrochemickou oxidací povrchu odlitého listu čistého olova za vzniku tenké vrstvy PbO_2 . Elektroda má obecně drážkovaný povrch, aby se její plocha zvýšila oproti geometrické ploše. Takové elektrody mají velmi dlouhou životnost, protože mají velký nadbytek olova, který může být následně oxidován na PbO_2 . Jsou však velmi těžké (a drahé) a mechanická soudržnost vytvořeného PbO_2 je nízká, takže jejich použití je omezeno na aplikace stacionárních baterií, kde je důležitá dlouhá životnost.



Obr. 4: Plantého elektroda

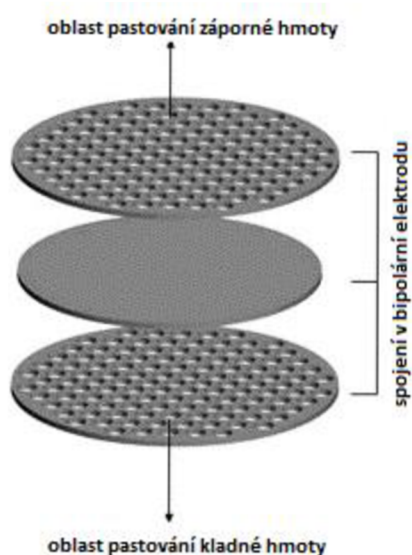
Kladné pastované elektrody jsou vyráběny s různou tloušťkou. Mřížka o tloušťce menší než 2,5 mm má menší vnitřní elektrický odpor, proto se používá pro automobilové aplikace. Nevýhodou je menší životnost. Tlustší mřížková elektroda s vyšší životností se používá pro stacionární a trakční aplikace. Aktivní materiál je vyroben z oxidu olovnatého PbO , který je napastován na mřížku, poté je elektrochemicky přeměněn na oxid olovičitý PbO_2 na kladné elektrodě a na Pb na záporné elektrodě. Samotná pasta obsahuje vedle PbO také H_2SO_4 a H_2O . Kladné elektrody v některých bateriích používají aditivum červeného olova Pb_3O_4 ($2PbO \cdot PbO_2$), které je vodivější než PbO , pro usnadnění elektrochemické tvorby PbO_2 .

Trubkové elektrody (Obr. 5) se skládají z řady trubic obsahujících axiální olověné trny obklopené aktivním materiálem. Trubky jsou vytvořeny z tkanin, jako je terylen nebo skleněná vlákna, nebo z perforovaných syntetických izolátorů, které jsou propustné pro elektrolyt. Trubkové elektrody jsou dostatečně pevné, aby odolaly nepřetržitým vibracím, a jsou odolné vůči uvolnění. Jsou také schopny vydržet mnoho hlubokých cyklů bez ztráty integrity a jsou proto vhodné pro EV a trakční nebo stacionární aplikace.



Obr. 5: elektroda složená z trubkové elektrody [4]

Dalším typem elektrod jsou *bipolární elektrody* (Obr. 6). Tyto elektrody mají nanесenu z jedné strany kladnou aktivní hmotu a z druhé strany zápornou aktivní hmotu. Elektrody jsou sestaveny dohromady tak, že kladná aktivní hmota jedné elektrody sousedí se zápornou elektrodou a spolu s elektrolytem tvoří nezávislý článek. Elektrolyt každého článek musí být oddělen od sousedního článek, aby se zabránilo iontovému zkratu mezi sousedními články. Kapacita takové baterie se s počtem bipolárních elektrod nemění. Napětí baterie je dáno počtem článek vytvořených z bipolárních elektrod.



Obr. 6: bipolární elektroda [5]

Spirálové elektrody mají kladné a záporné elektrody se separátorem zkrouceným do spirálové formy - vyrobené speciálně pro automobilové aplikace.

Výrazně odlišný přístup ke konstrukci stacionárních baterií je *válcovitá* (disková) baterie. Obsahují mřížkové kruhové mřížky z čistého olova (umístěné v úhlu 10°) a elektrody naskládané vodorovně nad sebou místo v konvenční vertikální konstrukci. Kruhový a mírně konkávní tvar desek má působit proti expanzi kladné elektrody a zajistit dobrý kontakt aktivního materiálu a mřížky během života baterie.

Separátory oddělují pozitivní elektrodu od záporné. Mají čtyři funkce:

- 1) zajistit izolaci toku elektronů mezi každou sousední kladnou a zápornou deskou a zabránit tak zkratům,
- 2) působit jako mechanická rozpěrka, která drží elektrody v předepsané poloze,
- 3) pomáhat udržovat aktivní materiály v pevném kontaktu s mřížkou,
- 4) umožnit jak volnou difúzi elektrolytu, tak migraci iontů.

Materiály používané pro separátory:

- vyrobené z přírodně se vyskytujících materiálů, např. dřevěné dýhy, celulózy (papír), obvykle ztužené pojivem na bázi fenolformaldehydové pryskyřice,

- vyrobené ze syntetických materiálů, např. pryže, polyvinylchloridu (PVC), polyethylenu (PE) a skleněného mikrovlákna.

Použití separátorů ze skleněných mikrovláken („skleněné rohože“) se stalo důležitým se zavedením technologie VRLA (Valve Regulated Lead Acid – viz. kapitola níže). Mikrovlákna jsou vyrobena z borosilikátového skla velmi vysoké čistoty. Skelná mikrovlákna mají průměr obvykle v rozmezí 0,25 až 4 μm a délku ~ 1 mm. Separátory ze skelných mikrovláken mají dobrou smáčivost, malou velikost pórů a vysokou pórovitost (90 – 95 %) a vysokou stlačitelnost. Expanzi aktivní hmoty, ke které může dojít během cyklování vybíjení/nabíjení, se u konstrukce AGM (Absorbed Glass Material) nelze zcela vyhnout.

Elektrolyt je vodný roztok H_2SO_4 . Změnou hustoty je možné výrazně ovlivnit kapacitu a životnost baterie. Elektrolyt je většinou tekutý a v něm jsou ponořené desky baterií. Někdy je však zahuštěn do formy gelu nebo zcela absorbován v separátorech.

Nádoba, ve které je baterie sestavena, musí odolat namáhání způsobenému hmotností vnitřních částí baterie a vnitřním tlakem plynů stoupajících během výroby nebo cyklování. Nejpoužívanějším materiálem je polypropylen, ale také PVC, guma atd. Pokud během nabíjení vzroste přetlak uvnitř klasické baterie, je problém vyřešen ventilem umístěným většinou ve víku.

4 Typy olověných akumulátorů

Olověné akumulátory lze dělit dle typu použitého elektrolytu. Elektrolyt je vodný roztok H_2SO_4 . Změnou hustoty je možné výrazně ovlivnit kapacitu a životnost baterie. Elektrolyt je většinou tekutý a v něm jsou ponořené elektrody baterií. Někdy je však zahuštěn do formy gelu nebo zcela absorbován v separátorech.

Nádoba, ve které je baterie sestavena, musí odolat namáhání způsobenému hmotností vnitřních částí baterie a vnitřním tlakem plynů tvořícím se během výroby nebo cyklování. Nejpoužívanějším materiálem je polypropylen, ale také PVC, guma atd.

Pokud během nabíjení vzroste přetlak uvnitř klasické baterie nad bezpečnou hranici, je vzniklý problém vyřešen pojistným ventilem umístěným většinou ve víku.

4.1 Konvenční (zaplavené) akumulátory

V klasickém údržbovém akumulátoru se zaplavenou elektrodou jsou olověné elektrody ponořeny v roztoku kyseliny sírové (elektrolytu) a elektrody jsou vzájemně odděleny pro elektrolyt propustnými separátory. Proto se jim říká akumulátory se zaplavenou elektrodou. Tyto akumulátory jsou na horní části vybaveny inspekčními zátkami, které slouží ke kontrole hladiny elektrolytu a případnému doplňování destilované vody. Díky tomu se těmto akumulátorům právě říká údržbové. Do akumulátoru musí být na doplnění elektrolytu dolévána výhradně destilovaná voda, která je zbavena iontů. Cizí ionty by v baterii způsobovaly nežádoucí reakce a výrazně by snížily funkci i životnost baterie. Hladina elektrolytu nesmí klesnout na úroveň horních okrajů elektrod, aby nedošlo k poškození článků. Nové akumulátory se z výroby dodávají buď s elektrolytem nebo v suchém stavu bez elektrolytu. Akumulátory dodávané s elektrolytem se mohou okamžitě používat. Nevýhodou je však nemožnost jejich dlouhodobého skladování, kdy se samovybíjením a následnou nevratnou sulfatací mohou znehodnotit. Akumulátory dodávané bez elektrolytu lze dlouhodobě skladovat (v suchých prostorech se stálou teplotou), ale před použitím se musí naplnit předepsaným elektrolytem a nabít.

4.2 Bezúdržbové olověné akumulátory – VRLA

První hermetizovaný, zapouzdřený či bezúdržbový olověný akumulátor se objevil v polovině 70. let. Termín „hermetizovaný“ je zavádějící, protože žádná olověná baterie nemůže být zcela uzavřená. Akumulátor je doplněn o ventily, které zajistí uvolnění plynů, pokud se zvýší tlak při namáhajícím (např. extrémně rychlém) nabíjení nebo při rychlém vybíjení. Elektrolyt je nasáknut v separátoru, což je z bezpečnostního hlediska lepší než zaplavení elektrod kapalinou. To umožňuje pracovat s baterií v jakékoliv poloze, aniž by došlo k úniku obsahu. Bezúdržbová, zapouzdřená baterie obsahuje méně elektrolytu než typ se zaplavenými elektrodami. Možná nejvýznamnější výhodou bezúdržbových olověných akumulátorů je jejich schopnost nechat zreagovat vyvíjející se kyslík a vodík za vzniku vody (vnitřním kyslíkovým cyklem, nebo katalyticky), čímž se zamezí vysušení v průběhu cyklu. K reakci dochází za mírného tlaku 0,14 bar. Ventil slouží jako pojistka v případě, že se zvýší

vývoj plynu. Opakovanému odvětrání plynu by se však mělo zabránit, protože to by případně mohlo vést ke ztrátě elektrolytu a vysušení.

4.2.1 AGM (Absorbed Glass Mat)

Jde o typ olověného akumulátoru, ve kterém je elektrolyt (kyselina sírová o hustotě 1,24 g/cm³) nasáknut do netkané textilie ze skelného vlákna. Elektrody jsou nejčastěji, podobně jako u klasického olověného akumulátoru, obdélníkového tvaru. Vyrábějí se ale i válcovité akumulátory tvarem připomínající klasické „tužkové baterie.“

Výhody:

- Levná a jednoduchá výroba
- Vyspělá a dobře zvládnutá technologie výroby
- Velmi nízké samovybíjení (1 – 3 % za měsíc)
- Schopnost dodat vysoké proudy
- Jednoduché nabíjení - stačí zdroj konstantního napětí s omezením proudu a články mohou být připojeny libovolně dlouho.

Nevýhody:

- Nesmí být skladovány ve vybitém stavu, napětí by nemělo klesnout pod 2,1 V/článek
- Poskytují pouze malý počet úplných vybíjecích cyklů (cca 200) – vhodné pro záložní napájení, kdy je potřeba jen občasné vybíjení.

Nevýhody platné obecně pro olověné akumulátory:

- Špatný poměr kapacity k hmotnosti – nevhodné pro mobilní použití
- Oxid olovičitý v nich obsažený je jedovatý, což je činí nebezpečnými pro životní prostředí.

4.2.2 Gelový akumulátor

Gelový akumulátor je typ olověného VRLA akumulátoru s elektrolytem ztuženým ve formě gelu. Zgelovatění elektrolytu se dosahuje smícháním kyseliny sírové se skelným práškem s částicemi o velikosti 2 – 10 nm. Díky nekapalné složce elektrolytu je možné jej (stejně jako AGM) provozovat v jakékoliv poloze.

5 Degradční mechanismy – předčasná ztráta kapacity

Pro maximalizaci výkonu baterie je potřeba splnit následující podmínky: zajistit adekvátní přísun kyseliny k pevným reakčním složkám s vysokou povrchovou plochou, udržovat dobrý kontakt mezi částicemi aktivního materiálu (zejména v kladných elektrodách, které vykazují tendenci expandovat během nabíjení - vybíjení) a minimalizovat izolačních účinků PbSO_4 .

- *expanze kladné elektrody*

K ní může dojít jak v rovině elektrody (pokud je mřížka namáhána díky rostoucí korozní vrstvě), tak ve směru kolmém k desce (prostřednictvím expanze samotného aktivního materiálu). Opakované vybíjení a nabíjení způsobuje expanzi kladného aktivního materiálu – PbSO_4 zabírá podstatně větší objem než PbO_2 . Nabíjení článku obnovuje PbO_2 , ale již ne v původním objemu. Naproti tomu negativní elektroda nevykazuje stejnou tendenci k expanzi, snad proto, že olovo je měkčí a poddajnější než oxid olovičitý, a proto je objemnější síran olovnatý snadněji vtlačován při probíhající konverzi do skeletu kovového olova. Postupné narůstání objemu kladné elektrody během cyklování a zvyšující se objem nevodivého materiálu na povrchu elektrody vede k postupnému útlumu elektrochemických procesů [6].

- *odvodňování elektrolytu*

Produkce vodíku a kyslíku během přebíjení může snížit objem elektrolytu do té míry, že část aktivní látky ztratí kontakt s kapalnou fází. Tento proces může být auto-akcelerační tím, že vysoušení zvyšuje vnitřní odpor baterie, což zase může způsobit nadměrné zahřívání během nabíjení a následně i zvýšenou rychlost ztráty vody odpařováním [7].

- *stratifikace elektrolytu*

Při dobíjení kyselina sírová vzniká jak v elektrodách, tak i mezi nimi. Kyselina s vyšší koncentrací, která má větší relativní hustotu, má přirozenou tendenci se shromažďovat na dně článku. Vývoj vertikálního koncentračního gradientu kyseliny (stratifikace) může vést k nerovnoměrnému využití elektrodového materiálu a v důsledku toho ke zkrácení životnosti díky nevratné tvorbě PbSO_4 [8].

- *neúplné nabíjení*

Pokud je některá z elektrod trvale nabíjena na nižší potenciál - buď v důsledku špatného režimu nabíjení nebo v důsledku fyzických změn, které brání elektrodě v získávání dostatečného potenciálu - může dojít k rychlému poklesu dostupné kapacity baterie.

- *samovybíjení*

Samovybíjení roste se zvyšující se koncentrací H_2SO_4 , teplotou a nevhodným režimem cyklování. Tento jev je způsoben rozpouštěním antimonu z mřížky pozitivní elektrody následkem koroze. Rozpuštěný antimon se vylučuje na záporné elektrodové aktivní hmotě, který pak usnadňuje vývoj vodíku a podporuje korozi olova. V některých případech (kvůli vysokému obsahu antimonu v mřížkách), může docházet až k 30 % ztrátě kapacity za měsíc.

- *zkraty*

Mezi elektrodami mohou vzniknout olověné můstky, které způsobují elektrický zkrat obvodu a tím samovybíjení. Zkrat může být také způsoben opadáním PbO_2 částic (které dosahují až k záporné elektrodě), vysokou akumulací vrstvy kalu, deformací elektrody a dalšími jevy.

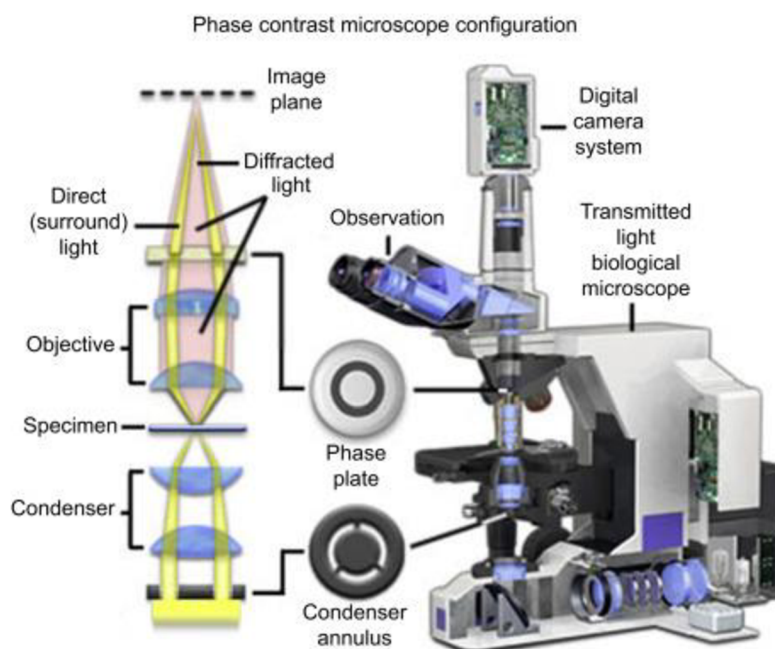
- *koroze*

Kladná elektrodová mřížka podléhá korozi. Koroze je ve skutečnosti parazitická elektrochemická reakce, kdy je olověný kolektor přeměněn na PbO_2 a PbSO_4 . Míra koroze je ovlivněna složením mřížky a její mikrostrukturou, potenciálem kladné elektrody, složením elektrolytu a teplotou. Části ovlivněné korozi mají vyšší odpor než mřížka. V extrémních případech může při korozi dojít k rozpadu mřížky [9].

6 Mikroskopické techniky pro pozorování povrchu vzorků

6.1 Optická mikroskopie

Optický mikroskop, často označovaný jako „světelný optický mikroskop,“ je typem mikroskopu, který pro zvětšování obrázků malých vzorků používá viditelné světlo a systém čoček. Optický mikroskop je nejstarším druhem mikroskopu a byl navržen ve své současné formě složené z objektivu a okuláru v 17. století. Základní optické mikroskopy mohou být velmi jednoduché, ačkoli existuje mnoho složitých návrhů, jejichž cílem je zlepšit rozlišení a kontrast vzorku. Historicky se optické mikroskopy snadno vyvíjely a jsou populární, protože používají viditelné světlo, takže vzorky mohou být přímo pozorovány okem. Obraz z optického mikroskopu lze zachytit běžnými kamerami citlivými na světlo a vytvořit tak mikrofotografie. Původně byly snímky zachyceny fotografickým filmem, ale moderní vývoj CMOS senzorů (komplementární polovodič s kovovými oxidy), polovodičů a CCD kamer (Couple Charged Device) umožňuje snímání digitálních obrázků (*Obr. 7*). Nyní jsou k dispozici čisté digitální mikroskopy, které pomocí CCD kamery zkoumají vzorek a zobrazují výsledný obraz přímo na obrazovce počítače bez potřeby okulárů [10].



Obr. 7: optický mikroskop [10]

Optické mikroskopy jsou navrženy tak, aby vytvářely zvětšené vizuální nebo fotografické obrazy malých objektů. Aby toho bylo dosaženo, je mikroskop navržen tak, aby plnil tři úkoly: vytvořit zvětšený obrázek vzorku, rozlišit různé detaily obrazu a zviditelnit finální snímek pro pozorování lidským okem nebo kamerou. Tato třída charakterizačních nástrojů zahrnuje vše od jednoduché lupy až po pokročilé mikroskopy s více objektivy.

Existují dva základní způsoby, kterými lze optické mikroskopy ovládat v závislosti na tom, jak se na vzorek promítá světlo. Prvním přístupem, který se široce používá ke studiu biologických polymerů, je příprava velmi tenkých vzorků a pozoruje se průchodem světla skrz vzorek. Druhý přístup se používá pro vzorky tlustšího řezu a netransparentní materiály. Zde světlo prochází objektivem a poté se odráží od povrchu vzorku a zpět do objektivu mikroskopu. Tyto dvě techniky jsou označovány jako mikroskopie procházejícího a odraženého světla [11].

Mezní rozlišení optických mikroskopů je závislé na difrakci světla, která je zase řízena numerickou aperturou (A_N) optického systému, která určuje úhel, pod kterým může světlo vstupovat do objektivu a vlnovou délkou použitého světla (λ). Za předpokladu, že optické odchylky jsou zanedbatelné, je rozlišení (d) dáno:

$$d = \frac{\lambda}{A_N} \quad (1)$$

Za předpokladu, že $\lambda = 550$ nm (odpovídá zelenému světlu), a $A_N = 1,5$ (odpovídající oleji jako médium), maximální rozlišení je asi $0,3 \mu\text{m}$. Jednou z hlavních nevýhod optické mikroskopie je tento relativně velký limit rozlišení [11].

Dalším omezením optické mikroskopie je špatný kontrast vznikající při průchodu světla velmi tenkými vzorky nebo při odrazu od povrchů s vysokým stupněm odrazivosti. Pro zlepšení kontrastu optické mikroskopie byly vyvinuty různé optické techniky. Některé z důležitějších a běžně používaných technik jsou: polarizované světlo, zobrazení fázového kontrastu, diferenční interferenčně-kontrastní mikroskopie, fluorescenční mikroskopie, mikroskopie

temného pole, Rheinbergovo osvětlení, Hoffmanův modulační kontrast a použití různých želatinových optických filtrů. Některé z těchto technik jsou stručně popsány níže [11].

6.1.1 Mikroskopie s polarizovaným světlem

Tato technika používá optickou anizotropii k odhalení struktury vzorku. Mikroskop je vybaven polarizátorem a analyzátozem. Zvýšený kontrast je výsledkem interakce rovinně polarizovaného světla s dvojlomným vzorkem (dvojnásobnou refrakcí), čímž se vytvoří dvě kolmé optické vlny. V důsledku interakce se vzorkem jsou rychlosti dvou vln odlišné, což způsobuje, že obě vlny jsou mimo fázi. Světelné komponenty jsou interferenčně kombinovány, když procházejí analyzátozem. Tato technika může zlepšit kontrast a kvalitu výsledného obrazu.

6.1.2 Mikroskopie temného pole (Dark field microscopy)

Použitím specializovaného šikmého osvětlení lze kontrast zlepšit u vzorků, které normálně nejsou dobře viditelné při osvětlení jasným polem. V optickém zařízení je přímá dráha světla blokována neprůhlednou clonou před kondenzorem, ale světlo ze šikmých úhlů ve všech směrech procházejících vzorkem je odraženo, lomeno a difraktováno do objektivu mikroskopu, čímž se vytváří vysoce kontrastní obraz s tmavou barvou pozadí.

6.1.3 Konfokální mikroskopie

Konfokální mikroskopie je nová zajímavá technika, která má schopnost kontrolovat hloubku ostrosti a shromažďovat sériové optické řezy z tlustých vzorků. Jde o použití prostorového filtrování k odstranění světla mimo zaostřenou rovinu. Tuto techniku lze použít k vytvoření velmi kvalitních obrázků a stala se důležitým nástrojem pro optickou mikroskopii.

6.1.4 Optická mikroskopie blízkého pole

Pro získání ultra-vysokého optického rozlišení lze použít skenovací optickou mikroskopii blízkého pole (NSOM). Vysoké rozlišení lze získat pomocí sub-mikronové optické sondy umístěné velmi blízko vzorku, kde se přenáší světlo malým otvorem. Oblast v jedné vlnové délce světla od povrchu vzorku je definována jako blízké pole. V této oblasti není evanescentní vlna omezena difrakcí a lze dosáhnout rozlišení nanometrů.

6.1.5 Fluorescenční mikroskopie

Fluorescenční mikroskopie se primárně používá s episkopickým osvětlením a rychle se stává standardním nástrojem v oblasti genetiky a buněčné biologie.

6.1.6 Stereo mikroskopie

Stereo mikroskopy mají jinou konstrukci než tradiční mikroskopy. Používají dva okuláry (nebo někdy dva úplné mikroskopy) k zajištění mírně odlišných úhlů pohledu pro levé a pravé oko. Tím se vytvoří trojrozměrná (3D) vizualizace zkoumaného vzorku. Stereoskop se často používá ke studiu povrchů pevných polymerů nebo ke zkoumání lomových povrchů.

Alternativy k optické mikroskopii, které nepoužívají viditelné světlo, zahrnují skenovací elektronovou mikroskopii a transmisní elektronovou mikroskopii.

6.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie je jednou z hlavních doplňkových technik používaných ve spojení s optickou mikroskopií. Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu se neustále zlepšuje a moderní skenovací elektronová mikroskopie (FESEM) nyní poskytuje zvětšení až 550 000 krát a rozlišení až 0,5 nm. Jednou z nevýhod konvenční elektronové mikroskopie je to, že vzorek musí být prohlížen ve vakuu. Nedávné pokroky umožnily zobrazení hydratovaných vzorků pomocí environmentální skenovací elektronové mikroskopie (ESEM) nebo rentgenovou transmisní mikroskopií. Tyto metody umožňují „živé“ vyšetření a analýzu materiálů podstupujících reakce, například hydratační cementové pasty nebo uhličitanové vápno. Nejnovější SEM pro kryotransfer umožňuje citlivé hydratované vzorky stabilizovat rychlým zmrazením, což umožňuje dříve nemožné zkoumání iontů. Pokroky v elektronové mikroskopii budou i nadále zlepšovat naše porozumění materiálových struktur a jejich změn [12].

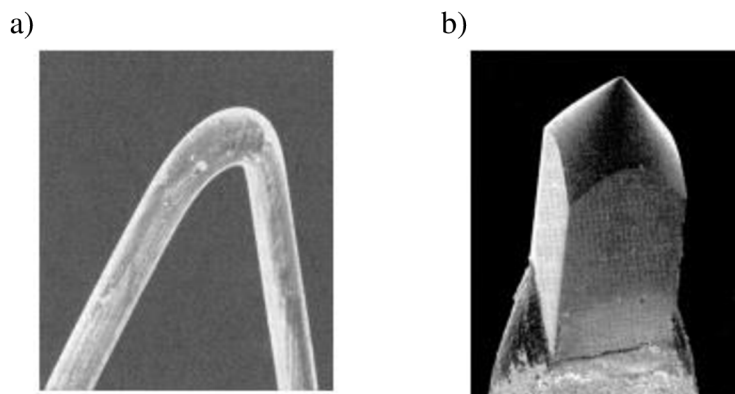
Od roku 1937 vědci používají skenovací elektronové mikroskopy (SEM) pro zkoumání struktur v řádech mikrometrů a v poslední době častěji pro zkoumání struktur nanočástic. Jde o všestrannou techniku, pomocí které lze vizualizovat relativně velké vzorky a lze provádět rozměrová měření a provést prvkovou analýzu. SEM funguje tak, že vypálí primární elektrony na vzorek, který má být zobrazen. Tím jsou jiné elektrony uvolněny z atomů na povrchu vzorku a jsou přitahovány k pozitivně nabitě detekční mřížce. Tyto elektrony jsou známé jako sekundární elektrony (SE). Pokud se použije nastavený vzor skenování primárním elektronovým paprskem po povrchu, pak záznam sekundárních elektronů umožňuje interpretaci a zobrazení topologie povrchu. Primární elektrony, které jsou odraženy zpět z povrchu vzorku, se nazývají zpětně rozptýlené elektrony (BSE). Energie těchto elektronů přímo souvisí s atomovým číslem prvků, ze kterých jsou odpuzovány, a proto jejich záznam umožňuje vizualizaci variací složení povrchu.

Prostorové rozlišení v dané SEM závisí na velikosti primárního elektronového svazku a objemu materiálu, se kterým elektrony interagují. Za dobrých podmínek, jako je vysoké urychlovací napětí (např. 30 kV), dobře nastavené clony, dobře korigovaný astigmatismus, malá velikost bodu (malý proud sondy) a nulové nabíjení vzorku, lze typicky dosáhnout rozlišení 3 nm. V SEM byly obvykle použity pro žhavenou katody wolfram nebo uhlík. V poslední době je používána sloučenina LaB₆, aby se dosáhlo delší životnosti katodového děla.

Zdroje elektronů:

Termoemisní zdroj (žhavená katoda):

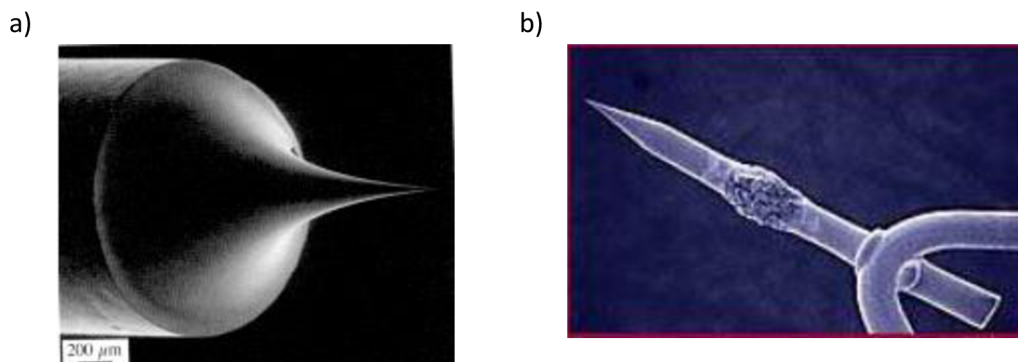
- wolframové vlákno (2700 °C, živostnost 1 měsíc) *Obr. 8a*
- katoda hexaboridu lanthanu LaB6 (2100 °C, živostnost 1 rok) *Obr. 8b*



Obr. 8: a) wolframové vlákno, b) LaB6 [13]

Autoemisní (studený) zdroj:

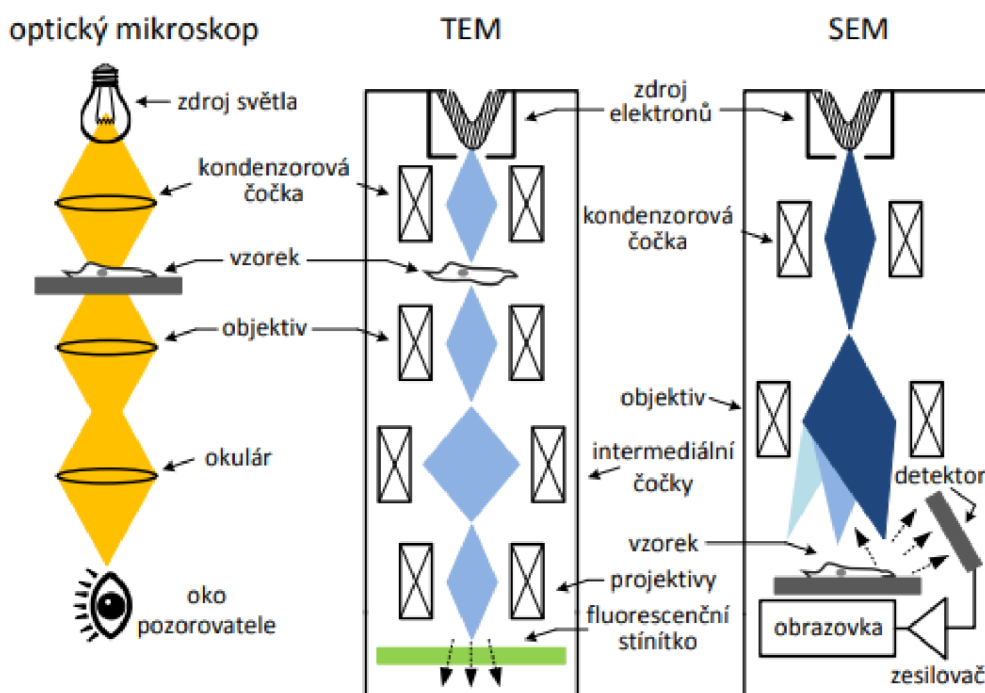
- FEG (elektrony emituje studené wolframové vlákno vyleptané do hrotu) *Obr. 9a*
- Schottkyho zdroj *Obr. 9b*



Obr. 9: a) FEG, b) Schottkyho zdroj [12]

6.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

V transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) prochází paprsek elektronů vzorkem, za kterým následuje řada čoček, které vytváří vysoce zvětšený obraz vzorku na obrazovce, jak je schematicky znázorněno na *Obr. 10*. Vzorek musí být dostatečně tenký, aby umožnil průchod elektronů. Skenovací transmisní elektronový mikroskop (STEM) je variací na standardní TEM. V tomto případě je dopadající elektronový paprsek zaostřen na malé místo, které je potom skenováno přes vzorek rastrovým způsobem. STEM s vysokým rozlišením vyžadují výjimečně stabilní prostředí v místnosti. V místnosti s mikroskopy musí být omezeny vibrace, kolísání teploty, elektromagnetické vlny a akustické vlny.



Obr. 10: Zjednodušené schéma optického, TEM a SEM mikroskopu [14]

Rozlišovací schopnosti a velikosti užitečného zvětšení pro výše uvedené zobrazovací techniky jsou uvedeny v následující tabulce:

Tab. 2: Srovnání rozlišovací schopnosti a užitečného zvětšení

Typ mikroskopu	Rozlišovací schopnost	Užitečné zvětšení
OM	0,25 μm	550x
SEM	10 nm	10 000x
TEM	0,1 nm	Až 1 000 000x

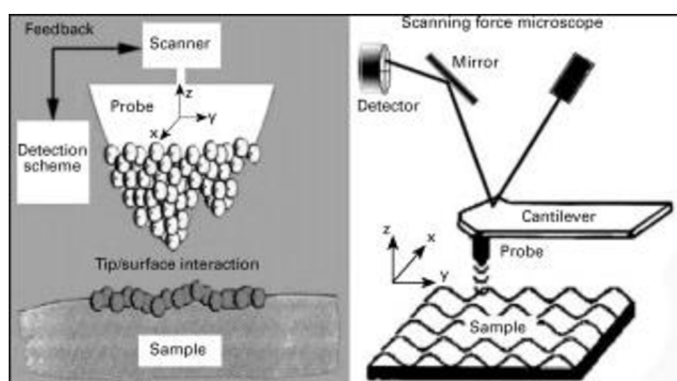
6.4 Mikroskopie skenovací sondou (SPM)

SPM, na rozdíl od optických a elektronových mikroskopů, „ohmatává“ povrch vzorku místo „pohledu“ na vzorek světelnými vlnami nebo elektrony. Úsvit SPM přišel v roce 1982 s vynálezem skenovacího tunelového mikroskopu (STM). Vynález STM spustil vývoj několika dalších technik, které snímají vlastnosti povrchů. Přestože STM, mající postranní a vertikální prostorové rozlišení v atomovém měřítku, může poskytnout vysoce detailní trojrozměrnou (3D) topografii a „chemickou“ informaci, nelze ji efektivně použít pro vzorky, které mají nízkou elektrickou vodivost.

Termín SPM se používá pro skupiny příbuzných přístrojů, které zahrnují:

- (a) STM
- (b) AFM
- (c) mikroskop s laterální silou (LFM)
- (d) mikroskop s magnetickou silou (MFM)
- (e) elektrický silový mikroskop (EFM)
- (f) skenovací optický mikroskop blízkého pole (NSOM)
- (g) skenovací termální mikroskop (SThM)

Na Obr. 11 je zjednodušené schéma ukazující principy SPM.



Obr. 11: vlevo: schéma detekce a zpětnovazební smyčky, vpravo: schéma součástí optické soustavy pro detekci vychýlení nosníku [15]

Všechny mikroskopy tohoto typu používají ostrý mechanický hrot (sondu), aby „cítily“ povrch vzorku detekováním sil působících mezi špičkou a povrchem vzorku. Hroty jsou obvykle vyráběny z křemíku, nitridu křemíku nebo diamantu (pouze pro testování tvrdosti) a jsou ponechány holé nebo potažené speciálním materiálem (kov pro EFM a borid vzácných zemin pro MFM), aby vyhovovaly konkrétní aplikaci. Hrot je namontován na tenkém konzolovém nosníku, jehož výchylky poskytují míru interakčních sil. Skener obsahující piezoelektrickou složku, obvykle vyrobený z keramického materiálu majícího piezoelektrický jev (PZT), se používá k pohybu sondy a vzorku vůči sobě ve všech třech (x , y , z) směrech. Technika vychylování paprsku, která používá laser, zrcadlo a detektor vyrobený ze sady fotodiod, je nejrozšířenější technikou a používá se ve většině komerčně dostupných jednotek k detekci nepatrného pohybu konzolového ramene s rozlišením sub-angströmů. Modifikace této metody detekce monitoruje interakční síly prostřednictvím změn ve frekvenci, amplitudě a fázi vibračního konzolového ramene. Tato posledně uvedená metoda má mnoho výhod včetně menšího šumu a je méně destruktivní zejména u měkčích vzorků. Když se SPM provádí v režimu konstantní síly, systém zpětné vazby, který řídí vertikální polohu špičky, umožňuje udržovat konstantní vzdálenost špičky od povrchu vzorku, když je vzorek skenován v rovině

xy. V režimu konstantní výšky, který je často používán pro malé a rychlé skenování, je vzorek skenován bez zpětné vazby a je sledována změna výchylky konzoly [15, 16].

V typickém SPM mikroskopu se měří konzolové výchylky v rozsahu od 0,1 Å do několika mikrometrů a typické síly jsou v rozsahu 10^{-13} – 10^{-5} N.

Existuje celá řada sil, které jsou relevantní:

- (a) Pauliho odpuzování a odpuzování iontů, které jsou velmi krátkého rozsahu a zanedbatelné nad asi 1 nm,
- (b) van der Waalsovy síly mezi elektrickými dipóly, které mají poměrně dlouhý rozsah, významný do 100 nm,
- (c) kapilární síly
- (d) magnetické a elektrostatické síly.

Různé mikroskopy, interakce povrch/hrot poskytující odezvu a informace, které poskytují jsou shrnuty v *Tab. 3*.

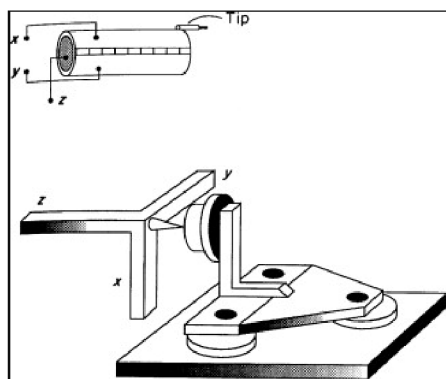
Tab. 3: přehled SPM mikroskopických technik

mikroskop	interakce s povrchem	získaná informace
STM	tunelový proud	3D topografie: velikost, tvar, povrchová drsnost. Elektronická struktura, možné elementární rozlišení.
kontaktní nebo přerušované AFM	meziatomové a mezimolekulární síly	3D topografie: velikost, tvar, povrchová drsnost.
silou modulované AFM	meziatomové a mezimolekulární síly	Tvrdost a elasticita povrchu na různých místech.
LFM	třecí síly	Rozdíly v přilnavosti a tření na různých místech.
MFM	magnetické síly	Velikost a tvar magnetických prvků. Síla a polarita magnetických polí na různých místech.
SThM	přenos tepla	Rozdíly tepelné vodivosti mezi povrchovými vlastnostmi.
EFM	elektrostatické síly	Gradienty elektrostatického pole na povrchu vzorku v důsledku koncentrací příměsí.
NSOM	odraz, absorpce a fluorescence světla	Optické vlastnosti povrchových prvků.

6.4.1 STM

Skenovací (řádovací) tunelový mikroskop (STM), je jedním z nejvýkonnějších dostupných mikroskopů. Poskytuje atomové rozlišení povrchů a vyvíjí se také sledování pohybu atomů na povrchu. STM je založen na skutečnosti, že elektrony poblíž povrchů mají vlnové funkce, které přesahují do vakua mimo povrchovou hranici.

Jádro skenovacího tunelového mikroskopu se skládá ze skeneru a mechanismu přibližování hrotu vzorku. Skenovací tunelové mikroskopy jsou rozděleny do dvou tříd na základě konfigurace mechanismu, který řídí hrot. Skenery jsou vyrobeny z piezoelektrických prvků, které se roztahují nebo smršťují při vložení elektrického pole, a proto lze pohyb a polohu hrotu ovládat napětím přivedeným na různé piezoelektrické prvky. *Obr. 12* schematicky znázorňuje skener vyrobený ze tří kolmých tyčí a jednoho válce. Každý typ skeneru má své výhody. Ortogonální uspořádání je díky geometrii více lineární a v důsledku toho nevyžaduje žádnou kompenzaci, aby se zajistila plocha čtvercového skenování. Válcové skenery jsou stabilnější, pokud jde o mechanické vibrace, jak ukazuje mechanická rezonance 12–20 Hz ve srovnání se 2–7 Hz pro ortogonální skener, ale jsou v podstatě nelineární a během skenování vyžadují hardwarovou nebo softwarovou kompenzaci. Skenery jsou ovládány pomocí jednoduchých zesilovačů napětí a standardního zpětnovazebního obvodu pomocí počítače velikosti PC. Druhým důležitým aspektem konstrukce mikroskopu je mechanismus pro přiblížení vzorku a hrotu. Protože elektronové tunelování nastává pouze v těsné blízkosti povrchu (do 3 nm), musí být přibližovací systém schopen přesně reprodukovatelných dílčích kroků menších než 3 nm, aby se zabránilo kontaktu hrotů se vzorkem. Jeden způsob přístupu vzorek-hrot je založen na diferenciálních pružinách nebo pákách, kde citlivost (tj. nejmenší krok) je určena poměrem pružinových konstant, respektive délek pák. Používají se také elektrostrikční „chodci“, označovaní také jako „štěnice“. Nedávno byly vyvinuty krokové motory s dostatečnou přesností, aby bylo zajištěno řízené přiblížení mezi vzorkem a hrotem; mají však obvykle tu nevýhodu, že nejsou kompatibilní s ultra-vysokým vakuem (UHV). Obecně se uvažuje o tom, zda bude mikroskop kompatibilní se systémy UHV. Takové systémy poskytují prostředí, ve kterém lze provádět řízenou chemii na atomově čistých vzorcích. Za těchto okolností lze obrázky a TS často interpretovat přímo. Kompatibilita s UHV ukládá mezení pro výběr materiálu pro některé součásti. Komerční mikroskopy jsou v současné době k dispozici pro použití jak v okolním prostředí, tak v UHV [17].



Obr. 12: Schematické znázornění ortogonálních a válcových uspořádání piezoelektrických prvků, které pohybují hrotem STM [17]

Primární překážkou pro dosažení atomového rozlišení je to, co způsobuje elektrický šum a mechanické vibrace. [17] Tunelové proudy jsou řádově 0,1–10 nA a spojení vzorek-hrot funguje jako anténa pro okolní elektrická pole; proto musí být mikroskop účinně stíněn a elektricky izolován od vnějších obvodů. Atomové rozlišení vyžaduje stabilitu 0,01 nm s ohledem na mechanické vibrace. Mechanického tlumení hluku je dosaženo kombinací řady tlumících strategií. Stůl plovoucí na pneumatických (vzduchových) nohách nebo zavěšený dlouhými pružinami tlumí nízkofrekvenční vibrace (0,1–100 Hz). Střídavé vrstvy kovu a gumy nebo jakékoli dva materiály s velmi odlišnými elastickými konstantami, tlumí střední kmitočty (50–300 Hz). Vysokofrekvenční vibrace lze eliminovat elektrickým filtrem.

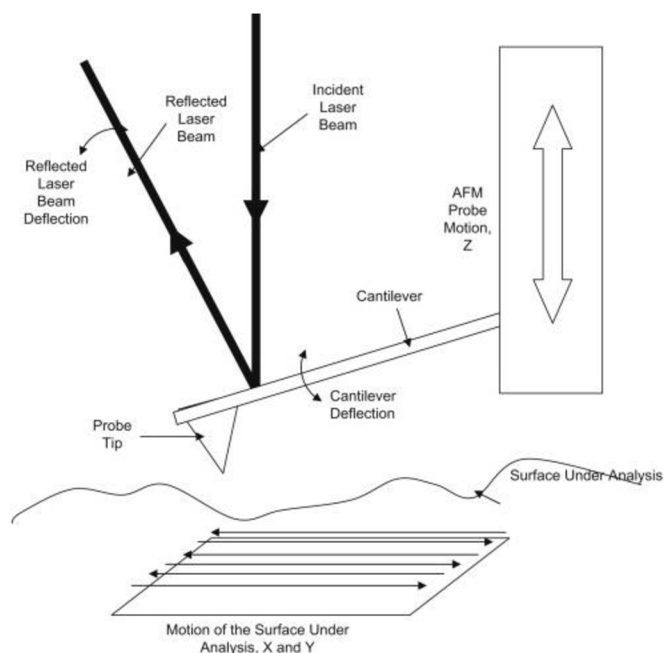
6.4.2 AFM

Mikroskopy obecně vytvářejí obraz pomocí světla nebo elektronů. Na AFM je tedy lepší se dívat jako na mechanickou sondu, než na optický nebo elektronový zobrazovací systém (viz *Obr. 13*). V AFM se malá jehla (hrot) pohybuje po povrchu vzorku nahoru a dolů. Interakce doteku s povrchem se měří jako výchylka konzolového nosníku. Měření se provádí pozorováním vychýlení laserového paprsku odraženého od zadní strany nosníku.

Původ interakčních sil mezi nosníkem a vzorkem:

- Přitažlivá van der Waalsova síla – relativně dlouhý rozsah (0,1 až 100 nm).
- Odpudivá síla při dotyku plynoucí z coulombického odpuzování jader a z Pauliho principu.
- Kapilární síly mezi hrotem a kapalinou na povrchu vzorku díky povrchovému napětí.
- Adhezní síly.
- Vazební síly aj.

Kombinace pohybů (tam a zpět pro vzorek a nahoru a dolů pro hrot) vytváří 3D obraz povrchu. AFM je schopno rozlišení v řádech nanometrů a navíc umožňuje sledovat vzorek ve vakuu, na vzduchu i v kapalinách.



Obr. 13: měřící systém v AFM [18]

Konstrukce mikroskopu - základní uspořádání velmi podobné pro všechny typy mikroskopů skenující sondou:

- sonda – tvořena hrotem a nosníkem (konstrukce závisí na typu mikroskopie)
- skener – piezoelektrický pohybový prvek (jeho úkolem je vytvářet měřicí rastr a kontrolovat vzdálenost sondy od vzorku)
- detektor – dle typu mikroskopie snímá měrnou veličinu
- elektronika - obvody zpětné vazby, řídicí elektronika, záznam a vizualizace dat
- stolek – pro hrubý posuv vzorku (upevnění, manipulace)
- optický systém – pro snadnou orientaci na povrchu vzorku

V AFM lze obvykle použít tři různé režimy měření: kontaktní režim, bezkontaktní režim a režimu pokleповý. Na *Obr. 14* jsou tyto různé režimy vyobrazeny.



Obr. 14: měřící režimy v AFM [19]

Kontaktní režim, ve kterém hrot na konci nosníku skenuje vzorek v těsném kontaktu s povrchem, je nejčastěji používanou metodou pro měření povrchových sil. U kontaktního režimu AFM existují určité potíže kvůli vyšší míře opotřebení a selhání hrotů během skenování. Hrot je neustále v jemném v kontaktu se vzorkem, síla působící na vzorek je v rozmezí ~ 0,1- 1000 nN.

Měření v kontaktním režimu lze provádět ve dvou nastaveních:

- a) *Kontaktní režim s konstantní výškou* – zde je udržována určená hodnota výšky z_0 (poloha základny nosníku); měří se ohnutí nosníku
- b) *Kontaktní režim s konstantní silou* – udržuje se konstantní ohnutí nosníku; během skenování se mění posun vzorku ve směru osy z. Výhoda: tento režim eliminuje závislost prohnutí nosníku na kapilárních silách.

V *bezkontaktním režimu* se špička obvykle pohybuje ve vzdálenosti asi 1–10 nm nad povrchem vzorku. Využívá se zde van der Waalsových sil (řádově 10^{-12} N). Oproti kontaktnímu režimu zde nehrozí možnost poškození vzorku hrotem. Při měření se používá pružný nosník (hrozí zachycení na povrchu) nebo nosník kmitající.

Pokleповý režim řeší problémy spojené se třením, interakce hrotu s drsnými povrchy, elektrostatickými silami, adhezí a dalšími obtížemi kontaktního režimu. Princip měření je podobný bezkontaktnímu režimu. Rozkmit nosníku je zde ale tak velký, že dochází ke kontaktu s povrchem. Uplatní se především při snímání větších ploch s členitým povrchem.

Požadavky na měřený vzorek:

- velikost – tloušťka musí být menší, než je maximální posun mikroskopu vertikálním směrem (několik mm)
- tvar – vzhledem k technice je potřeba, aby byl vzorek makroskopicky rovný nebo mírně vypouklý
- povrch – neměly by se zde vyskytovat lokální nerovnosti větší než několik μm
- fixace – vzorek musí být upevněn, aby se nepohyboval při skenování (důležité pro práškové nebo měkké vzorky)
- odrazivost – příliš lesklé vzorky snižují viditelnost a orientaci na monitoru

6.4.3 EC – AFM

Elektrochemický mikroskopický režim atomové síly umožňuje měření AFM, zatímco probíhají elektrochemická reakce. Samotné AFM není součástí elektrochemické reakce, funguje pouze jako pozorovatel. Zejména hrot AFM nevede proud a má plovoucí potenciál, aby bylo zajištěno, že nebude rušit elektrochemickou reakci. Se zvláštním elektrochemickým článkem lze sledovat změny na povrchu elektrody v roztoku elektrolytu. Lze studovat jak redukční reakce na katodě, tak oxidační reakce na anodě. Znalost těchto reakcí je zásadní v aplikacích, jako je koroze, baterie a fotovoltaika. EC-AFM tedy umožňuje in situ monitorování struktury elektrod během těchto reakcí. V důsledku toho lze stanovit vztah mezi strukturou / morfologií elektrody a její elektrochemickou aktivitou.

7 Dosavadní vývoj

Vývoj a výzkum v oblasti olověných akumulátorů se za poslední desetiletí soustředil především na detailní porozumění a pochopení dějů probíhajících na povrchu elektrod se snahou porozumět vlivu aditiv a ovlivnit tak klíčové vlastnosti elektrod, především životnost, schopnost příjmu náboje a velikost kapacity na jednotku hmotnosti i objemu.

7.1 In-situ mikroskopická pozorování reakcí na povrchu olověné elektrody

Největších úspěchů v oblasti pozorování dějů probíhajících na olověných akumulátorech pomocí AFM dosáhla vědecká skupina z Ústavu materiálových věd, strojní fakulty university v Osace ve spolupráci s oddělením moderních technologií z Yuasa Corporation. [20 - 23].

EC-AFM bylo použito pro analýzu povrchu olověného plechu ke sledování reakcí, které odpovídají reakcím na záporné elektrodě olověného akumulátoru, tedy reakcím $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{e}$. Když byl olověný plech (na kterém již byly vytvořeny krystaly síranu olovnatého) v kontaktu s kyselinou sírovou, docházelo k formování a postupnému samovolnému růstu dalších krystalů, aniž by bylo na elektrodový systém aplikováno napětí. Pomocí AFM bylo také provedeno *in situ* pozorování vzniku a růstu síranu olovnatého během procesu vybíjení. Výsledky tohoto pokusu ukázaly, že chemicky vytvořené krystaly síranu olovnatého měly jasně odlišný vzhled oproti krystalům, které se formovaly při vybíjení pomocí elektrochemické cely v AFM. Tyto výsledky byly také aplikovány na studium mechanismů procesu sulfatace, která se často vyskytuje na aktivní hmotě záporné elektrody olověného akumulátoru [20].

Jako jeden z nejužitečnějších nástrojů pozorování změn na povrchu elektrod se jeví kombinace EC - AFM a cyklické voltametrie. Výsledkem je pak kontinuální série obrazů povrchu a k nim odpovídající voltamogram. Ve výsledném voltamogramu pak oxidačnímu píku odpovídá hodnota -950 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, což koresponduje s reakcí $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}$. Redukční reakce $\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ pak odpovídá potenciálu - 1020 mV. Koncentrace elektrolytu během tohoto měření byla 1,1 g/cm³ [21].

AFM bylo také využito ke studiu reakcí na PbO₂ elektrodě umístěné do vodného roztoku kyseliny sírové (1,250 g/cm³). Sledované reakce odpovídají reakcím probíhajícím na kladné elektrodě olověného akumulátoru. Na kladné elektrody byly aplikovány potenciály odpovídající redukci a oxidaci a kontinuálně byly sledovány morfologické změny na jejich povrchu. Redukce kladné elektrody je tvořena dvěma procesy: rozpouštěním PbO₂ do nejbližšího okolí elektrolytu a vylučováním krystalů síranu olovnatého po nasycení tohoto okolí ionty olova. Krystaly síranu (tvořené během redukce) se při vložení oxidačního potenciálu postupně rozpouští. Tato reakce je pomalejší než redukce, což vede k sulfataci povrchu [22].

7.2 Příjem náboje

Kromě životnosti, kapacity a výkonu je další důležitou vlastností olověného akumulátoru schopnost elektrod přijímat náboj. Bylo potvrzeno, že schopnost záporné elektrody přijímat náboj úzce souvisí s dobou stání před nabíjením. Čím je doba stání delší, tím horší bude schopnost přijímat náboj. Tato tendence je patrná zejména v počáteční fázi procesu redukce. Pozorování povrchu elektrody pomocí EC-AFM ukázalo, že během stání dochází k postupnému zvětšování rozměrů některých původních krystalů síranu, zatímco jiné se rozpouštějí. [23]

7.3 Vliv příměsí na výsledné vlastnosti

Použití aditiv v aktivní hmotě elektrody může vést ke zvýšení kapacity elektrody během jejího cyklování. Záporná elektroda může ztratit část své kapacity v důsledku pasivace povrchu (ukládání nepropustného filmu síranu olovnatého na povrchu aktivní hmoty). Záporné elektrody v olověných akumulátorech musí mít dostatečnou pórovitost a zároveň zajištěnou dostatečnou kontaktní plochu mezi elektrodou a elektrolytem. Bez přidaných aditiv pórovitost v průběhu cyklování velice rychle klesá.

Po celá desetiletí je ve složení záporných elektrod olověných baterií použita kombinace aditiv uhlíku, síranu barnatého, vláknitých struktur (akrylová stříž) a organického aditiva, kterým je obvykle extrakt ze dřeva, např. lignosulfonát. Tyto přísady se souhrnně nazývají „expandéry“, i když tento termín se často používá výhradně pro organickou složku směsi. Během cyklu nabíjení/vybíjení expandér zabraňuje přílišnému růstu jednotlivých krystalů olova a tím i vytvoření husté struktury s nízkou povrchovou plochou, která způsobuje nízkou elektrickou kapacitu. Celkové množství expandéru používaného v průmyslových olověných akumulátorech s regulačním ventilem (VRLA) se pohybuje v rozmezí 1,0 až 2,5 hmotnostních %, vztaheno na hmotnost oxidu olovnatého v pastové směsi. Jednotlivé přísady uhlíku, síranu barnatého a organického materiálu se liší podle specifikace výrobce [24, 25].

7.3.1 Indulin AT / expandéry

Termín „expandér“ je v poslední době užíván k označení 3 komponent – lignosulfonátu, BaSO_4 a uhlíku. Důvodem pro zavedení tohoto jednotného názvu bylo uvedení komerčního produktu s názvem Expander, který v sobě zahrnoval všechny 3 zmíněné látky. Dříve byl termín „expandér“ používám pouze pro organické složky (lignosulfonáty), které jsou pro výrobu záporných elektrod nutností. Po druhé světové válce, kdy byly dřevěné separátory nahrazeny syntetickým materiálem, bylo zjištěno, že kapacita záporných elektrod začala prudce klesat během cyklování za nižších teplot. Z výzkumu vyplynulo, že tento jev je výsledkem nepřítomnosti lignosulfonových kyselin vyluhovaných z dřevěného separátoru do elektrolytu. [26].

Lignosulfonáty jsou vyráběny chemickým zpracováním měkkého dřeva a obsahují methoxyl, karboxy, keton a další funkční skupiny. Lignin může být také sulfonován do různých stupňů. Kromě lignosulfonátů syntetických se používají i organické materiály [27]. Přesný mechanismus toho, jak tyto organické molekuly ovlivňují chování NAM, není znám. Je ale

známo, že mají významný vliv na povrchovou plochu a krystalografickou morfologii [28 - 32]. Jsou to také silné reologické modifikátory a ovlivňují tekutost a lepivost negativní pasty. Výrobci expandérů a baterií tradičně volí organickou složku a její přesné dávkování je pak založeno na výsledcích testování. Tento postup je drahý a časově náročný a bylo by zjevně velice výhodné, kdyby účinky organických materiálů v NAM šly předvídat z jejich vlivů na povrchovou plochu a morfologii síranových krystalů. Pavlov et al. [33] se pokusili korelovat výkon expandéru s obsahem různých strukturálních skupin a molekulární hmotností lignosulfonátů. Zjistili, že nejsilnější prospěšný účinek na životnost baterie byl získán u materiálů, které mají nízkou průměrnou molekulovou hmotnost. Našli také korelaci mezi kapacitou a obsahem karboxylových skupin v molekule. Vysoký obsah karboxylových skupin podporoval zlepšenou kapacitu a sníženou rychlost samovybíjení. Zvyšování procenta methoxy skupin v molekule mělo nepříznivý účinek na chování. Zvýšený obsah organické síry zvýšil rychlost samovybíjení. Byl nalezen komplexní pozitivní vztah mezi procentem fenolických skupin a životností. Negativní účinky se naopak projevíly u samovybíjení a příjmů náboje [34].

Indulin AT je obchodní název pro lignosulfonát sodný (zkráceně lignin – LS). Jde o aditivum přidávané do elektrolytu, které slouží ke zlepšení vlastností záporné elektrody. S tímto aditivem bylo provedeno několik experimentů. Byl sledován jeho vliv při různých koncentracích roztoku H_2SO_4 (1 M, 3 M a 7,1 M) s přidavkem ligninu (0, 10, 100 a 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$). K analýze účinků byla využita CV (krok 10 $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ a 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) s *in situ* pozorováním pomocí EC – AFM. Anodické píky CV (které odpovídají probíhající reakci $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}$), se pohybovaly v kladných hodnotách při přítomnosti ligninu v elektrolytu a nižší koncentraci H_2SO_4 . S přidavkem ligninu se zvýšila i anodická kapacita. Ta postupně vzrůstá v roztocích H_2SO_4 s nižší koncentrací a rychlejším krokem CV. Zatímco u roztoku s koncentrací 7,1 M a rychlostí polarizace CV 10 $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ anodická kapacita klesá. Katodické píky CV nabývaly více záporné hodnoty při použití většího množství ligninu v elektrolytu [35, 36].

Přidání ligninu do elektrolytu také ovlivňuje anodickou oxidaci a katodickou redukci při hraničních provozních teplotách. V tomto případě jde o teplotu $-20\text{ }^\circ\text{C}$, roztoky H_2SO_4 (5 M) a 20 ppm ligninu. Ať už je lignin do elektrolytu přidán nebo ne, dojde bezprostředně po přesycení elektrolytu rozpuštěnými Pb^{2+} ionty k precipitaci krystalů síranu olovnatého (dokonce i při teplotě $-20\text{ }^\circ\text{C}$). Lignin ovlivňuje četnost a velikost krystalů síranu. Po anodické oxidaci dochází ke snížení jejich hustoty a ke zvětšení velikosti. Přidání ligninu zpomaluje rozpouštění krystalů síranů během katodické redukce [37].

7.3.2 BaSO_4 a SrSO_4

Síran strontnatý (SrSO_4) a síran barnatý (BaSO_4) jsou aditiva elektrochemicky neaktivní a zároveň nerozpustná v kyselině sírové. Vzhledem ke svým vlastnostem tak tyto dvě sloučeniny zůstávají v záporné elektrodě beze změny. Síran barya, stroncia a olova jsou ve stejné krystalografické modifikaci [38, 39].

V experimentech provedených [39] byla do negativní elektrody (olovo 99,99 %) vtláčena vrstva SrSO_4 a BaSO_4 , použitý elektrolyt – vodný roztok H_2SO_4 (5 M).

- *Efekt BaSO_4* - experimenty potvrzují, že právě v důsledku krystalografické podobnosti ve strukturách těchto dvou sloučenin začne PbSO_4 krystalovat přednostně na krystalech

BaSO₄. Počáteční rychlost růstu síranu je malá. Během redukce dojde k odstranění obou prvků z povrchu elektrody.

- *Efekt SrSO₄* – potvrdilo se, že se PbSO₄ začne vytvářet na krystalech SrSO₄. Oproti BaSO₄ je ale počáteční rychlost růstu vysoká. Přítomnost SrSO₄ způsobuje rychlejší formování krystalů PbSO₄ během vybíjení, ale zároveň snižuje jejich rozpouštěcí schopnost během nabíjení. To znamená, že krystaly PbSO₄ vytvořené na SrSO₄ jsou velmi stabilní a obtížně se rozpouštějí v elektrolytu.

V obou případech nejsou tvorba a růst PbSO₄ stejnoměrné na celém povrchu. PbSO₄ se začne vytvářet pouze na krystalech těchto aditiv a povrch mimo ně zůstává čistý. Lze tedy říci, že tato aditiva potlačují (zabraňují) pasivaci povrchu [38]. Síran strontnatý nebo částice síranu barnatého tedy zvyšují počet zárodečných jader vhodných pro tvorbu PbSO₄. Existuje vztah mezi množstvím síranu barnatého a velikostí částic síranu barnatého a průměrem částic PbSO₄ [40].

7.3.3 Skelná vlákna

Jedním z experimentálních aditiv přidávaných do aktivní hmoty záporné elektrody jsou skelná vlákna. Na Ústavu elektrotechnologie byly provedeny experimenty s různým obsahem příměsi skelných vláken [41]. Skelná vlákna pochází od firmy Hollingsworth & Vose Copany, s parametry: délka vlákna 10 - 20 nm; průměr vlákna < 1 nm .

Bylo připraveno celkem šest experimentálních článků s různým podílem obsahu skelných vláken: 0,15 %, 0,46 %, 0,78 %, 1,40 %, 2,65 % a 5,15 %. Tyto články byly podrobeny cyklování režimem PSoC (Partial State of Charge). V tomto režimu je akumulátor nabit na přibližně 50 % své kapacity, čímž je zaručeno efektivní přijímání náboje i při velkém nabíjecím proudu.

Po napastování a sestavení jednotlivých článků byla u všech provedena formace a následně proběhly náběhové cykly. Poté byly články podrobeny dlouhodobému cyklování. Z výsledků můžeme říci, že jak malá, tak i nadměrná koncentrace skleného vlákna jako aditiva se projeví negativně. Ideální množství aditiva se v našem případě pohybuje v rozmezí 1 až 3 %. Prodloužení doby formování záporné aktivní hmoty může být způsobeno rozvrstvením skelných vláken v pórech aktivní hmoty. Dochází k obsazování porů, čímž se zpomalují difúzní pochody probíhající mezi aktivní hmotou a elektrolytem.

Pozitivní vliv skelných vláken byl také doložen v pracích [41 - 43]. Výsledky měření dokazují, že přidáním skelného vlákna do aktivní hmoty došlo ke zvýšení schopnosti příjmu náboje a ke zvýšení aktivní plochy elektrod o více než 50 %.

7.3.4 Ebonex

Dalším z experimentálních aditiv přidávaných do aktivní hmoty záporné elektrody je Ebonex – elektricky vodivý keramický prášek. Primárním důvodem testování Ebonexu byla snaha o zvýšení vodivosti záporné aktivní hmoty, což by se mělo projevit v posledních stádiích vybíjení a při vysoké sulfataci hmoty. Vodivost Ebonexu je srovnatelná s uhlíkem. Má dobrou odolnost vůči korozi a oxidaci v kyselinách. Ebonex má chemický vzorec Ti₄O₇ a je složen z jedné vrstvy TiO a 3 vrstev TiO₂. Vodivost představuje vrstva TiO, zatímco chemickou

odolnosti zajišťují vrstvy TiO_2 , ty obklopují a chrání vrstvu TiO . Přednostmi Ebonexu je jeho vysoká čistota a snadná zpracovatelnost.

Stejně jako u skelných vláken byla na Ústavu elektrotechnologie vytvořena série experimentálních elektrod s obsahem příměsí Ebonexu 0,15 %, 0,46 %, 0,78 %, 1,40 %, 2,65 % a 5,15 %. Podle vyhodnocených dat nejlepších výsledků dosáhla elektroda s 0,46 % příměsí Ti_4O_7 v záporné aktivní hmotě. Naopak nejhorších výsledků dosáhly elektrody s 1,40 % a více procentní příměsí Ti_4O_7 . Během celého experimentu všechny elektrody vykazovaly podprůměrné hodnoty proti očekávání. Elektrody vykazovaly vysokou úroveň konečného napětí na druhém nabíjecím stupni. Při takto vysokém napětí okolo hodnot 3 V, dochází na elektrodách uvnitř článku k silnému plynování. Plynování s sebou přináší problémy s nástupem degradačních mechanismů, jako je rozpraskávání a odlamování aktivní hmoty, vysoušení elektrolytu a ztráta náboje kyslíkovým cyklem. V neposlední řadě dochází k sulfataci, při které se v aktivní hmotě vytváří velké krystaly síranu olovnatého. Ten se stává nerozložitelný zpětným nabíjením a způsobuje ztrátu kapacity elektrod. Pozitivní vliv Ti_4O_7 zvyšující vodivost záporné aktivní hmoty a prodlužující životnost záporných elektrod olověných akumulátorů v PSoC režimu se nepodařilo potvrdit [44 - 46].

7.3.5 TiO₂

Mezi oxidy kovů byl účinek TiO_2 většinou studován z důvodu jeho dobře definovaného chemického složení, dostupnosti a účinnosti. Přidání TiO_2 do NAM (záporná hmota olověného akumulátoru – Negative Active Mass) poskytuje sterickou zábranu pro krystaly PbSO_4 v pórech elektrod. Odpor aktivního materiálu a změna potenciálu vývoje vodíku byly pro negativní elektrody na bázi TiO_2 zanedbatelné. Bylo zjištěno, že přidání 2,5 hm. % TiO_2 v negativních elektrodách vykazovalo dobrou cyklovací stabilitu asi 205 000 cyklů při testech PSoC cyklů. Vyšší koncentrace (5 %) TiO_2 v NAM nepřináší dobré elektrochemické parametry díky úplnému zablokování pórů nadbytkem aditiv TiO_2 , zatímco menší koncentrace 0,5 hm. % nebo 1 hm. % také nevykazuje dobré výsledky, protože TiO_2 nestačí k obsazení větších pórů. V důsledku toho může dojít k agregaci krystalů síranu olovnatého během vybíjení, což může vést ke snížení výkonu při cyklování baterie [47 - 50].

Jako jedna z modifikací byl zkoumán oxid titaničitý - redukovaný grafen oxid (TiO_2 -RGO). Zde byl předpoklad, že by tato přísada do NAM mohla překonat kinetické problémy v důsledku sulfatace. Přítomnost hybridního aditiva TiO_2 -RGO poskytuje mezifázovou stabilitu (zlepšuje účinnost přenosu náboje), zpomaluje sulfataci a zvyšuje využití aktivního materiálu obsazením pórů negativní elektrody. TiO_2 udržuje elektrolyt ve vnitřních strukturách elektrody, zatímco RGO udržuje její vodivost, čímž se snižuje rychlost sulfatace. Hybrid TiO_2 -RGO nebyl použit jako aditivum v pozitivní aktivní hmotě (PAM), protože vývoj kyslíku v PAM olověné baterie během nabíjení by mohl způsobit oxidaci RGO na oxid uhličitý. Tvorba oxidu uhličitého může zvýšit vnitřní tlak článku a může způsobit ztrátu vody a uvolňování plynů [51].

7.3.6 Uhlík

Obdobně jako u Ebonexu, bylo původním hlavním úkolem uhlíku zlepšení elektrické vodivosti záporné aktivní hmoty na konci vybíjení, když obsah PbSO_4 krystalů v záporné

aktivní hmotě rapidně narůstá. Bylo ale také zjištěno a publikováno, že uhlík zvyšuje elektrochemicky aktivní povrch záporné aktivní hmoty, zlepšuje schopnost dodávat z akumulátoru větší proudy a je diskutován elektrokatalytický účinek uhlíku [52 - 54].

Výhody použití většího množství uhlíku v negativní aktivní hmotě nad úroveň, která je normální pro funkci „expandéru,“ poprvé demonstrovali Nakamura a Shiomi [55, 56], kteří vyrobili negativní elektrody, které obsahovaly až desetinásobek obvyklé úrovně uhlíku. Skutečné použité hmotnosti nebyly zveřejněny, ale na základě praxe lze usoudit, že bylo použito asi 2,0 hmotnostních% z negativní aktivní hmoty.

Pokusy, které byly zaměřeny na elektrické aplikace pro vozidla a fotovoltaiku (PV), byly prováděny s bateriemi AGM-VRLA, které fungovaly za podmínek PSoC, aby se snížily účinky přebíjení. Baterie se standardními hladinami uhlíku rychle selhaly kvůli hromadění síranu olovnatého v negativní elektrodě. Naproti tomu kladná elektroda byla plně nabitá. Baterie s extra uhlíkem prokázaly výrazně delší životnost. Bylo uvedeno [57], že větší množství uhlíku má za následek nejen prodloužení životnosti, ale také zvyšuje specifickou energii.

Vývoj dále odhalil [58], že vyšší množství uhlíku zvyšuje účinnost při vysokorychlostním nabíjení, ke kterému dochází v průběhu „Stop-start“ systému u HEV.

Parametry použitých uhlíků v experimentech našeho pracoviště [47]:

- Označení katalogového listu CR2996 (výrobce Graphite AG), velikosti aktivního povrchu 13 m²/g, velikost zrn 4 μm
- Označení katalogového listu 636835 (výrobce Sigma – Aldrich), velikost aktivního povrchu 40 – 300 m²/g, velikost zrn 5 – 10 nm

Bylo zjištěno, že se vzrůstajícím množstvím aditiva CR2996 v záporné hmotě vzrůstá doba nutná k jejímu proformování. Předpokládáme, že se vzrůstem množství aditiva v aktivní hmotě dochází k částečnému blokování volných pórů olověné houbové struktury NAM s důsledkem zhoršení transportu elektrolytu. Tento transport je pravděpodobně ovlivněn i velikostí částic aditiv, neboť s klesající velikostí částic roste doba potřebná k proformování elektrody. Menší částice patrně blokují transport elektrolytu v malých pórech, kterých je v elektrodě většina. Porovnáním konečných dosažených napětí (s elektrodami s příměsí Ebonexu a skelných vláken) jsou hodnoty u elektrod s aditivem uhlíku nižší, což také potvrzuje zjištění Pavlova [39] a naznačuje možnou elektrokatalytickou funkci uhlíku.

7.3.7 SiO₂

Další experimentální aditivum přidávané do záporné aktivní hmoty za účelem zlepšení vlastností v PSoC režimu je oxid křemičitý (SiO₂). Během experimentu byla použita příměs od výrobce Sigma – Aldrich, označení katalogového listu 637238, velikost aktivního povrchu 140 – 180 m²/g, velikost zrn 10 - 20 nm. Koncentrace ve hmotě odpovídala jednomu hmotnostnímu procentu. Elektroda s tímto aditivem vykázala při formaci rychlý vzrůst napětí na druhý nabíjecí stupeň. Tato elektroda také dosáhla nejvyššího konečného napětí 2,830 V a po ukončení formace měla povrch znatelně zasulfátovaný. Příměs SiO₂, která se v akumulátorech používá jako gelující činidlo, tedy není v záporné aktivní hmotě vhodná. Vytváří bariéru na povrchu částic záporné aktivní hmoty a brání účinné formaci [59].

8 Cíle disertační práce

Dizertační práce si klade za úkol studium vlivu aditiv na záporné elektrodě olověného akumulátoru v různých režimech provozu. Doposud se vliv aditiv vyhodnocoval na základě měření kritických vlastností článků (napětí, potenciály, kapacita, maximální počet cyklů atd.). Cílem této práce je zaměřit se přímo na rozhraní aditivum/aktivní hmota a přesně zdokumentovat a popsat vliv aditiv na chemické reakce probíhající během redukce a oxidace.

Některé složky záporné aktivní hmoty (NAM) nebyly dosud blíže zkoumány a tudíž nelze říci, jaký mají nebo nemají vliv na provozní vlastnosti celého experimentálního článku v různých režimech provozu. Práce je zaměřena především na zkoumání vlivu komerčních i experimentálních aditiv používaných v NAM – zkoumána jsou skelná vlákna, uhlík, TiO_2 a aditivum Indulin AT. Během měření se vyhodnocuje velikost proudu při nabíjení a vybíjení, velikost zbytkového proudu, velikost náboje dodaného, resp. odevzdaného při nabíjení, resp. vybíjení, a schopnost růstu resp. rozpouštění krystalů PbSO_4 pozorováním povrchu elektrody. Cyklování se provádí pomocí potenciostatu připojeného k elektrochemické cele AFM s rastrováním povrchu.

Jednotlivé fáze měření jsou doplněny snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu (SEM), který umožňuje prvkovou analýzu (EDS), čímž se získává přesná představa o změnách na povrchu elektrod. Především se pak jedná o rozložení a velikosti krystalů PbSO_4 .

9 Přístrojové vybavení

Veškerá měření probíhala v laboratořích Ústavu elektrotechnologie Vysokého učení technického v Brně.

Mikroskop AFM: je použit mikroskop s rastrující sondou (SPM) Agilent 5500 SPM, který je umístěn v anti-vibrační komoře, viz *Obr. 15*.

- Velikost snímku: $5 \times 20 \mu\text{m}$
- Počet řádků v jednom snímku: 128
- Rychlost vykreslování: 1s / řádek
- Měřicí hrot: karbid křemíku SiC - výrobce NANOSENSORS™; typ. označení: PPP-CONT-50. Vlastnosti: tloušťka $2,0 \pm 1 \mu\text{m}$, délka $450 \pm 10 \mu\text{m}$ a šířka $50 \pm 7,5 \mu\text{m}$.

Měření probíhá v kontaktním režimu AFM.



Obr. 15: mikroskop AFM – Agilent 5500 SPM

Potencio/galvanostat VSP: používaný mikroskop AFM obsahuje nástroje, pomocí kterých je možno provádět cyklování elektrod. Pro naše potřeby měření jsou však nedostačující – velká nevýhoda je proudové omezení, kdy proud nesmí překročit 10 mA. Z tohoto důvodu byla elektrochemická cela AFM upravena a připojena na externí potenciostat VSP firmy Bio - Logic Science Instruments (*Obr. 16*), pomocí kterého je prováděno veškeré cyklování experimentálních článků.

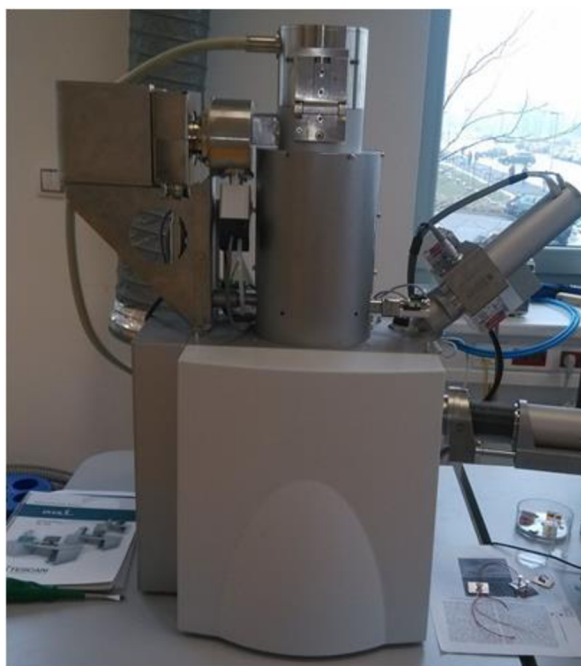


Obr. 16: Potenciostat VSP

Specifikace:

- Řídicí napětí: ± 10 V nastavitelné; $[0; 20]$ V (standardní); až 60 V s FlexP0060 / FlexP0160
- Rozlišení napětí: 5 μ V v rozsahu 200 mV
- Proudové rozsahy: 400 mA až 10 μ A (standardní); až 1 nA (nízký proud)
- Maximální proud: ± 400 mA; až 800 A se čtyřmi FlexP0012
- Rozlišení: 0,760 nA; do 76 fA (nízký proud)
- Frekvenční rozsah pro měření EIS (elektrochemická impedanční spektroskopie): 1 MHz až 10 μ Hz
- Možnost připojení až 5 kanálů

Environmentální skenovací elektronový mikroskop (ESEM): elektronový mikroskop (Obr. 17) je používán jako podpůrný prostředek při vyhodnocování změn na povrchu elektrod. Kromě snímání povrchu umožňuje provádět i prvkovou EDS (Energiově Disperzní Spektroskopickou analýzu).



Obr. 17: environmentální elektronový mikroskop

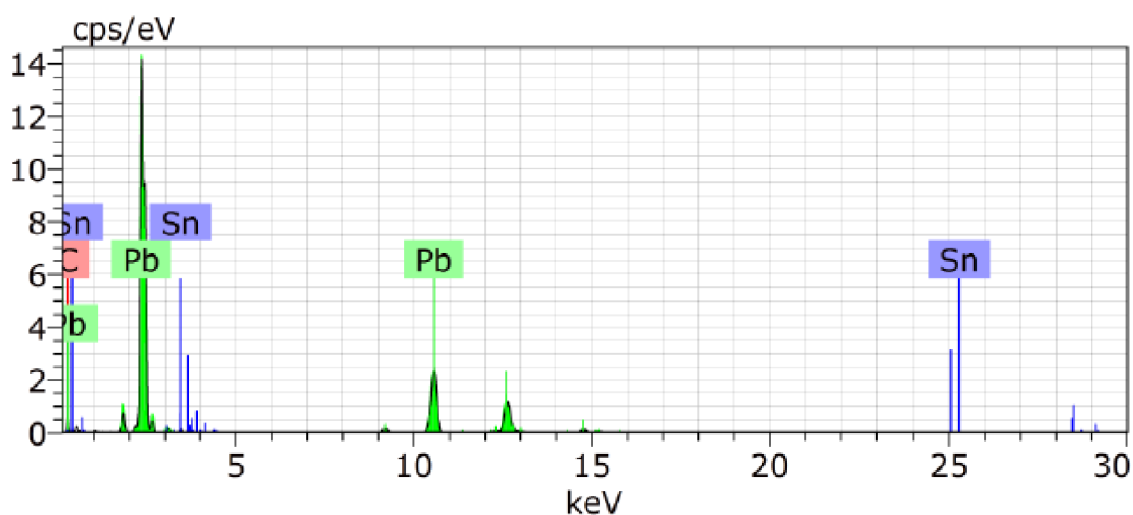
Specifikace:

- Rozlišení: až 2 nm
- Řízené prostředí od vakua až do 1000 Pa vodní páry nebo dusíku
- Možnost regulace teploty -50°C až 70°C
- Nastavení urychlovacího napětí: 200 V - 30 kV
- Nastavení proudu primárního svazku 1 pA – 2 μ A
- Detektory: Everhart Thornley scintilační detektor sekundárních elektronů, Scintilační detektor zpětně odražených elektronů, Low-Vacuum secondary Tescan Detector, Detektor katodoluminiscence (185-850nm), EBIC, Energiově disperzní spektrometr

10 Příprava před měřením

10.1 Analýza Pb plechu

V počáteční části pozorování in-situ dějů v NAM (záporná aktivní hmota) olověného akumulátoru pomocí AFM bylo nutno se vypořádat se základním omezením pozorování v AFM, tedy zajistit dostatečnou rovinnost pozorovaného podkladu. Bylo nutno eliminovat problém přílišné poddajnosti olova, kdy při snaze o broušení a leštění povrchu docházelo k zanášení brusného a lešticího materiálu do povrchu olověného materiálu. Jako základní materiál, na kterém byly prováděny následující testy, byl zvolen Pb plech tloušťky 0,7 mm o rozměrech 2 x 2 cm získaný z Kovohutí Příbram – dodavatele olověných slitin pro výrobce olověných akumulátorů. Pomocí EDS analýzy bylo určeno složení plechu. Výsledky jsou uvedeny na *Obr. 18* a *Obr. 19*.



Obr. 18: spektrum EDS analýzy Pb plechu

Spectrum: Object 164

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	7,56	58,21	3,21
Lead	82	L-series	90,86	40,56	5,82
Tin	50	L-series	1,58	1,23	0,22
Total:			100,00	100,00	

Obr. 19: kvantitativní vyjádření zastoupených prvků v Pb plechu

10.2 Rovinnost povrchu

Byly testovány “horké” způsoby získávání rovné olověné plochy z roztaveného tekutého olova na nejrůznější podkladové materiály se zaručenou rovinností povrchu (laboratorní sklo, Si wafer, Cu folie) za normální i bezkyslíkaté a bezvodé atmosféry. Žádný z uvedených způsobů nevedl k dostatečně rovinnému povrchu.

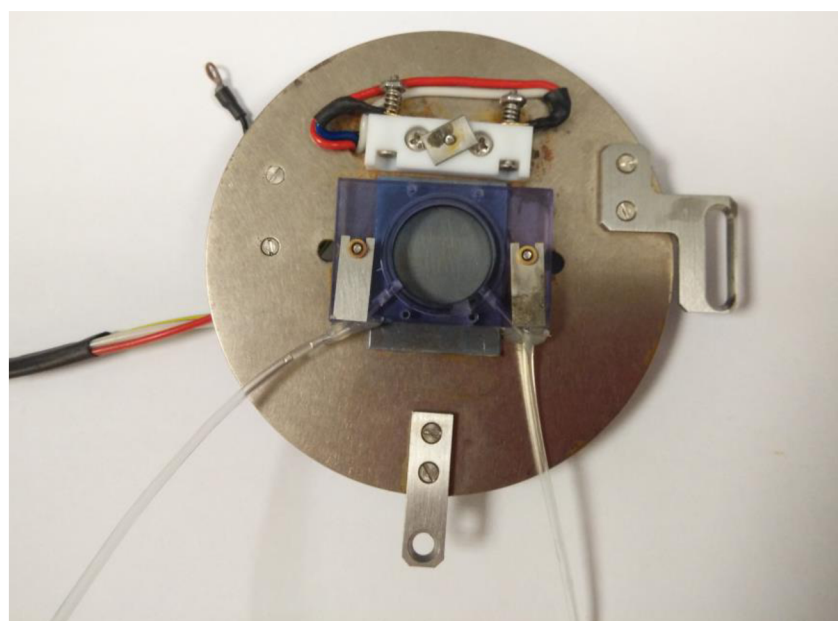
Byly testovány také “chladné” způsoby úprav povrchu, kdy vzorek byl broušen a leštěn různými druhy brusných materiálů za sucha i smáčen ve vodných i bezvodých prostředcích. Jako leštících materiálů bylo otestováno 11 různých typů separátorů od několika výrobců. Nejlepších výsledků bylo dosaženo následujícím postupem: Pb plech tloušťky 0,7 mm byl na válcovací stoličce válcován na výslednou tloušťku 0,45 mm, poté očištěn v methyalkoholu a leštěn ve dvou krocích AGM (Absorbed Glass Mat) separátory s různou zrnitostí – z celkového počtu 11 různých testovaných separátorů byly vybrány dva s označením H&V BG280GB180 a NIPPON SHEET GLASS BMSK200-5.

10.3 Úprava elektrochemické cely

Pro pozorování in-situ AFM mikroskopií bylo nutno upravit stávající celu, zvětšit pozorovací prostor pro umístění jednotlivých elektrod a modifikovat přívodní a odvodní kanál pro elektrolyt. Jednotlivé díly cely jsou zobrazeny na *Obr. 20*, zkompletovaná cela je pak uvedena na *Obr. 21*.



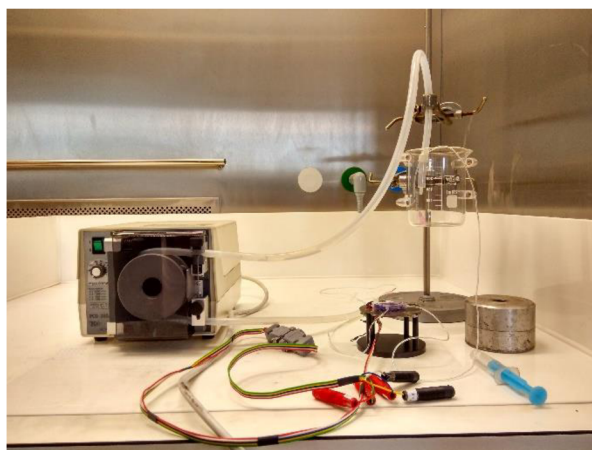
Obr. 20: komponenty elektrochemické cely



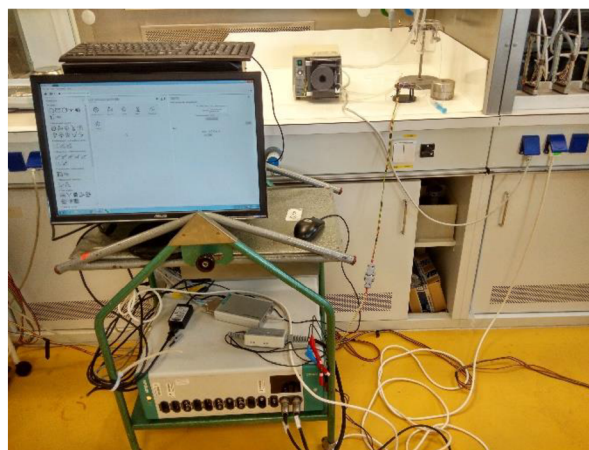
Obr. 21: zkompletovaná elektrochemická cely

Jelikož objem elektrodového prostoru byl i po modifikaci velikosti cely stále malý, v průběhu experimentů docházelo odpařováním ke změnám výšky hladiny a koncentrace elektrolytu. Pro zajištění kontinuálního přívodu a odvodu kyseliny sírové bylo testováno několik možností. Velmi slibně se ukázala možnost použití peristaltické pumpy, viz Obr. 22. Bohužel z dalších experimentů vyvstal problém částečného kolísání hladiny elektrolytu v cele, ale především vzájemného ovlivňování peristaltické pumpy a potenciostatu. Proto bylo rozhodnuto pro další měření používat manuální hlídání hladiny elektrolytu a ruční doplňování elektrolytu pipetovacím nástrojem.

A)



B)

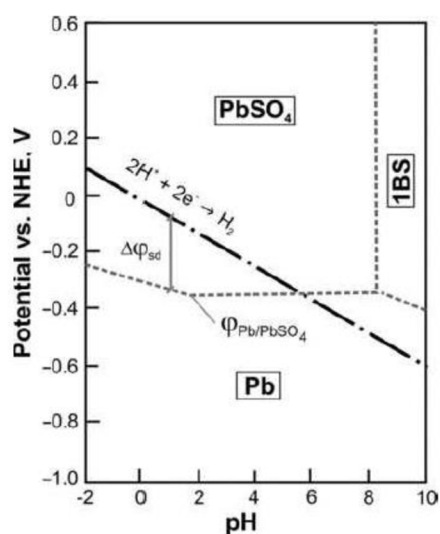


Obr. 22: A) peristaltická pumpa; B) připojení pumpy s elektrochemickou celou k potenciostatu Autolab firmy Metrohm

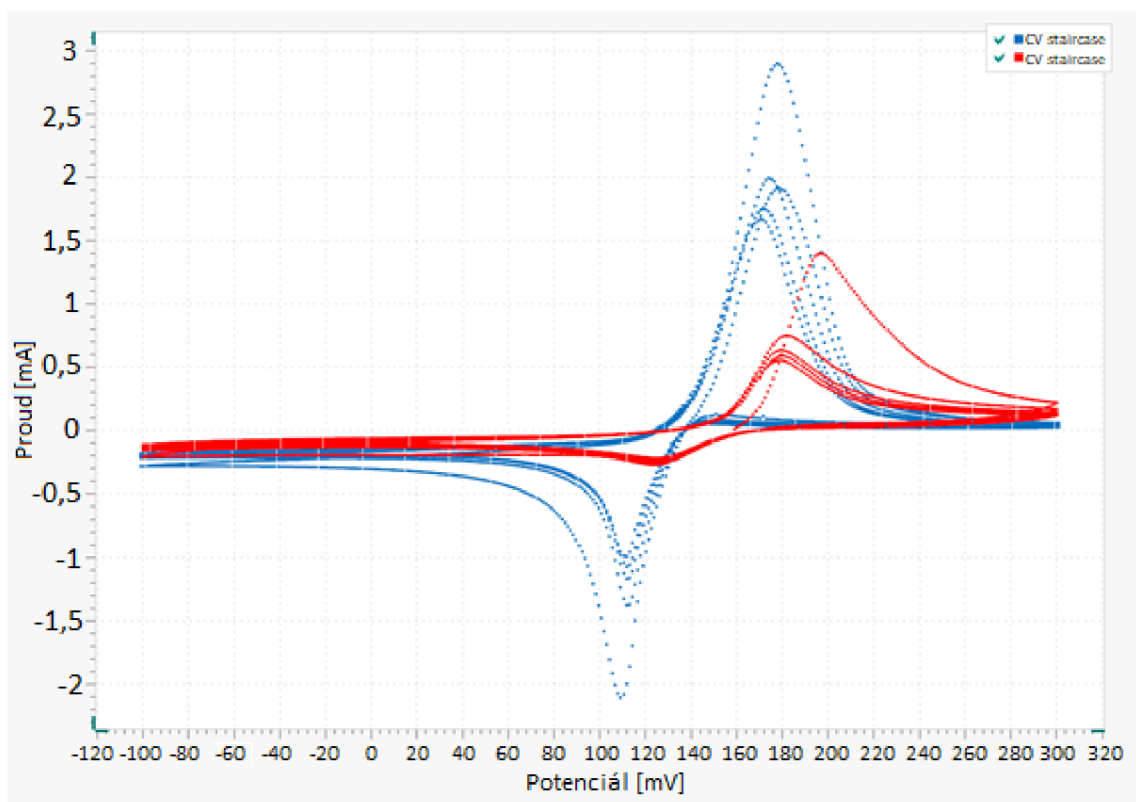
11 Počáteční měření na AFM

11.1 Roztok pH 2

Při měření in-situ v AFM cele byl pomocí cyklické voltametrie (CV) zjišťován optimální rozsah potenciálů (vůči Cd referenční elektrodě), při kterých probíhají oxidační a redukční procesy Pb/PbSO₄. CV probíhaly při dvou koncentracích kyseliny sírové, při pH 2 (0,005 mol/dm³) a 1,24 g/cm³ (4 mol/dm³). CV při koncentraci pH 2 byla definována na základě Pourbaixova diagramu (Obr. 23), ze kterého plynou lepší podmínky pro tvorbu síranů. Průběhy CV při obou koncentracích jsou na Obr. 24. Oxidační potenciál (vůči referenční Cd) tvorby PbSO₄ pro obě koncentrace je 180 mV, redukční potenciál tvorby Pb je pro pH 2 130 mV a pro 1,24 g/cm³ 110 mV.

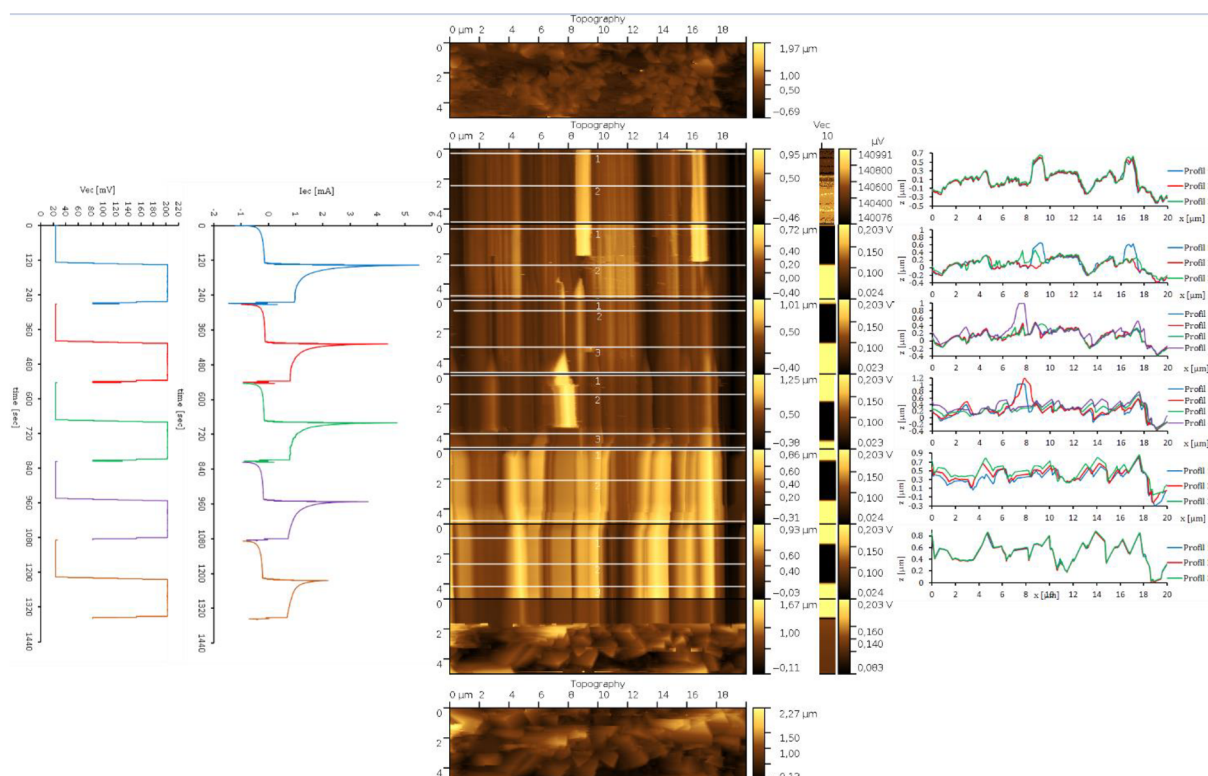


Obr. 23: Pourbaixův diagram pro olovo [26]



Obr. 24: srovnání CV pro roztok koncentrace $1,24 \text{ g/cm}^3$ (modrá křivka) a roztok s pH 2 (červená křivka)

Vlastní měření in-situ na AFM mikroskopu při koncentraci pH 2 je na *Obr. 25*. V prostřední části je nahoře obrázek povrchu záporné elektrody na počátku experimentu, dole je obrázek téhož místa na konci experimentu. Série obrázků mezi počátečním a konečným obrázkem je grafickým znázorněním časového průběhu povrchu jednoho segmentu plochy elektrody (segment je snímán při pohybu hrotu AFM v ose x, pozice hrotu AFM se v ose y nemění). Vlevo od série obrázků je změna potenciálu záporné elektrody a změna velikosti proudu. Mezi počátečním a koncovým obrázkem tedy bylo uskutečněno 5 cyklů změn potenciálů $20 \text{ mV} / 200 \text{ mV}$ (vůči Cd referenční elektrodě) odpovídající nabití/vybití. Vpravo od série obrázků je zachycen průběh výšky povrchu záporné elektrody ve sledovaném segmentu a změny této výšky. Čísla u křivek odpovídají poloze bílých přímek se stejným číslem v sérii obrázků.

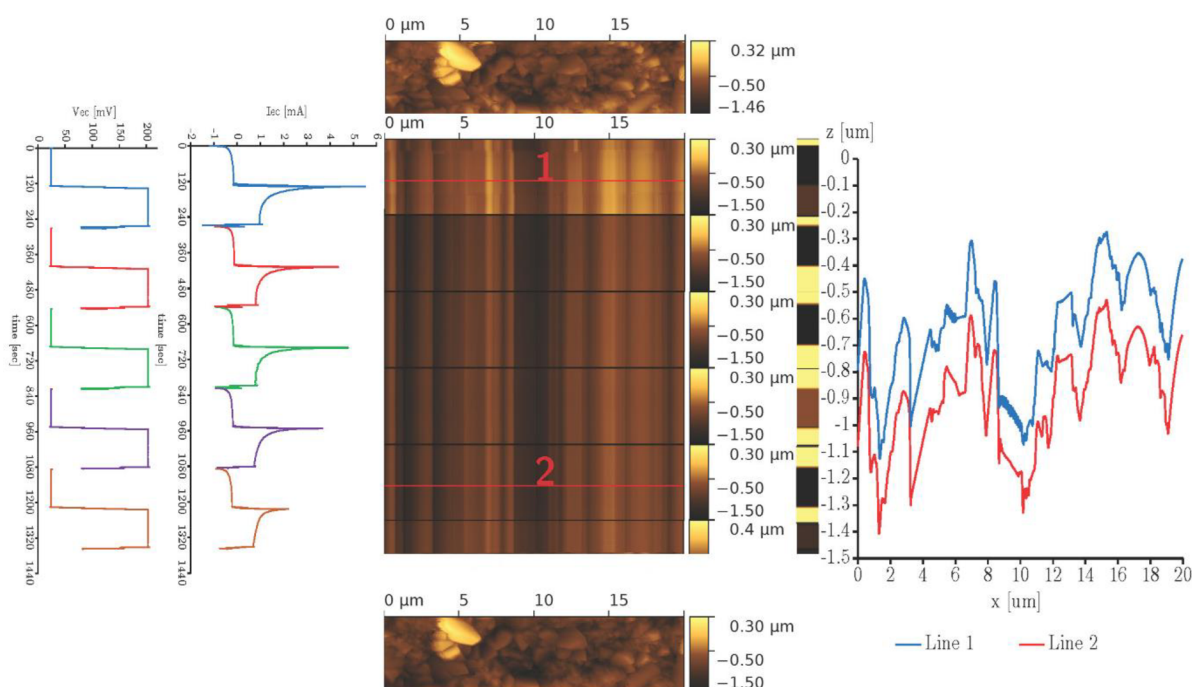


Obr. 25: měření na AFM při pH 2

Z detailního rozboru daných informací plynou následující skutečnosti. Velikosti vybíjecích proudů byly mnohonásobně větší než velikosti nabíjecích proudů, docházelo k nedokonalému nabíjení a postupnému zasulfátování povrchu záporné elektrody. Toto je potvrzeno porovnáním počátečního a koncového obrázku, ze kterých je patrné, že došlo ke změnám povrchu záporné elektrody, tedy ke zvětšení velikosti krystalů síranů. Až dodatečným rozбором jsme zjistili, že obsluha nastavila redukční potenciál (tvorba Pb) 20 mV místo -120 mV – nedocházelo tedy k dostatečné zpětné tvorbě kovového olova. Změny povrchu jsou patrné jednak v odlišné barevné škále (růst v ose z, čím světlejší barva tím je vyšší povrch), jednak v rozšiřování míst s danou barevností (růst v ose y). V oxidačních režimech experimentu (tvorba PbSO₄) docházelo k růstu krystalů síranu přednostně na konkrétních místech sledovaného segmentu. Předpokládáme, že tato místa byla více disponována pro růst krystalů (větší lokální proudová hustota, více zárodečných center, lokální nehomogenita). V průběhu experimentu došlo na třech místech ke skokové změně výšky povrchu elektrody (z nejsvětější na tmavou barvu, tedy změna výšky povrchu z vysokého na nízký). Jelikož šlo o skokovou změnu u nejsvětějších míst, předpokládáme, že šlo o místa s velkými krystaly síranu, které byly k základovému materiálu připojeny úzkým krčkem a při skenování povrchu hrotem AFM došlo k utržení těchto krystalů. Rozpouštění krystalů síranu bohužel nebylo v tomto případě zaznamenáno, nicméně i tyto informace jsou velmi objevené a přinášejí první pohled na *in-situ* děje na elektrodě.

11.2 AFM měření – koncentrace 1,24 g/cm³

In-situ 2D měření na AFM při 1,24 g / cm³ je znázorněno na Obr. 26. Ve střední části nahoře vidíme obrázek povrchu záporné elektrody na začátku experimentu. Na spodní straně obrázku je stejná oblast na konci experimentu. Obrazová řada mezi počátečním a konečným obrazem je grafickým znázorněním časového průběhu jednoho segmentu povrchu elektrodového povrchu (segment je snímán při pohybu hrotu AFM v ose x, poloha osy y, hrot se nemění). Vlevo od série snímků je změna potenciálu záporné elektrody a změna proudu. Mezi počátečním a konečným obrazem bylo provedeno 5 cyklů změn potenciálu záporné elektrody 20 mV/ 200 mV proti referenční elektrodě Cd odpovídající nabíjení/vybíjení. Vpravo od obrazové řady vidíme průběh povrchové elevace záporné elektrody v sledovaném segmentu a změny této elevace. Čísla v titulku odpovídají poloze červených čar stejného čísla v řadě obrázků. Hodnoty potenciálů pro nabíjení/vybíjení byly získány z CV charakteristik daného vzorku.



Obr. 26: Povrchová analýza vrstvy Pb v roztoku kyseliny sírové 1,24 g/cm³ pomocí AFM během cyklování

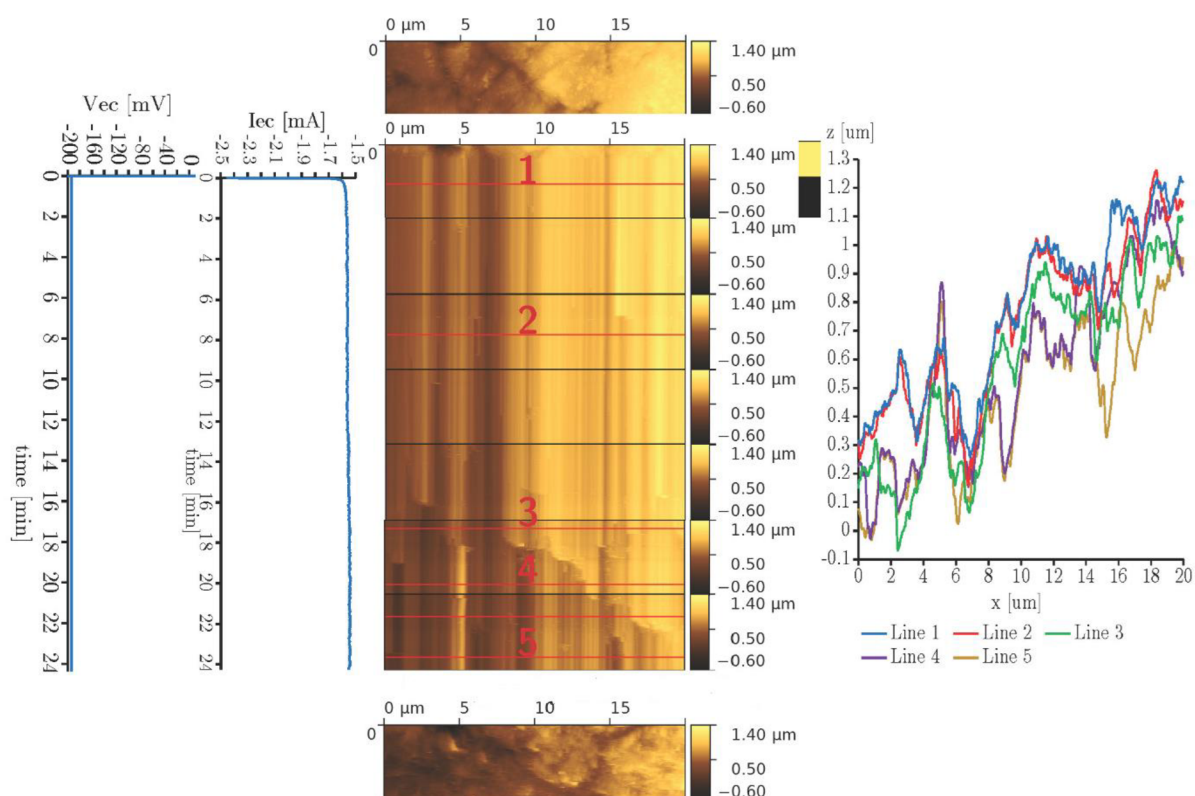
Z podrobné analýzy informací na Obr. 26 vyplývají následující skutečnosti. V průběhu pěti cyklů nabíjení/vybíjení nedošlo prakticky k žádným změnám povrchu vzorku elektrody. Jediné zaznamatelné změny byly v průběhu prvního cyklu nabíjení/vybíjení, především v první fázi, kdy elektroda přechází ze stání do stavu nabíjení (prvních cca 120 s). Při detailním pohledu na tuto oblast je patrné, že na většině pozorovaného povrchu vzorku při tomto prvním nabíjení došlo k nárůstu výšky vzorku v ose “z.” V dalších cyklech nabíjení/vybíjení prakticky k dalším změnám povrchu nedocházelo, v posledních cyklech je patrný pouze nárůst osy “z” v nejnižše položeném prostoru pozorované části vzorku. Na snímcích je tento prostor zhruba uprostřed s nejtmaší barvou.

Zvláštní pozornost si zaslouží první část experimentu, kdy elektroda přechází ze stání do nabíjení a dochází k přeměně síranů na olovo. Z teoretických výpočtů i experimentálních ověření [16] plyne, že při tomto procesu dochází k objemovým změnám, kdy finální kovové olovo má minimálně o dva řády menší objem než PbSO_4 (experimentálně bylo ověřeno, že zmenšení objemu je víc než 200 x). Zde bylo naopak pozorováno zvýšení povrchu části vzorku v prakticky celé pozorované oblasti s následnými minimálními změnami v průběhu dalších cyklů nabíjení/vybíjení. Jediné přijatelné vysvětlení spočívá v předpokladu, že děje neprobíhají na povrchu vzorku, ale v hlubších strukturách a počáteční nárůst povrchu v ose “z” při prvním nabíjení byl způsoben zřejmě proudovým impulzem při nabíjení (místní narušení povrchové pasivační síranové vrstvy, částečné “nalámání” této vrstvy, vnik elektrolytu pod pasivační vrstvu, difúzní výměna elektrolytu).

Maximální velikost vybíjecího proudu byla větší než velikost nabíjecího proudu. Zbytkový proud při vybíjení se limitně blížil nule a v každém cyklu byl na stejné úrovni, zatímco zbytkový nabíjecí proud byl více než o řád vyšší a s počtem cyklů stoupal. Předpokládáme, že vybíjecí proces probíhal znatelně rychleji než nabíjecí, nastavená doba nabíjení nestačila k plné reverzní přeměně síranů na olovo. Docházelo tedy k neúplnému nabíjení a k pomalému zvětšování krystalů síranu na povrchu záporné elektrody. To je potvrzeno porovnáním počátečního a konečného obrazu, kde je patrný nárůst počtu nejmenších krystalů síranů.

Na rozdíl od předchozího experimentu s nižší koncentrací kyseliny sírové o pH 2 v oxidačních režimech experimentu (tvorba PbSO_4) nebyl pozorován přednostní růst krystalů síranu olovnatého na specifických místech v pozorované oblasti.

Výše zmíněné informace vedly k předpokladu, že byl nastaven nedostatečný čas nabíjení k tomu, aby nabíjecí proces mohl účinně přeměnit sírany zpět na olovo. Úvodní část experimentu stání/nabíjení byla zopakována s nabíjecí dobou 30 minut, experimentální elektroda byla ponechána na potenciálu -200 mV vs. Cd ref. elektrodě, tedy potenciálu, při kterém ještě nedochází k vývinu vodíku, ale potenciál je dostatečně nízký, abychom měli jistotu redukční přeměny na olovo. Výsledky jsou uvedeny na *Obr. 27*.



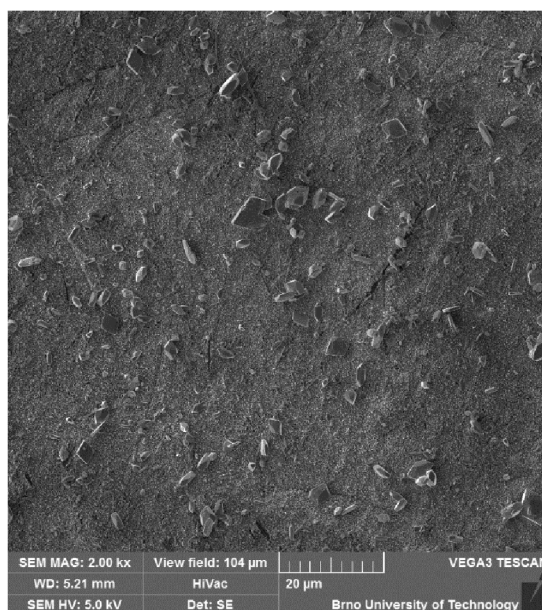
Obr. 27: Povrchová analýza vrstvy Pb v roztoku kyseliny sírové 1,24 g/cm³ pomocí AFM, nabíjení.

Z průběhu je patrné, že po celou dobu nabíjení dochází k postupnému nárůstu výšky povrchu elektrody v ose “z.” Tento růst však byl zaznamenán i v ose “x,” což znamená růst krystalů síranu na povrchu elektrody jak do jejich výšky, tak do jejich plochy. Ke snížení výšky vzorku dochází pouze skokově po dosažení určité výšky v ose “z” (barevné změny od nejsvětější po tmavou barvu). Předpokládáme, že existovala místa s velkými krystaly síranu, které byly k základnímu materiálu připevněny úzkým krčkem a během skenování povrchu hrotem AFM byly tyto krystaly odlomeny.

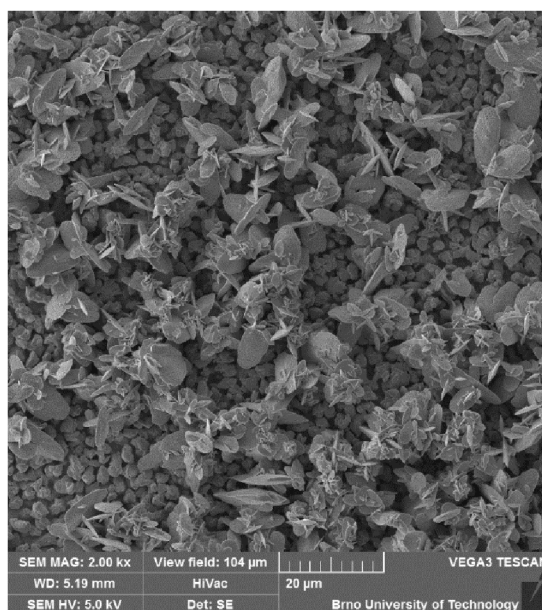
Uvedené výsledky vedou k závěru, že na povrchu vzorku se ještě před prvním nabíjením vytvoří neprostupná bariéra síranu a následující nabíjení probíhá pouze ve vnitřní vrstvě pod touto povrchovou pasivační síranovou bariérou. Síranová bariéra je zřejmě velmi kompaktní, velmi málo vodivá a prakticky se neúčastní následujícího nabíjení (resp. cyklů nabíjení/vybíjení). Při porovnání s předchozími experimenty s kyselinou sírovou o pH 2 se zdá, že při nižší koncentraci se pasivační vrstva vytvořila také, nicméně nebyla tolik hutná a kompaktní a dovolila v určité míře procesy nabíjení/vybíjení na povrchu vzorku.

Ve snaze porušit pasivační síranovou bariéru byl vzorek následně podroben cca 200 cyklům nabíjení/vybíjení dle předchozího schématu s délkou nabíjení/vybíjení 10/10 minut. Po ukončení cyklování bylo z barevného kontrastu patrné pouhým okem, že cca v 1/3 elektrody došlo k narušení a odstranění povrchové pasivační vrstvy síranu. Došlo také ke zvýšení maximálních i zbytkových proudů při nabíjení i vybíjení. Vzorek byl analyzován na ESEM. Na Obr. 28 je patrná vysoce kompaktní neprostupná pasivační vrstva síranu s osamocenými velkými krystaly síranu pravděpodobně připojenými k pasivační síranové vrstvě často pouze

“tenkým krčkem.” Na *Obr. 29* je patrný povrch elektrody bez pasivační síranové vrstvy s 3D strukturou elektrody. Takto vytvořená 3D struktura je však pro další pozorování AFM mikroskopem nevhodná, povrch vzorku je příliš členitý a při pozorování AFM dojde ke zničení hrotu sondy rastrující povrch elektrody.



Obr. 28: povrch elektrody pasivovaný kompaktní síranovou vrstvou



Obr. 29: aktivní povrch elektrody nepasivovaný kompaktní síranovou vrstvou

Při analýze vzniku pasivační síranové vrstvy byly jako klíčové momenty definovány dva body postupu přípravy elektrody pro pozorování v AFM:

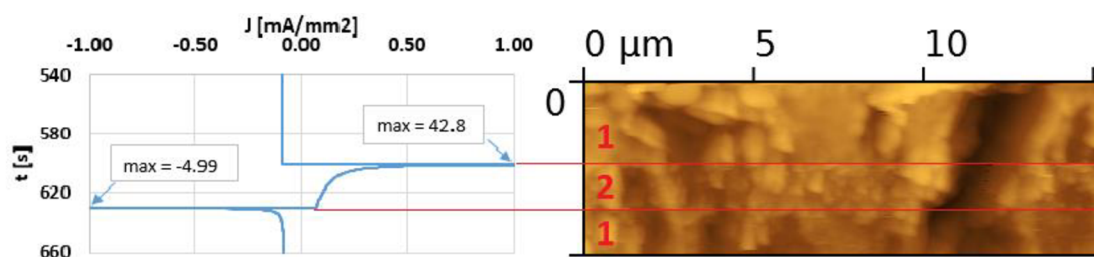
1. čištění a leštění povrchu “nasucho” a následně “namokro” v destilované vodě
2. přenos elektrody po čištění a leštění do AFM cely, které probíhalo po vysušení připravené elektrody

Bod 1 byl doplněn dalším krokem čištění a leštění v ethanolu s následným ponecháním elektrody na potenciálu -1225 mV vs. merkurosulfátové ref. elektrodě pro kompletní odstranění zbytků oxidů a síranů olova z povrchu elektrody.

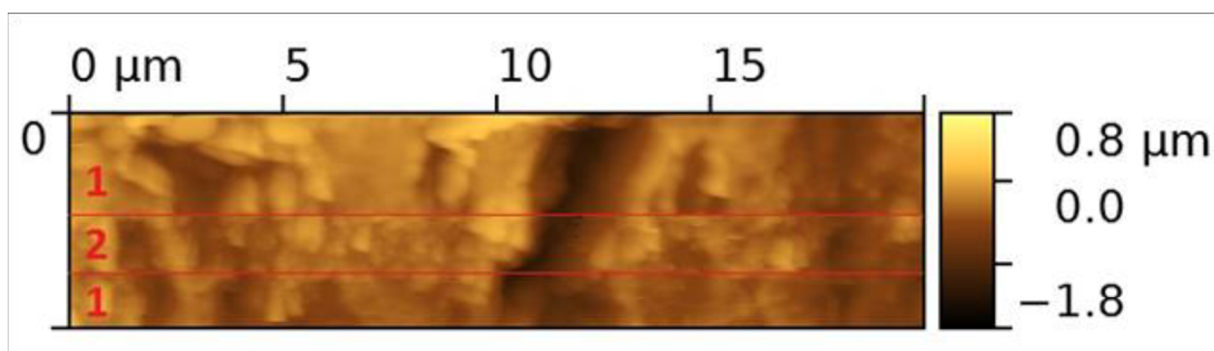
Bod 2 byl optimalizován pro minimalizaci doby přenosu elektrody do AFM mikroskopu se snahou o ponechání alespoň minimálně navlhčeného povrchu elektrody při umísťování do AFM mikroskopu.

Po této modifikaci přípravy elektrody bylo rozhodnuto předchozí cykly nabíjení/vybíjení zopakovat (s koncentrací kyseliny 1,24 g/cm³). Protože předchozí zkušenosti ukázaly, že vybíjecí proces probíhá mnohem rychleji než nabíjecí, byla stanovena doba vybíjení na 30 sekund, doba nabíjení na 10 minut. Z důvodu předpokladu preferenčních míst, kde dochází přednostně k tvorbě a rozpouštění síranů, bylo rozhodnuto opustit sledování jedné úsečky povrchu (2D pozorování) a sledovat celý povrch vzorku elektrody (3D pozorování). Vykreslování jednoho obrázku povrchu elektrody 5 x 20 μm trvá 2 min 10 sekund - přišli jsme sice o možnost sledovat změny povrchu s vyšší obnovovací frekvencí, ale získali jsme 3D představy o dějích na dané části povrchu elektrody.

Na *Obr. 30* je znázorněn AFM obrázek elektrody při přechodu mezi potenciálem při nabíjení/vybíjení/opětovném nabíjení. Okamžik změny potenciálu je vždy vyznačen vodorovnou čarou. Detaily z *Obr. 30* jsou vyneseny do *Obr. 31*. Horní část obrázku (nad čarou 1) zaznamenává stav této části elektrody při nabíjecím potenciálu. Je zřejmé, že povrch elektrody je tvořen agregáty malých kulatých shluků, které jsou prakticky v jedné rovině, ze kterých vystupují osamocené krystaly síranu o velikosti kolem 1 μm.



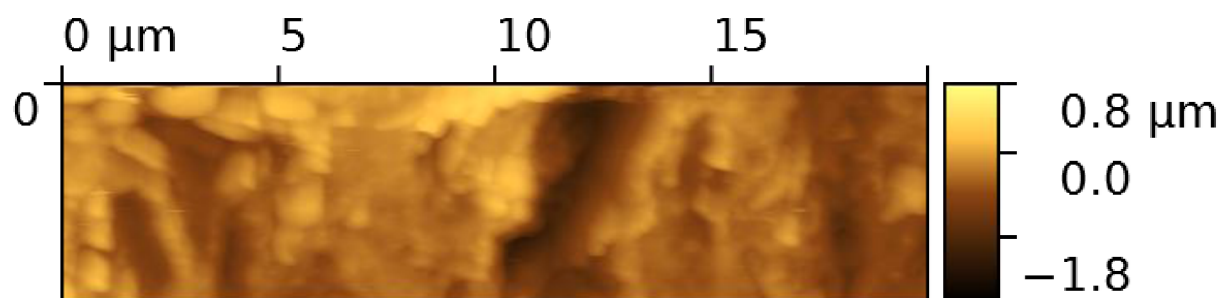
Obr. 30: Kombinovaný AFM obrázek povrchu elektrody během změny potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení potenciálů. 1 - nabíjení, 2 – vybíjení



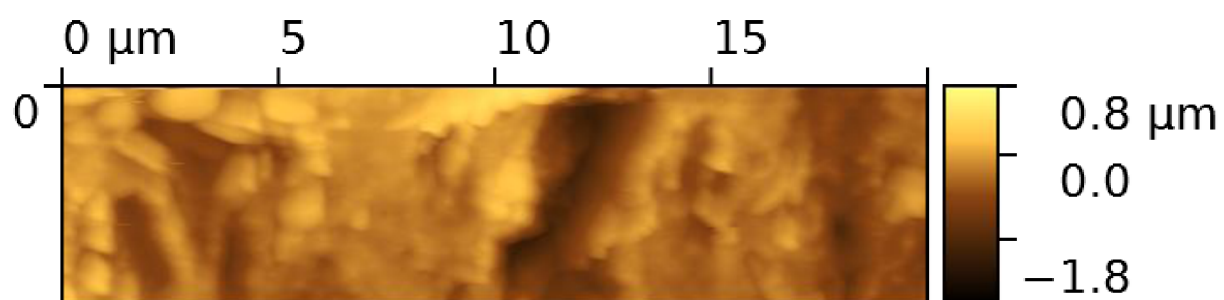
Obr. 31: AFM obrázek povrchu elektrody během změny potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení potenciálů. 1 - nabíjení, 2 - vybíjení.

Prakticky okamžitě při změně potenciálu na vybíjecí (část obrázku mezi čarami) dojde k tvorbě drobných jasně ohraničených krystalů síranu. Tyto krystaly nepokrývají celou plochu elektrody rovnoměrně. Předpokládáme roli nukleačních center, případně existenci nerovnoměrné pasivační vrstvy.

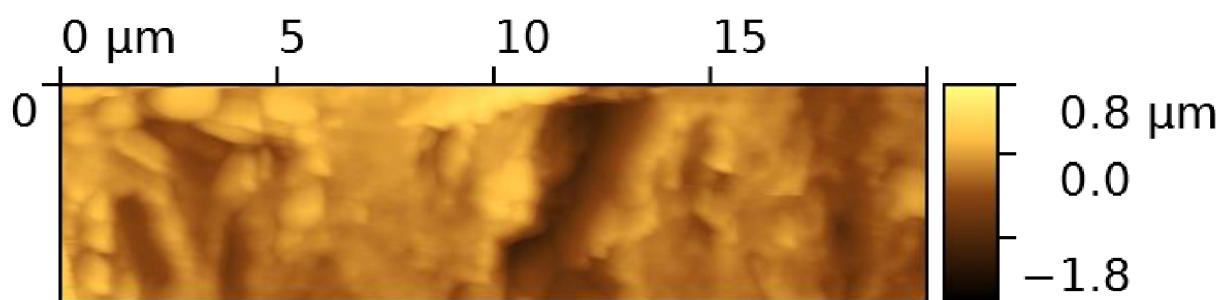
Na nejnižší části *Obr. 31* a na následujících *Obr. 32* až *Obr. 35* je zachyceno pokračující nabíjení elektrody. Je patrné, že nedochází k okamžitému a úplnému rozpouštění krystalů síranu po aplikaci nabíjecího potenciálu. Rozpouštění některých krystalů nebylo ukončeno ani po 10 minutách nabíjení. Na krystaly síranu o velikosti větší než cca 1 μm nemá nabíjení prakticky žádný viditelný efekt.



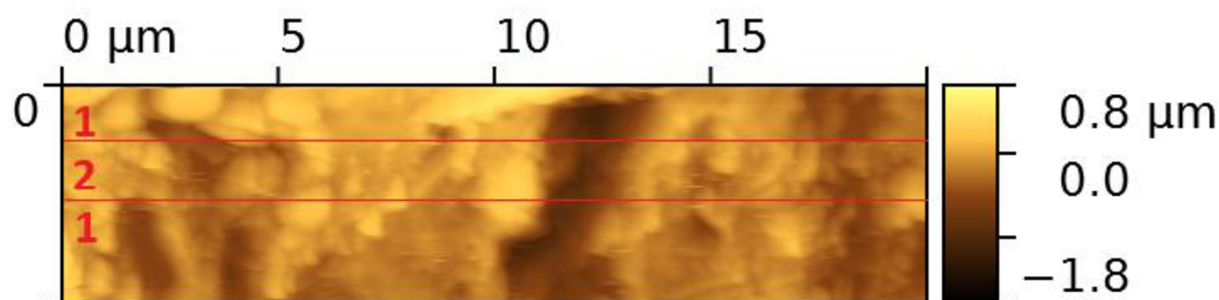
Obr. 32: AFM obrázek povrchu elektrody během nepřetržitého nabíjení



Obr. 33: AFM obrázek povrchu elektrody během nepřetržitého nabíjení



Obr. 34: AFM obrázek povrchu elektrody během nepřetržitého nabíjení



Obr. 35: AFM obrázek povrchu elektrody během změny potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení potenciálů; 1 - nabíjení, 2 - vybíjení

Na Obr. 35 je opět zaznamenána změna potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení. Ve vybíjecí části (oblast 2) je patrná opětovná tvorba krystalů síranu s preferovaným růstem především u krystalů, které v předchozím nabíjení nebyly zcela rozpuštěny a přeměněny na olovo. Dochází tedy k postupné sulfataci povrchu vzorku.

Pozorovali jsme zcela odlišnou rychlost reakčních pochodů při vybíjení a nabíjení. Vybíjecí pochody a tvorba krystalů síranů probíhaly s mnohem vyšší intenzitou. Limitace nabíjecích procesů byla dokumentována pomalým rozpouštěním krystalů síranů. Nedokonalé rozpouštění a pomalá přeměna v olovo vedly k nárůstu velikosti síranových krystalů při opětovném vybíjení a postupné sulfataci. Rozpouštění krystalů síranu neprobíhá na celém povrchu rovnoměrně.

12 Pozorování povrchu elektrody se zabudovanými aditivy

Původní postup přípravy vzorků pro pozorování AFM, popsáný výše, byl upraven pro minimalizaci vzniku pasivační vrstvy na povrchu elektrody. Do očištěné elektrody bylo vtaženo aditivum (C, TiO₂, skelná vlákna) lisem pod definovaným přítlakem (80 N/cm²). Lis byl předem očištěn, aby nedošlo ke kontaminaci cizími nečistotami.

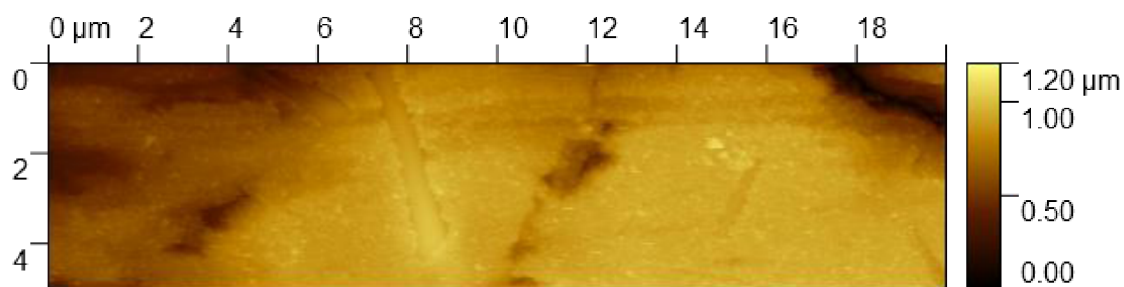
Poté byl na elektrodu v H₂SO₄ přiveden proud 70 mA po dobu 5 min - tvorba plynného vodíku pomohla k finálnímu očištění a odstranění zbytků oxidů a síranů olova z povrchu elektrody. Elektroda se stále zvlhčeným povrchem byla umístěna do AFM cely.

Po nastavení mikroskopu (což trvalo asi 30 minut) byl zaznamenán první obraz povrchu pod menším zvětšením. Z tohoto obrázku bylo vybráno místo, které bude snímáno AFM sondou pod větším zvětšením při nabíjení nebo vybíjení elektrody. Velikost pozorovaného povrchu je 5 x 20 μm, vykreslení celého pozorovaného povrchu cca 2 min 10 sec. Olověná elektroda byla nabíjena na potenciálu 20 mV vs. Cd referenční elektroda po dobu 10 minut. Vybíjení probíhalo připojením na potenciál 200 mV po dobu 30 s. Takto bylo provedeno úvodní nabíjení následované 4-5 cykly vybíjení/nabíjení. Po posledním nabití (30 minut) bylo uskutečněno vybití na 50 % kapacity zjištěné při posledním cyklu vybití. Pak již následovalo ponechání elektrod v režimu stání a pozorování změn na povrchu.

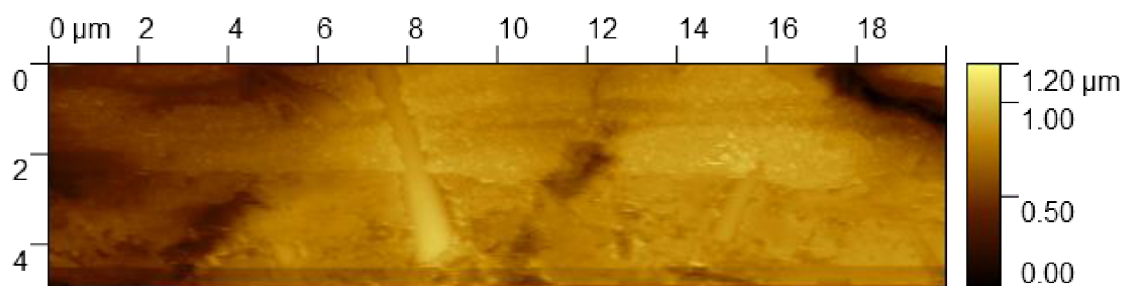
12.1 AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem

AFM pozorování v této části práce bylo zaměřeno na pozorování dějů na povrchu vzorku elektrody se zabudovaným skelným vláknem, jinak bez dalších přidaných aditiv. Na elektrodě byly provedeno úvodní nabíjení následované 4 cykly vybíjení/nabíjení. Výsledky jsou na *Obr. 36* až *Obr. 51*.

Obr. 36 zobrazuje povrch vzorku v ustáleném stavu před prvním nabíjením, *Obr. 37* zobrazuje totéž místo po začátku nabíjení. Zobrazení téhož místa bylo s časovým odstupem cca 2 minuty, viz výše. Na *Obr. 36* je patrný povrch elektrody pokrytý vrstvičkou oxidů olova a několika výraznějšími krystalky síranů, které vystupují z povrchu vzorku jako jasně viditelné, ostře ohraničené útvary velikosti do cca 0,2 μm . Jsou zde také patrná skelná vlákna zabudovaná do povrchu elektrody. Po začátku nabíjení (*Obr. 37*) je patrné, že došlo k postupnému odstranění vrstvičky oxidů a síranů na povrchu a obnažení původního povrchu elektrody i skelných vláken. K odstranění vrstvičky oxidů a síranů nedošlo hned po přivedení nabíjecího potenciálu, ale až zhruba v polovině obrázku, tedy cca po 60 až 70 sekundách.



Obr. 36: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení

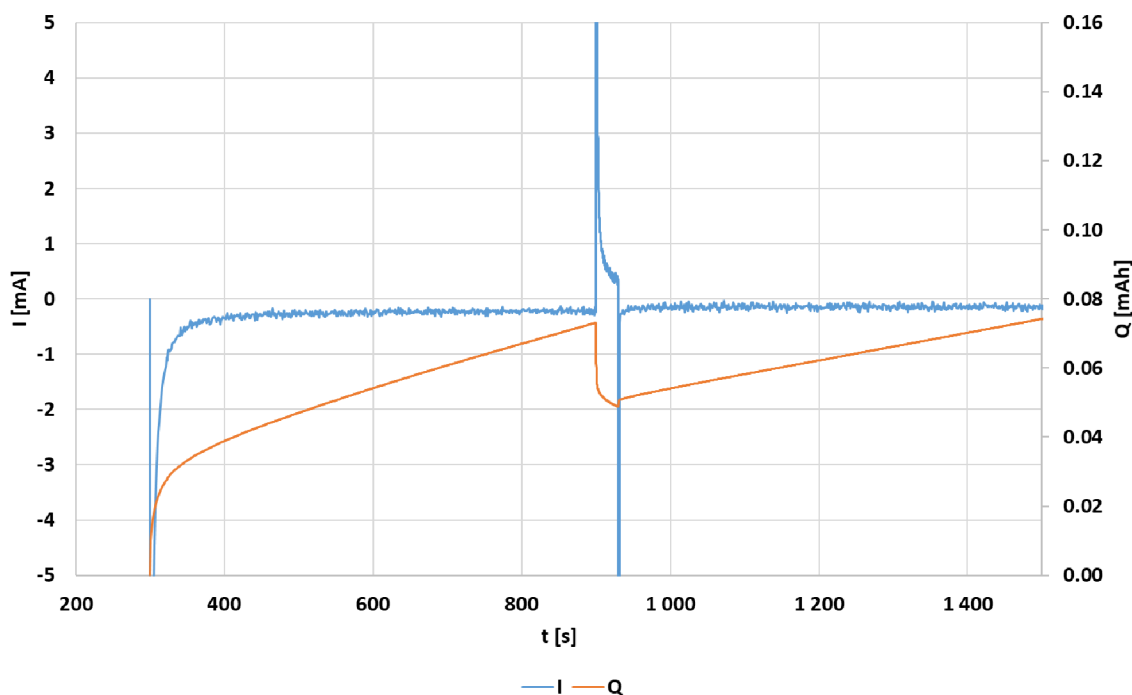


Obr. 37: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 2 minuty

Krystaly síranů, které měly velikost větší než cca 0,8 μm se během nabíjení nerozpustily (ve shodě s předchozími měřeními). Stejně tak krystaly menších velikostí, které jsou na povrchu skelného vlákna vpravo, nereagovaly na nabíjení. Zde předpokládáme, že došlo ke ztrátě vodivého kontaktu s povrchem elektrody, a tedy k izolaci těchto krystalů. V okolí skelných vláken se zdá, že došlo k “podleptání” nejbližšího okolí vláken, což může souviset s mechanickou deformací podkladového materiálu (olova) elektrody, nebo změnou lokálních parametrů elektrolytu (zvýšení hustoty, rychlejší odvod produktů reakce).

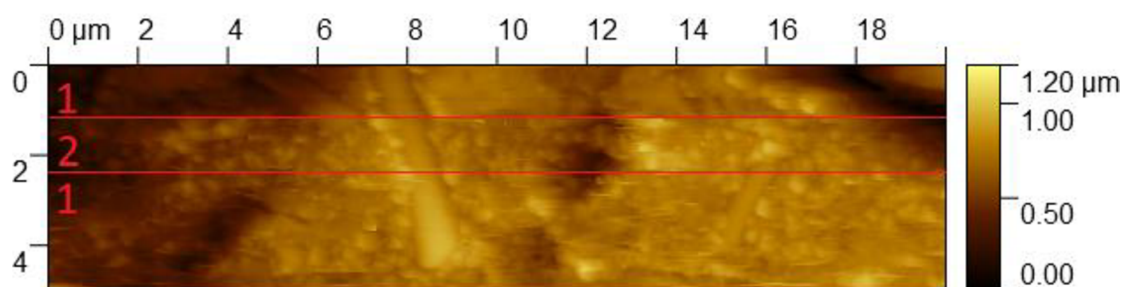
Po 4 minutách od přivedení nabíjecího potenciálu na elektrodu je prakticky celý povrch obnažen a povrchová vrstvička oxidů a síranů odstraněna. Nabíjení probíhalo ještě následujících 6 minut (celkem 10 min), nicméně v této době již na povrchu elektrody

nedocházelo k viditelným změnám. Na *Obr. 38* je znázorněn průběh proudu při nabíjení a prvním cyklu vybíjení/nabíjení. Součástí obrázku je také průběh náboje dodaný, resp. odevzdaný při nabíjení, resp. vybíjení. Z grafu je zřejmé, že ustálení proudu při počátečním nabíjení trvalo cca 60 s, což koresponduje s *Obr. 37*. Zbytkový proud cca 0,35 mA se po celou dobu počátečního nabíjení nemění, což přisuzujeme přeměně posledních reziduí krystalů na povrchu a parazitním reakcím. Drobné fluktuace proudu souvisí zřejmě s HW podobou měřící cely a řídicí elektronikou potenciostatu. Maximální proud na počátku nabíjení dosáhl 272 mA a svědčí o velmi malém odporu povrchu elektrody.



Obr. 38: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus

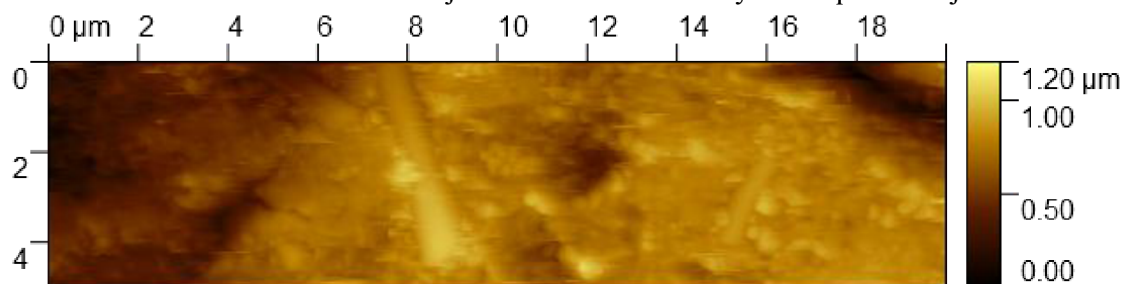
Na *Obr. 39* je první cyklus, tedy změna potenciálů elektrody vybíjení/nabíjení. Změna potenciálu (tedy přechod nabíjení/vybíjení/nabíjení) je vždy na AFM obrázku vyznačena vodorovnou červenou čarou. V horní části obrázku nad čarou je zaznamenaný stav této části elektrody při nabíjecím potenciálu. Prakticky okamžitě při změně potenciálu na vybíjecí (část obrázku mezi čarami) dojde k tvorbě drobných jasně ohraničených krystalů síranu do velikosti cca 0,2 μm . Obdobně jako v předchozím měření vzniklé krystaly nepokrývají celou plochu elektrody rovnoměrně. Předpokládáme roli nukleačních center, případně existenci nerovnoměrné pasivační vrstvy. Povrch skelných vláken není síranu zasažen z důvodu dielektrických vlastností skelných vláken bez elektronové vodivosti. Jiná situace je však na rozhraní skelné vlákno/olovo a v jeho v bezprostředním okolí. Zde dochází k výrazné tvorbě síranových krystalů v několika vrstvách, které částečně pokrývají povrch skelných vláken a „narůstají“ na něj.



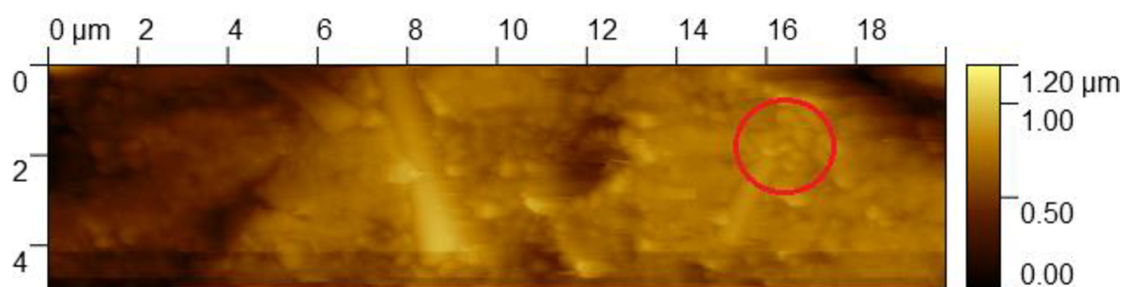
Obr. 39: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1 - nabíjení, 2 - vybíjení

Z grafu průběhu proudu při prvním cyklu vybíjení/nabíjení (*Obr. 38*) je zřejmé, že k ustálení proudu při vybíjení dochází výrazně rychleji, než při počátečním nabíjení. Po prvních cca 8 sekundách přechází průběh proudu do ustalovací fáze. V porovnání s *Obr. 39* tato rychlá tvorba síranů není nijak výrazně viditelná, může být snad indikována krystaly s ne zcela jasnou konturou obrysů a několika světlými artefakty - vše na počátku vybíjecí části obrázku. Předpokládáme, že obojí souvisí s právě probíhajícím procesem nukleace a počátečním růstem krystalů síranu. Zbytkový proud 0,37 mA na konci vybíjení nedosáhl svého minimálního limitního stavu a vykazuje opět drobné fluktuace. Maximální proud na počátku vybíjení dosáhl 152 mA.

Ve spodní třetině *Obr. 39* (pod druhou červenou čarou), je zobrazen přechod vybíjení/nabíjení. Na *Obr. 40* resp. *Obr. 41* je pokračující nabíjení po 2, resp. po 10 minutách. Je zde patrné, že u nejmenších viditelných krystalů dochází k přeměně prakticky okamžitě. U středně velkých krystalů (do cca 0,2 μm) dochází k postupné zpětné přeměně většiny krystalů síranu zpět na olovo. Tato přeměna proběhne především v prvních 2 minutách. V delším časovém intervalu již tato přeměna probíhá minimálně. U krystalů větších než cca 0,6 μm je nabíjecí proces prakticky neúčinný. Přeměna neprobíhá na celém sledovaném povrchu rovnoměrně - zdá se, že jsou na povrchu místa s obdobně velkými krystaly, kde dojde k úplnému rozpuštění, a naopak místa, kde jsou krystaly nabíjením nedotčené. Nejvýraznější takovéto místo je na *Obr. 41* v horní části u pravého skelného vlákna, vyznačené červeným kroužkem. V tomto místě se dokonce jeví nárůst velikosti krystalů i přes nabíjecí režim.



Obr. 40: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 2 minuty

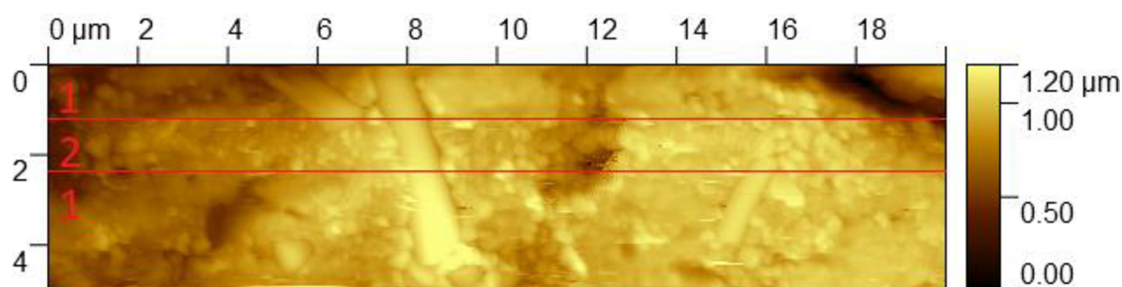


Obr. 41: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 10 minut

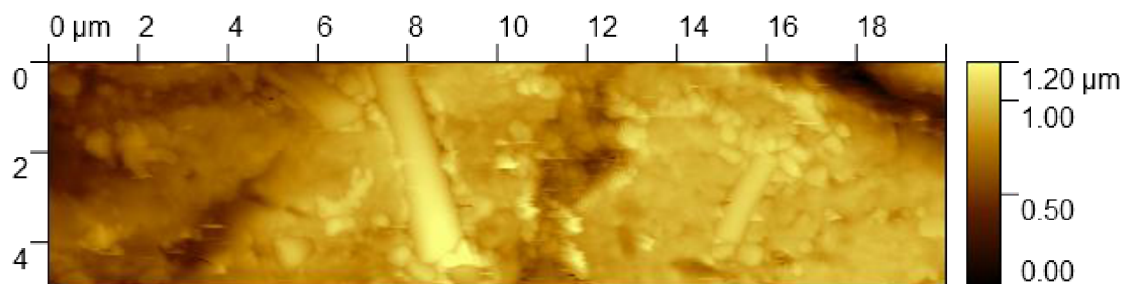
Odpovídající průběh proudu při nabíjení v prvním cyklu je na *Obr. 38*. Je patrné, že průběh proudu má odlišný charakter než při počátečním nabíjení. Po počátečním proudovém impulzu (335 mA) proud klesá během 3 sekund k limitní minimální hodnotě, která je v porovnání s počátečním nabíjením téměř poloviční (0,17 mA). Je zřejmé, že nabíjecí proces po prvním vybíjení probíhá výrazně obtížněji. Aktivní část přeměny krystalů síranů zpět na olovo probíhá pouze první 3 - 4 sekundy nabíjení. Výrazně nižší zbytkový nabíjecí proud souvisí s větším vnitřním odporem povrchu elektrody.

Porovnání AFM snímků povrchů elektrody s průběhy proudu vede k závěru, že ačkoliv vybíjení trvalo pouze 30 sekund a konečný vybíjecí proud nebyl zdaleka ustálený, došlo na povrchu elektrody k tvorbě kompaktní vrstvičky síranů s částečně pasivačními účinky. Následující nabíjení bylo účinné především v prvních 3-4 sekundách, kdy došlo ke zpětné konverzi pouze části krystalů. Velké krystaly se stávají pro nabíjení neaktivní a pasivační vrstvička síranů na povrchu se nabíjením narušila jen zčásti.

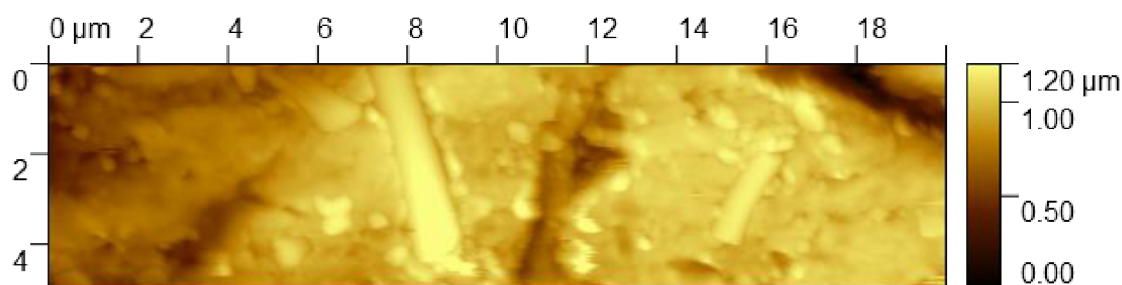
Na *Obr. 42*, *Obr. 43* a *Obr. 44* je zobrazen druhý cyklus. Změny při vybíjení jsou zachyceny na *Obr. 42*. Na *Obr. 43*. resp. *Obr. 44* je nabíjení po 2 resp. 10 minutách. Změna potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení je na AFM obrázku opět vyznačena vodorovnou červenou čarou. Stejně jako v prvním cyklu prakticky okamžitě při změně potenciálu na vybíjecí (část obrázku mezi čarami) dojde k tvorbě drobných jasně ohraničených krystalů síranu do velikosti cca 0,2 μm.



Obr. 42: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 – vybíjení



Obr. 43: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty

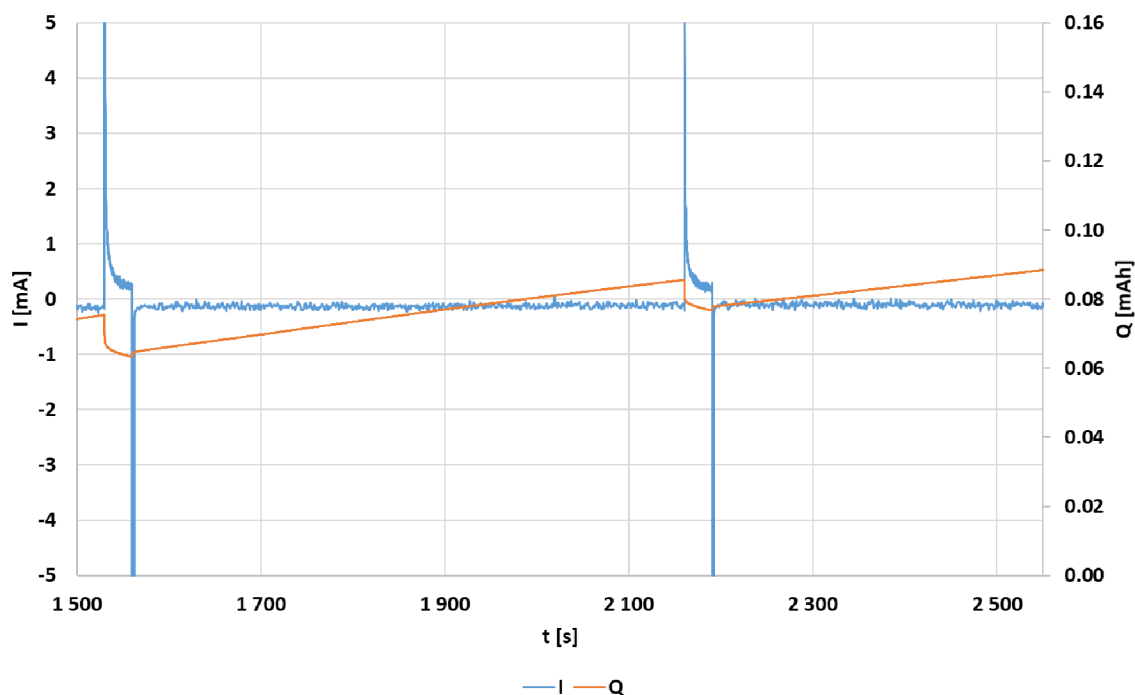


Obr. 44: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 10 minut

Proces nabíjení probíhá obdobně jako v předchozím cyklu, snadno se přeměňují pouze krystaly s nejmenší velikostí do cca 0,2 μm . U krystalů, které dosáhnou hraniční velikosti cca 1 μm , nemá nabíjecí proces vliv a jejich velikost i přes nabíjení postupně narůstá.

Při pozorování je bohužel zřejmé, že dochází k vzájemnému ovlivňování hrotu AFM mikroskopu a povrchu vzorku. Některé krystaly větších velikostí zřejmě nejsou k povrchu vzorku vázány dostatečnou silou a hrot AFM mikroskopu je při rastrování “utrhne” – patrné je to opět v místě původního červeného kroužku z *Obr. 41*, kde v této oblasti krystaly síranu i přes nabíjení postupně narůstají, až dojde k jejich “odtržení.”

Z grafu průběhu proudu při druhém a třetím cyklu vybíjení/nabíjení (*Obr. 45*) je zřejmé, že charakteristika vybíjení je stejná jako při prvním cyklu. K ustalování proudu dochází stále po prvních cca 8 s. Zbytkový proud postupně klesá, na konci vybíjení ve třetím cyklu dosahuje 0,25 mA. Maximální proud na počátku vybíjení v druhém, resp. třetím cyklu dosáhl 122, resp. 128 mA.

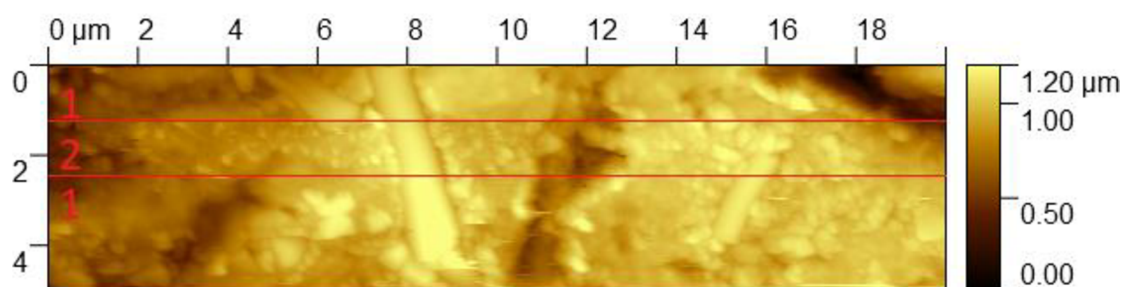


Obr. 45: průběh proudu a náboje na počátku experiment: druhý a třetí cyklus

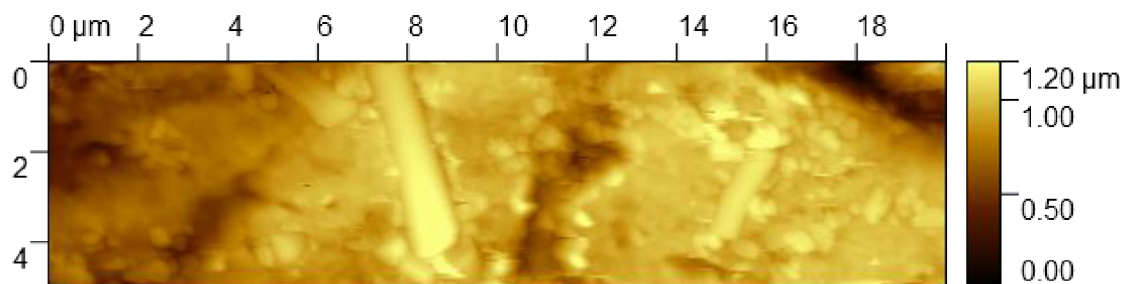
Průběh proudu při nabíjení v druhém, resp. třetím cyklu má obdobný charakter, jako v prvním cyklu. Po počátečním proudovém impulzu (277 mA, resp. 250 mA) proud klesá během 3 sekund k limitní minimální hodnotě, která je v prakticky totožná s prvním cyklem (0,16 mA).

Porovnání AFM snímků povrchů elektrody s průběhy proudu ve druhém a třetím cyklu vede k závěru, že nabíjecí proces vykazuje stejné parametry jako v prvním cyklu. Nabíjení je účinné především v prvních 3-4 sekundách, kdy dochází ke zpětné konverzi pouze krystalů optimálních velikostí. Velké krystaly se staly pro nabíjení neaktivní a dochází k postupnému nárůstu jejich velikosti. Vzhledem ke klesající velikosti maximálních i konečných limitních proudů předpokládáme vzrůst odporu povrchu elektrody z důvodu postupné pasivace.

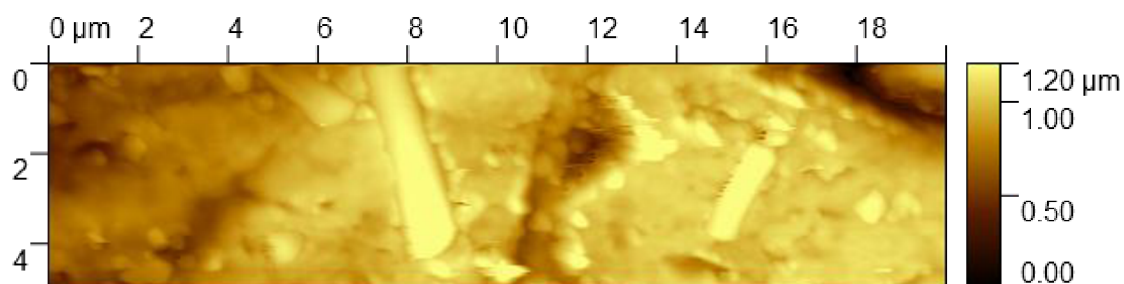
Na *Obr. 46*, *Obr. 47* a *Obr. 48* je zobrazen třetí cyklus. Změny při vybíjení jsou zachyceny na *Obr. 46*. Na *Obr. 47*. resp. *Obr. 48* je nabíjení po 2 resp. 10 minutách. Vybíjecí i nabíjecí procesy probíhají obdobně jako v předchozích cyklech. U krystalů větších než cca 1 μm pokračuje nárůst jejich velikosti i v nabíjecím módu. Je patrná také pokračující interakce hrotu AFM s největšími síranovými krystaly – dochází k postupnému “vymetání” těchto neaktivních krystalů, které mají zároveň malou soudržnost s povrchem vzorku.



Obr. 46: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení

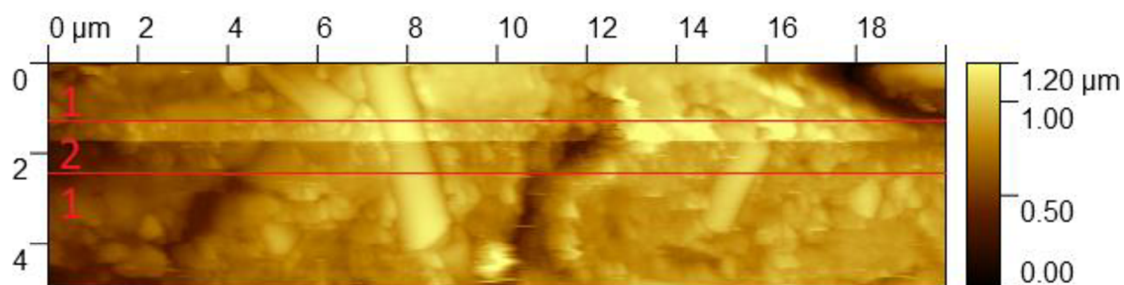


Obr. 47: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 2 minuty

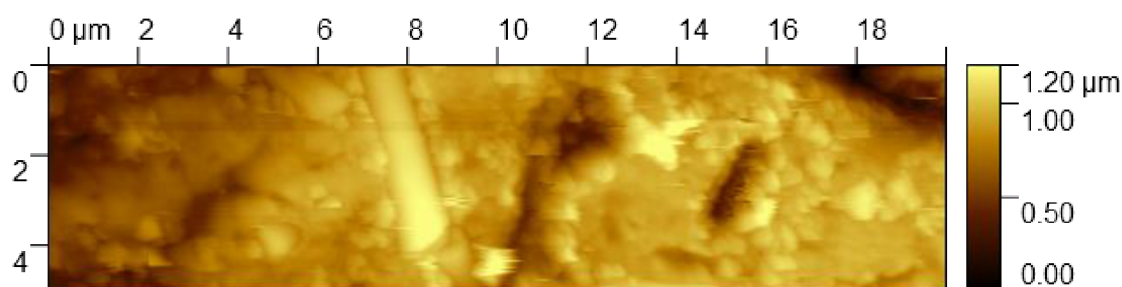


Obr. 48: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 10 minut

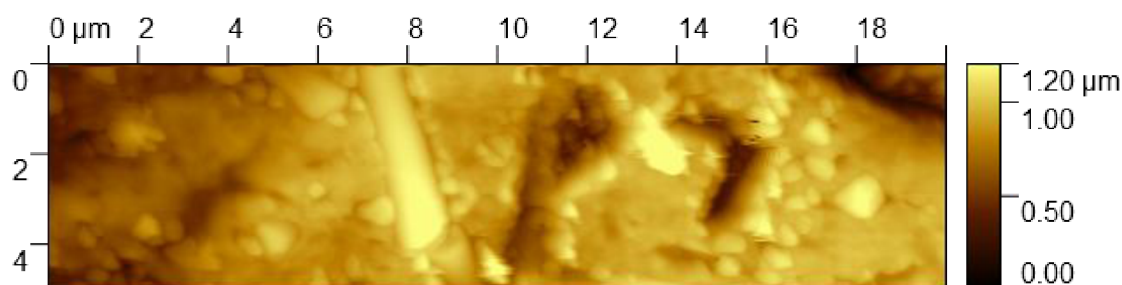
Na *Obr. 49*, *Obr. 50* a *Obr. 51* je zobrazen čtvrtý cyklus. Obdobně jako v předchozích cyklech jsou změny při vybíjení zachyceny na *Obr. 49*. Na *Obr. 50*. resp. *Obr. 51* je nabíjení po 2 resp. 10 minutách. Na *Obr. 50* je patrná interakce AFM hrotu nejen s krystaly síranu, ale dokonce i se skelným vláknem, kdy došlo k “vymetení” pravého skelného vlákna. Po vlákně zůstal jen “kráter” s mechanickou deformací směrem vpravo. Předpokládáme, že tímto směrem došlo k “vymetení” skelného vlákna.



Obr. 49: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 4, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení



Obr. 50: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 4, nabíjení 2 minuty



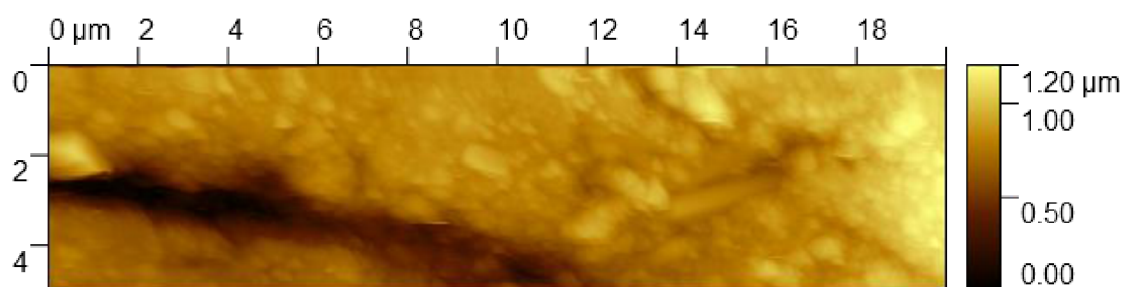
Obr. 51: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 10 minut

Po posledním cyklu bylo pokračováno v pozorování povrchu vzorku ve stání. Při posledním nabíjení i závěrečném stání docházelo postupně k nárůstu největších krystalů síranu do kritické velikosti a následnému “vymetení” hrotem AFM. Rychlost nárůstu síranových krystalů nebyla ovlivněna potenciálem povrchu a růst probíhal stejně rychle při nabíjení, jako při stání. Předpokládáme tedy, že tyto velké krystaly síranů ztrácí elektronově vodivé spojení s povrchem elektrody a stávají se neaktivní bez možnosti podílet se na nabíjecích/vybíjecích procesech.

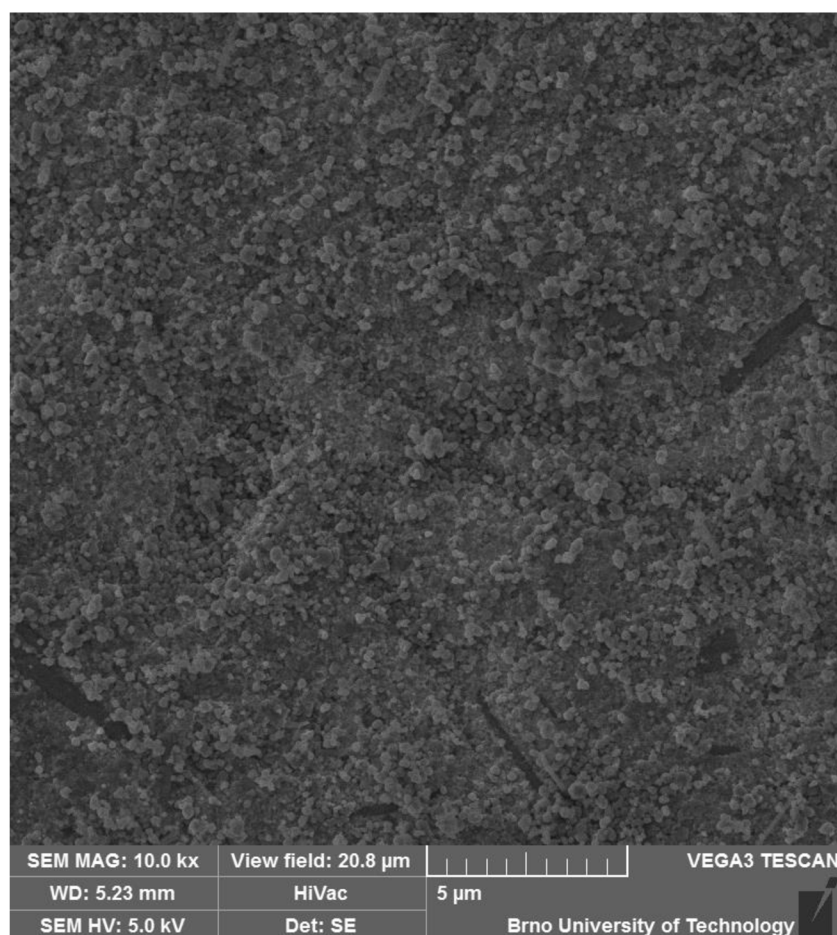
12.2 AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem a TiO_2

AFM pozorování v této části bylo zaměřeno na pozorování dějů na povrchu vzorku elektrody se zabudovaným skelným vláknem a TiO_2 . Na elektrodě, stejně jako v předchozím případě, byly provedeno úvodní nabíjení následované 4 cykly vybíjení/nabíjení. Výsledky jsou na *Obr. 52* až *Obr. 69*.

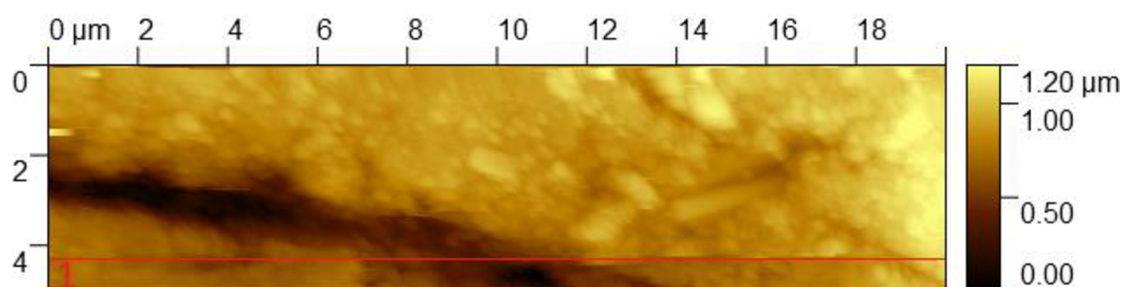
Obr. 52 zobrazuje povrch elektrody s aditivem TiO_2 a skelným vláknem v ustáleném stavu před prvním nabíjením. Vystupující útvary trojúhelníkovitého tvaru o velikosti $0,2 - 0,4 \mu\text{m}$ jsou krystaly oxidu titaničitého zabudované do povrchu vzorku. V pravé části obrázku je patrné skelné vlákno. Rovinný povrch mezi krystaly TiO_2 bez viditelné struktury je směs oxidů a síranů stejně jako u předchozí elektrody bez aditiv (jen se skelným vláknem). Předpokládáme, že velké ohraničené krystaly o velikosti $1 \mu\text{m}$ a více jsou krystaly síranů. Pro ověření přítomnosti TiO_2 na povrchu elektrody zkoumané pomocí AFM byl povrch nasnímán také pomocí ESEM (*Obr 53*) a byla provedena EDS analýza. Lze tak konstatovat, že krystalky pozorované pomocí AFM odpovídají krystalkům TiO_2 .



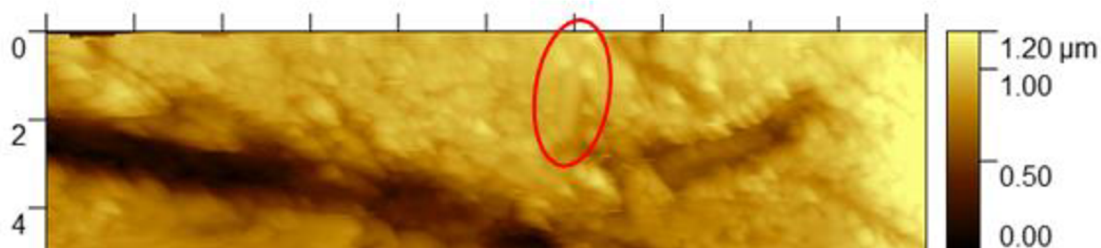
Obr. 52: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení

Obr 53: snímek povrchu elektrody s naneseným TiO_2 pořízený pomocí ESEM

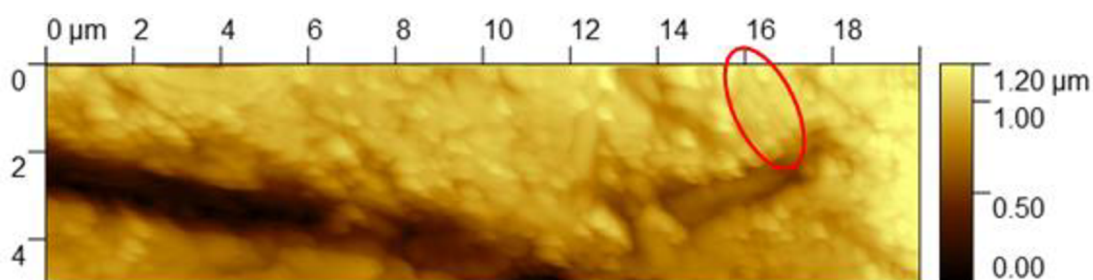
Na *Obr. 54* je zobrazeno totéž místo při přechodu ze stání do nabíjení. Okamžik přechodu do nabíjení je vyznačen červenou čarou. Zobrazení elektrody při nabíjení po 2 minutách, resp. 8 minutách je na *Obr. 55*, resp. *Obr. 56*. Mezi obrázky je viditelný mírný posuv, který se s probíhajícím experimentem minimalizuje. Posuv mezi obrázky, stejně jako nižší ostrost obrázků jsou způsobeny uvolněním zbytkového množství aditiva do elektrolytu, čímž došlo k útlumu a ovlivnění průchodu laserového paprsku odráženého od AFM hrotu.



Obr. 54: AFM obraz povrchu elektrody změna potenciálů stání/nabíjení



Obr. 55: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 2 minuty



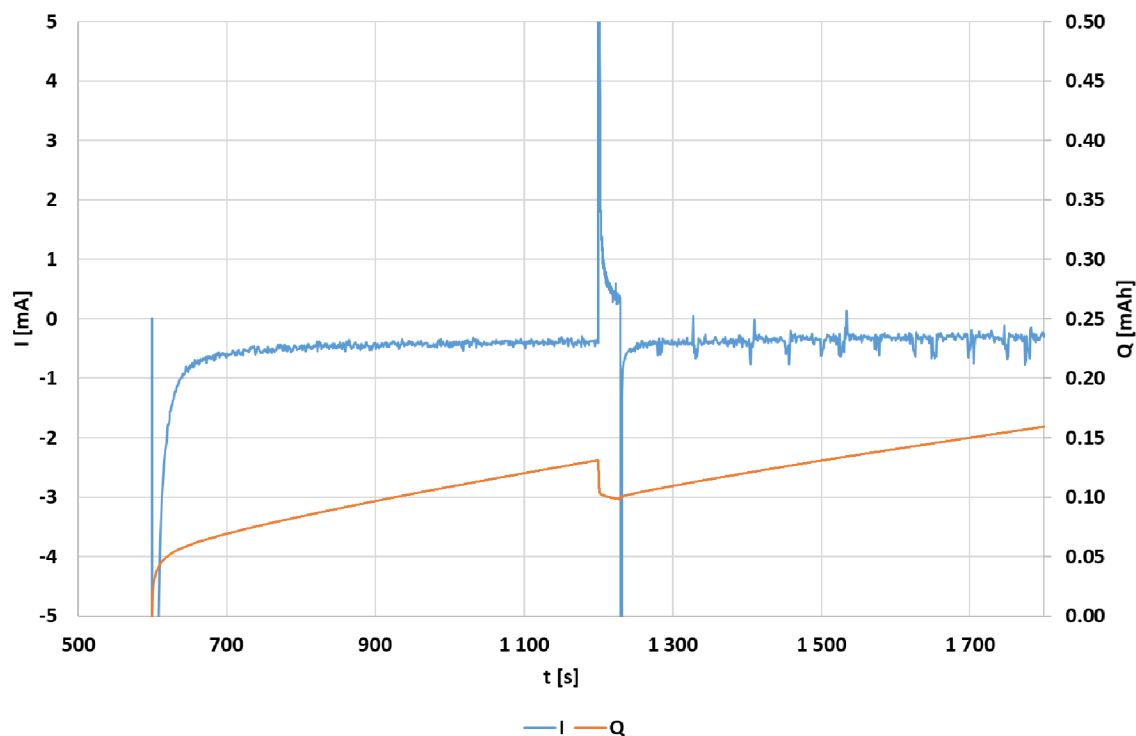
Obr. 56: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 8 minut

Stejně jako v předchozím experimentu je patrné, že po připojení nabíjení došlo k odstranění vrstvičky oxidů a síranů na povrchu, obnažení původního povrchu elektrody se zabudovanými krystalky TiO_2 i skelnými vlákny. Vzhledem k velkému množství zabudovaného TiO_2 je povrch značně zvrásněný a postup odstranění vrstvičky oxidů a síranů není tak patrný jako v předchozím měření s elektrodou bez aditiv. Průběh nabíjecího proudu nicméně nasvědčuje stejně jako v předchozím experimentu postupnému odstraňování počáteční vrstvy oxidů a síranů, viz odstavce níže.

S probíhajícím nabíjením došlo k obnažení původně překrytých dalších skelných vláken, viz červeně vyznačené oblasti na *Obr. 55*, resp. *Obr. 56*. V okolí původně viditelného skelného vlákna, podobně jako v předchozím experimentu, došlo k „podleptání“ nejbližšího okolí vlákna. Toto „podleptání“ je však daleko výraznější a přikláníme se k názoru, že kombinace skelného vlákna a TiO_2 výrazně mění lokální parametry rozhraní skelné vlákno/ TiO_2 /Pb/elektrolyt a urychluje probíhající elektrochemickou reakci.

Po 2 minutách od přivedení nabíjecího potenciálu na elektrodu je prakticky celý povrch elektrody obnažen, povrchová vrstvička oxidů a síranů odstraněna - zůstávají pouze viditelné krystaly TiO_2 , viz *Obr. 55*. Prvotní nabíjení probíhalo celkem 10 min, ke konci nabíjení na povrchu elektrody nedocházelo již k viditelným změnám, viz *Obr. 56*.

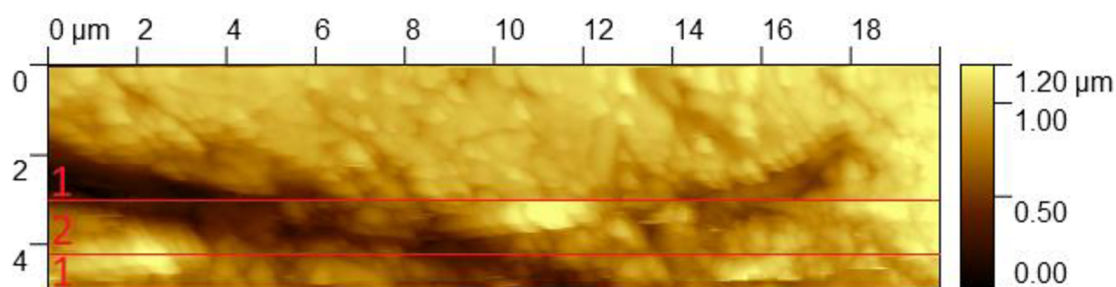
Na *Obr. 57* je znázorněn průběh proudu při prvotním nabíjení a prvním cyklu vybíjení/nabíjení. Součástí obrázku je také průběh náboje dodaného, resp. odevzdaného při nabíjení, resp. vybíjení. Z obrázku je zřejmé, že ustálení proudu při počátečním nabíjení trvalo obdobně jako u předchozího experimentu s elektrodou bez aditiv (pouze se skelným vláknem) cca 60 s.



Obr. 57: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus

Zbytkový proud cca 0,44 mA je v porovnání s předchozím AFM pozorováním na vzorku bez aditiv (0,37 mA) o 70 mA vyšší. Elektroda obdržela při nabíjení asi o třetinu větší množství náboje. Vyšší zbytkový proud může být způsoben intenzivnější přeměnou posledních reziduí síranových krystalů na povrchu a parazitními reakcemi. Druhou možností je větší aktivní povrch elektrody způsobený zabudováním aditiva TiO_2 do povrchu elektrody. Maximální proud na počátku nabíjení dosáhl 137 mA, což je v porovnání s elektrodou bez aditiv poloviční hodnota (bez aditiv 272 mA). Nižší počáteční nabíjecí proud může být důsledek většího odporu povrchu elektrody při pokrytí části povrchu elektrody nevodivým aditivem TiO_2 .

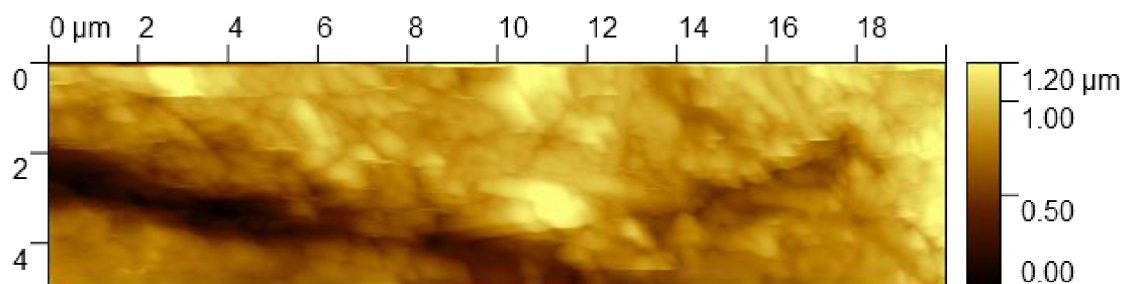
Na *Obr. 58* je první cyklus, tedy změna potenciálů elektrody vybíjení/nabíjení. Změna potenciálu (přechod nabíjení/vybíjení/nabíjení) je opět vyznačena vodorovnou červenou čarou. Prakticky okamžitě při změně potenciálu na vybíjecí (část obrázku mezi čarami) dojde k tvorbě krystalů síranu do velikosti cca 0,2 – 0,4 μm . Na rozdíl od předchozího experimentu s elektrodou bez aditiv, vzniklé krystaly pokrývají plochu elektrody rovnoměrněji. Došlo také ke vzrůstu povrchu vzorku v ose “z” - zdá se, že dochází k tvorbě síranových krystalů v několika vrstvách. Předpokládáme, že krystaly TiO_2 mohou hrát roli dalších nukleačních center a usnadnit vznik dalších síranových krystalů. Na rozdíl od předchozího experimentu je povrch skelných vláken sírany částečně pokryt ve směru od kraje vlákna směrem ke středu, což opět potvrzuje pozitivní vliv TiO_2 .



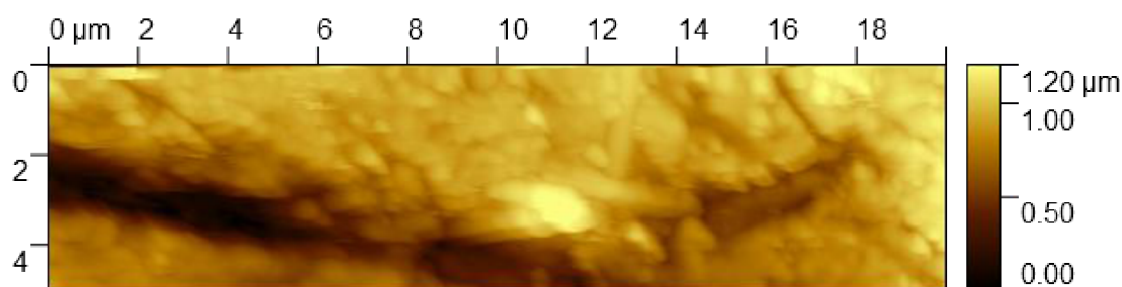
Obr. 58: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení

Z grafu průběhu proudu při prvním cyklu vybíjení/nabíjení (*Obr. 57*) je patrné, že k ustálení proudu při vybíjení dochází rychleji než při počátečním nabíjení. Po prvních cca 10 s přechází průběh proudu do ustalovací fáze. Průběh proudu je velmi podobný s prvním experimentem s elektrodou bez aditiv, maximální proud na počátku vybíjení dosáhl 186 mA (bez aditiv 152 mA), zbytkový proud na konci vybíjení 0,28 mA (bez aditiv 0,37 mA). **Porovnání dat obou elektrod naznačuje po prvotním nabití zlepšení parametrů elektrody s aditivem TiO₂ a nižší odpor než u elektrody bez aditiv. Elektroda při vybíjení odevzdala 48,7 nAh, což je v porovnání s prvním experimentem dvojnásobek (24,0 nAh).**

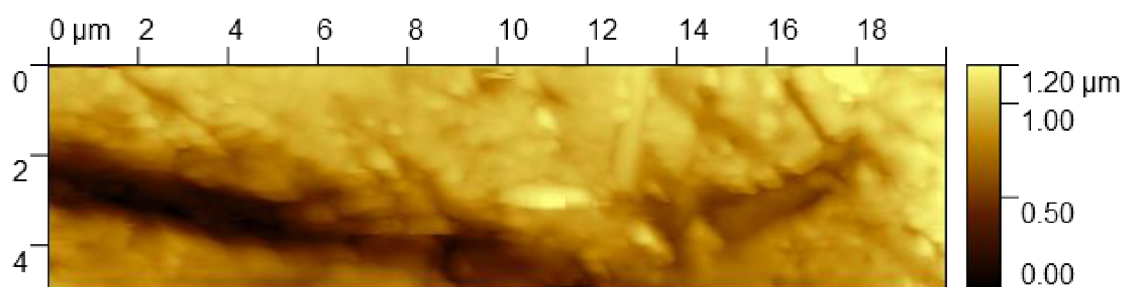
Na *Obr. 59*, *Obr. 60* a *Obr. 61* je pokračující nabíjení po 2, 4 a 8 minutách. Je patrné, že u většiny krystalů dochází k přeměně na olovo v prvních 2 minutách. V delším časovém intervalu přeměna probíhá minimálně, patrná je např. u skleného vlákna, kde přeměna krystalů síranu v nejbližším okolí probíhá v delším časovém intervalu. Předpokládáme, že delší čas potřebný na zpětnou konverzi síranových krystalů v tomto místě je z důvodu zhoršeného přenosu elektronů (nevodivé skelné vlákno). Stejně jako v předchozím experimentu je patrné „zametání“ krystalů z povrchu elektrody hrotem AFM, nicméně v menší míře. Toto zametání se na *Obr. 60* projeví i u skleného vlákna (na *Obr. 56* označené kroužkem).



Obr. 59: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 2 minuty



Obr. 60: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 4 minuty



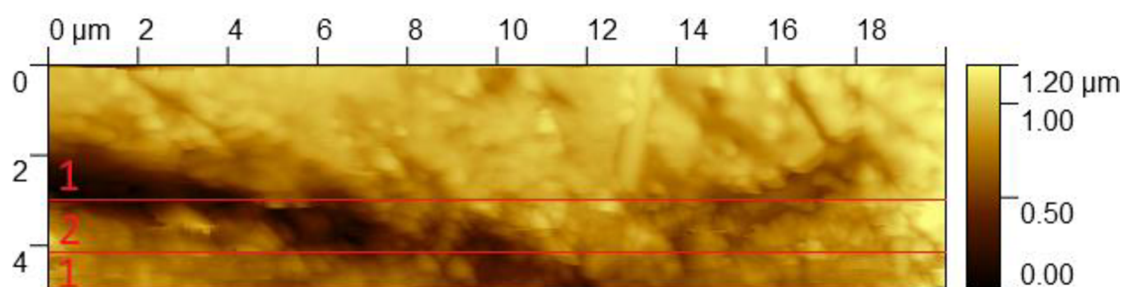
Obr. 61: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 8 minut

Odpovídající průběh proudu při nabíjení v prvním cyklu je na *Obr. 57*. Průběh proudu má opět obdobný charakter jako v prvním experimentu s elektrodou bez aditiv. Na rozdíl od prvního experimentu však po počátečním proudovém impulzu 143 mA (bez aditiv 335 mA) proud klesá k limitní hodnotě cca 10 sekund, tedy výrazně pomaleji než v prvním experimentu a zbytkový nabíjecí proud je v porovnání s počátečním nabíjením obdobný (0,38 mA). Je zřejmé, že nabíjecí proces po prvním vybíjení probíhá snadněji než v prvním experimentu. Aktivní část přeměny krystalů síranů zpět na olovo, probíhala po delší dobu a s vyšším zbytkovým nabíjecím proudem.

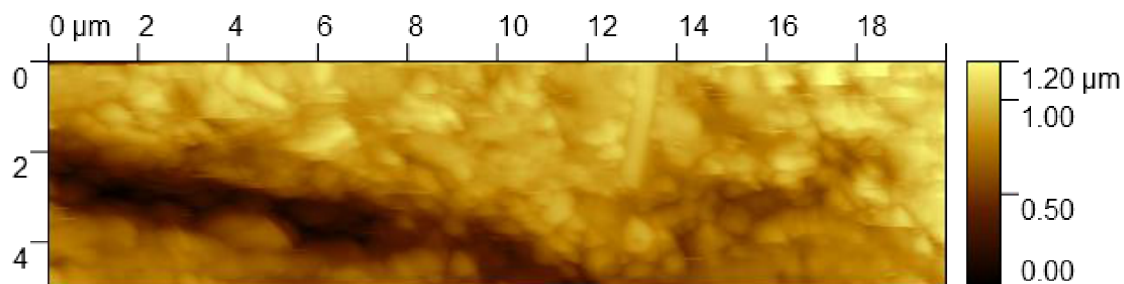
Porovnání výsledků elektrody bez aditiva (pouze se skelným vláknem) s elektrodou s TiO_2 vede k závěru, že ačkoliv při vybíjení elektroda s TiO_2 odevzdá náboj o dvojnásobné velikosti než elektroda bez aditiva, nedochází k tvorbě kompaktní pasivační vrstvičky na povrchu elektrody. Naopak na povrchu elektrody s TiO_2 vzniká vrstevnatá struktura síranových krystalů. **Tato “bohatší” vrstevnatá struktura síranových krystalů zřejmě způsobuje větší polarizační odpor na počátku nabíjení, kdy elektroda s TiO_2 je schopna přijmout nižší maximální proud na počátku nabíjení než elektroda bez aditiv**

Celkové nabíjení je však účinnější u elektrody s TiO_2 , elektroda je schopna aktivně přijímat náboj po delší dobu s vyšším konečným limitním proudem. Z obrázků je patrné, že na konci nabíjení elektrody s TiO_2 v prvním cyklu nejsou patrné žádné velké neaktivní krystaly, při nabíjení dojde ke zpětné konverzi větší části síranových krystalů. **To vše vede k nižšímu odporu povrchu elektrody s TiO_2 při následujícím vybíjení, kdy je elektroda schopna dodat vyšší proud než elektroda bez aditiv.**

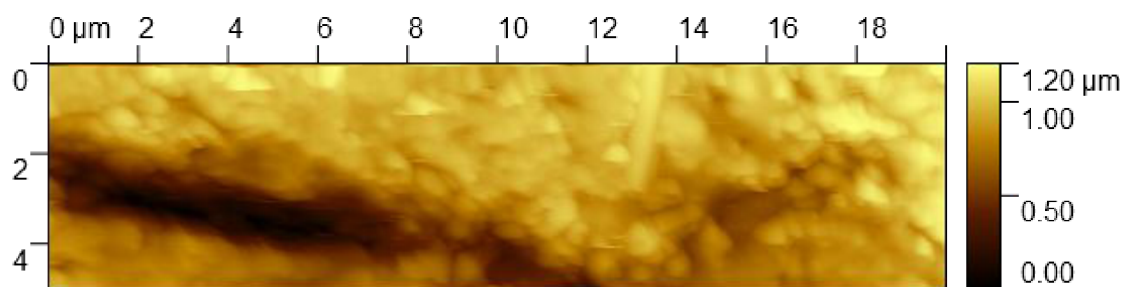
Na *Obr. 62*, *Obr. 63*, *Obr. 64* a *Obr. 65* je zobrazen druhý cyklus. Na *Obr. 62* jsou zachyceny změny při vybíjení, na *Obr. 63*, *Obr. 64* a *Obr. 65* jsou změny při nabíjení po 2, 4 a 8 minutách. Okamžik změny potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení je opět na AFM obrázku vyznačen vodorovnou červenou čarou. Stejně jako v prvním cyklu prakticky okamžitě, při změně potenciálu na vybíjecí, dojde k tvorbě drobných krystalů síranu do velikosti cca 0,2 μm , které nově pokrývají pozorovaný povrch elektrody. Na rozdíl od předchozího experimentu krystaly síranu pokrývají povrch elektrody hustěji a ve více vrstvách. Síran postupně pokrývá i povrch skelného vlákna, viz *Obr. 62* a *Obr. 63*.



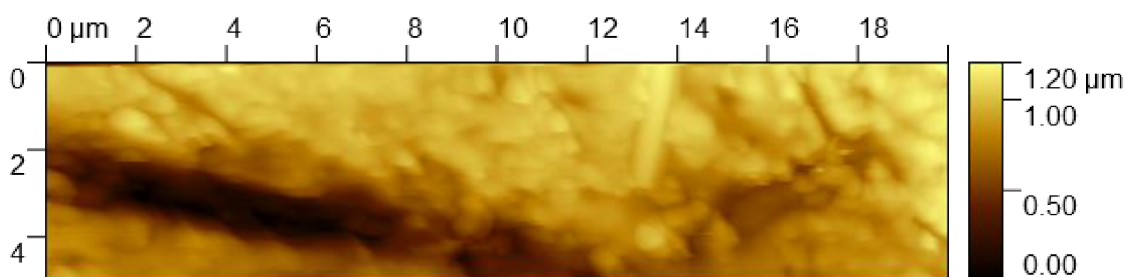
Obr. 62: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 – vybíjení



Obr. 63: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty



Obr. 64: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 4 minuty

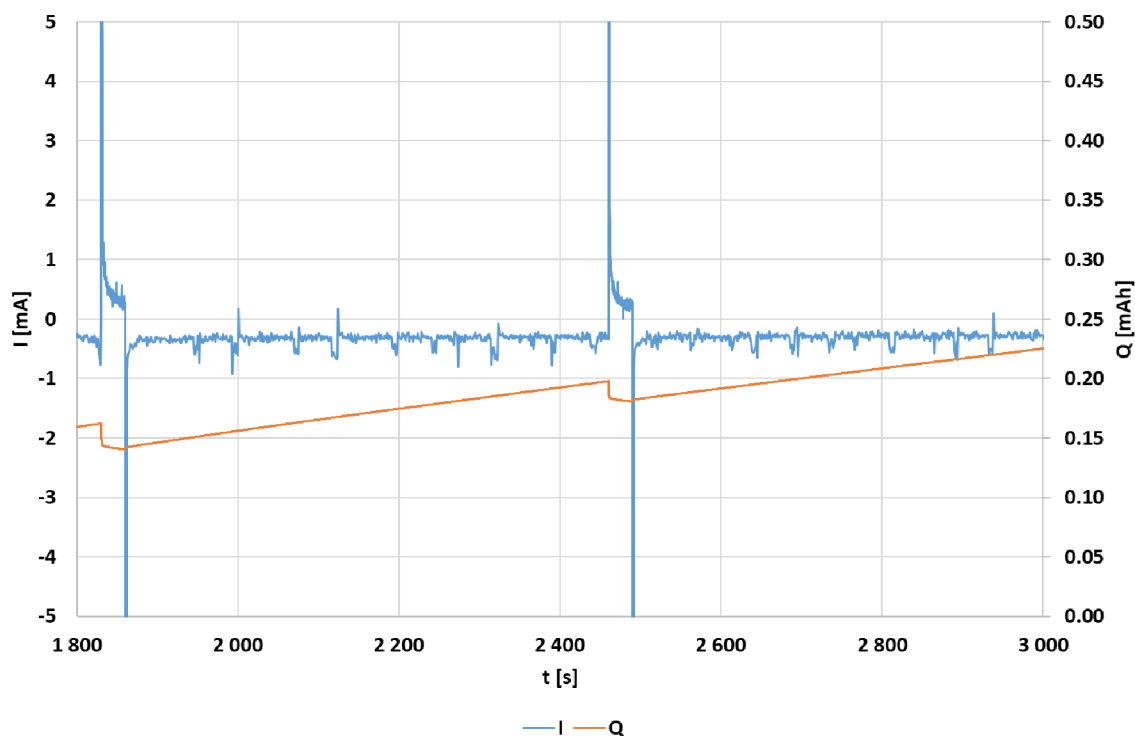


Obr. 65: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 8 minut

Proces nabíjení probíhá obdobně jako v předchozím cyklu, dochází k postupné přeměně síranových krystalů, na rozdíl od elektrody bez aditiv, dochází k přeměně většiny krystalů a přeměna probíhá po celou dobu nabíjení, i když zpočátku výrazně rychleji. Při pozorování je opět zřejmé, že stejně jako v prvním experimentu dochází k vzájemnému ovlivňování hrotu AFM mikroskopu a povrchu vzorku. Na rozdíl od předchozího experimentu se však zdá, že nedochází k „vymetení“ samostatných krystalů větších velikostí, ale spíše celých konglomerátů menších krystalů, viz porovnání obr. *Obr. 63*, *Obr. 64*. I v tomto druhém experiment došlo

k “vymetení” celého skelného vlákna, viz vyznačení skelného vlákna na *Obr. 56* a porovnání na *Obr. 60*.

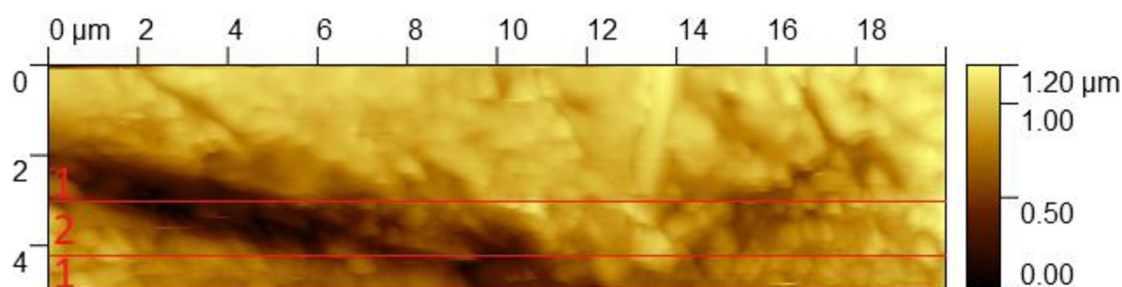
Z grafu průběhu proudu při druhém a třetím cyklu vybíjení/nabíjení (*Obr. 66*) je zřejmé, že charakteristika vybíjení i nabíjení je obdobná jako při prvním cyklu. K ustalování proudu při vybíjení dochází stále po prvních cca 10 s. Zbytkový proud postupně klesá, na konci vybíjení ve třetím cyklu dosahuje 0,22 mA. Maximální proud na počátku vybíjení v druhém i třetím cyklu dosáhl 137 mA, což je méně než v prvním cyklu, ale více než u elektrody bez aditiv (122 mA).



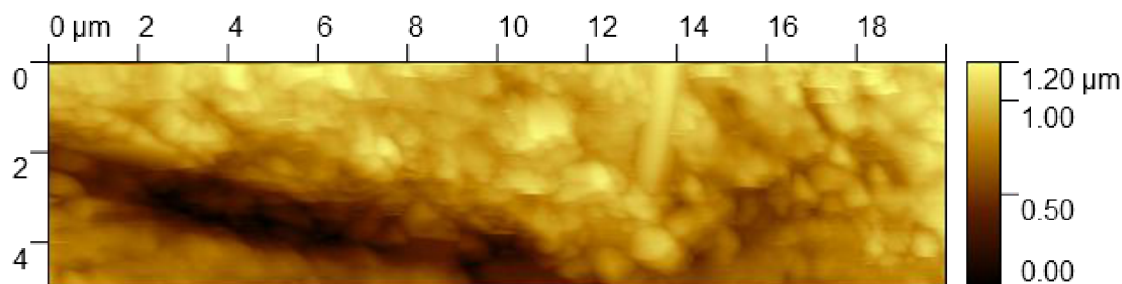
Obr. 66: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení - druhý a třetí cyklus

Při nabíjení proud po počátečním proudovém maximu 141 mA, resp. 125 mA (elektroda bez aditiv 277 mA, resp. 250 mA) postupně klesá během 10 sekund k limitní minimální hodnotě 0,35 mA, která je v prakticky totožná s prvním cyklem (elektroda bez aditiv 0,16 mA). Předpokládáme tedy, že aktivní hmota je stabilizovaná, nabíjecí proces je u elektrody s TiO_2 účinnější než u elektrody bez aditiv a množství síranových krystalů (stejně jako pasivační vrstva) na konci nabíjení narůstá pozvolna. Přesto se s počtem cyklů postupně zvyšuje polarizační odpor, nárůst je však nižší než u elektrody bez aditiv (pouze se skelným vláknem).

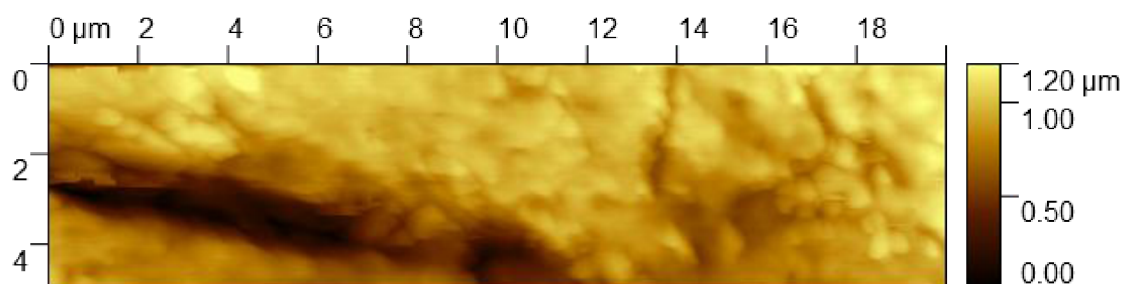
Na *Obr. 67*, *Obr. 68* a *Obr. 69* je zobrazen třetí cyklus. Změny při vybíjení jsou zachyceny na *Obr. 67*. Na *Obr. 68*. resp. *Obr. 69* je nabíjení po 2 resp. 8 minutách. Vybíjecí i nabíjecí procesy probíhají obdobně jako v předchozích cyklech. Je patrné postupné „zarůstání” největšího skelného vlákna aktivní hmotou. Dále je patrné postupné obnažování skelného vlákna, zobrazeného v kroužku na *Obr. 56*, až dojde k jeho “vymetení” interakcí hrotu AFM na *Obr. 69*. Zůstává otázka, zda postupné obnažování skelného vlákna souvisí spíše s interakcí s AFM hrotem, nebo s „podleptáváním,” které bylo diskutováno při prvotním nabíjení



Obr. 67: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení;
1 - nabíjení, 2 – vybíjení



Obr. 68: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 2 minuty



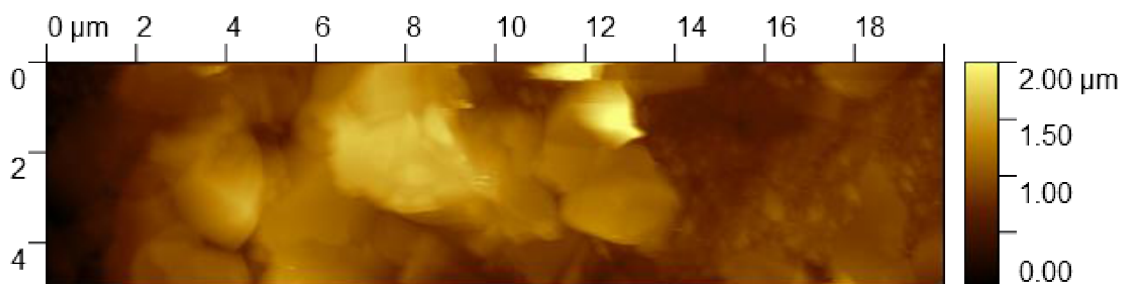
Obr. 69: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 8 minut

12.3 AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem a uhlíkem CR2996

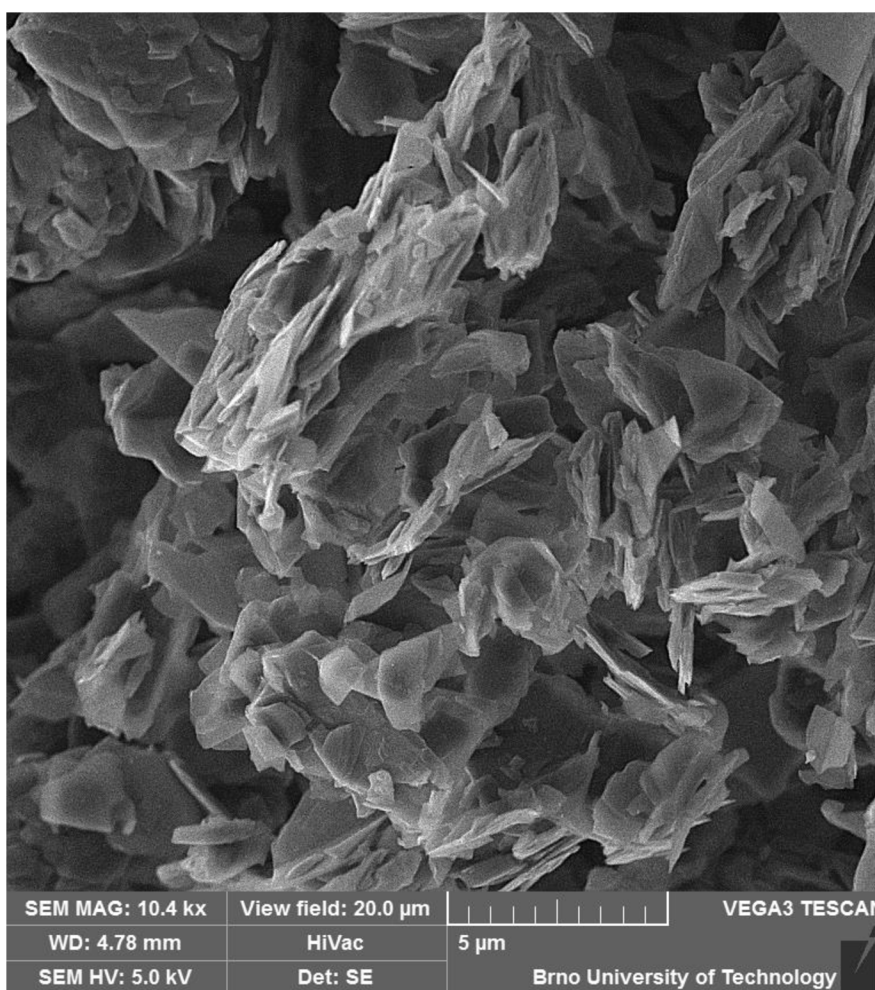
Pozorování AFM v této kapitole bylo zaměřeno na pozorování procesů na povrchu vzorku elektrody se zabudovaným skelným vláknem a uhlíkem CR2996. Na elektrodě, stejně jako v předchozích případech, bylo provedeno úvodní nabíjení následované pěti cykly vybíjení/nabíjení. Výsledky jsou znázorněny na *Obr. 70* až *Obr. 89*.

Obr. 70 ukazuje povrch elektrody s přísadou uhlíku a skleněných vláken v ustáleném stavu před prvním nabíjením. Mnohem rovnoměrnější spodní pravá strana obrázku je povrch elektrody, levá část je, podle našeho předpokladu, konglomerát uhlíkových zrn vytvořený během aplikace aditiva a lisování elektrod. Fotografie grafitu CR2996 získaná mikroskopem ESEM je znázorněna na *Obr. 71*. Fotografie ukazuje konglomeráty grafitových zrn, které odpovídají levé části *Obr. 70*; měřítko obou obrazů je identické. *Obr. 72* zobrazuje povrch na začátku nabíjení. V levé části obrázku jde vidět loupání části uhlíkového konglomerátu a odhalování skelných vláken, v pravé části obrázku je změna povrchu během nabíjení,

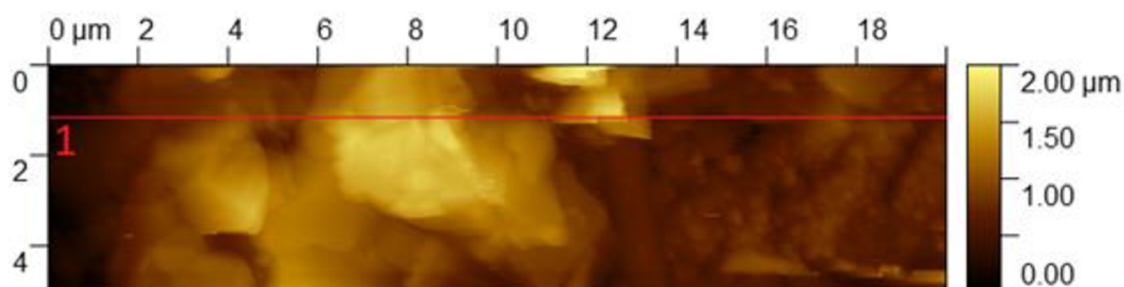
tj. odstraňování oxidu a síranu vrstvy z povrchu elektrody. Během prvního nabíjení se uhlíkový konglomerát postupně rozruší, po 8 minutách nabíjení, během skenování povrchu hrotem AFM, byl celý konglomerát "odtržen" a povrch elektrody byl obnažen, viz *Obr. 73*.



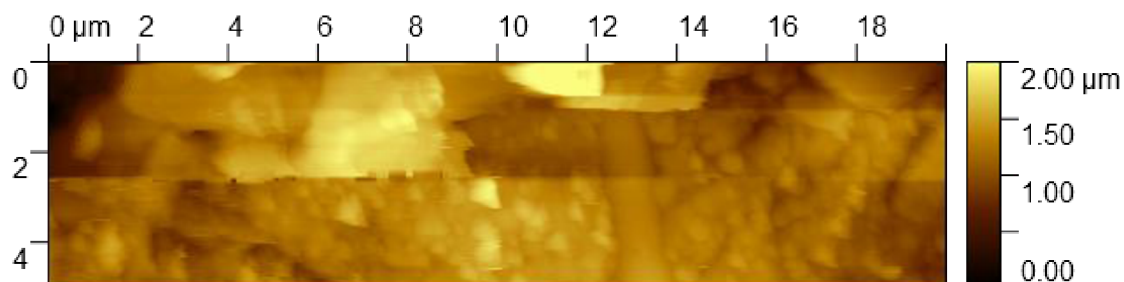
Obr. 70: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení



Obr. 71: obraz uhlíku CR2996 snímáný pomocí ESEM

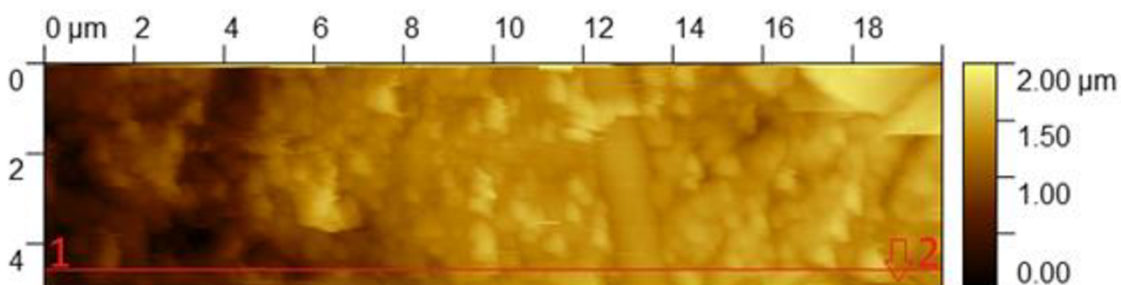


Obr. 72: AFM obrázek povrchu elektrody, změna potenciálu – začátek nabíjení



Obr. 73: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 8 minut

Na *Obr. 74* je nabíjení po 10 minutách a přechod z nabíjecího do vybíjecího stavu (dole). Je evidentní plně exponovaný povrch elektrody se zabudovaným skelným vláknem. V levé části obrázku je díra s charakteristickým válcovým tvarem - předpokládáme, že pod uhlíkovým konglomerátem bylo také skelné vlákno. K rozrušení a postupnému odstraňování konglomerátu z povrchu vzorku nedošlo pouze díky hrotu AFM.



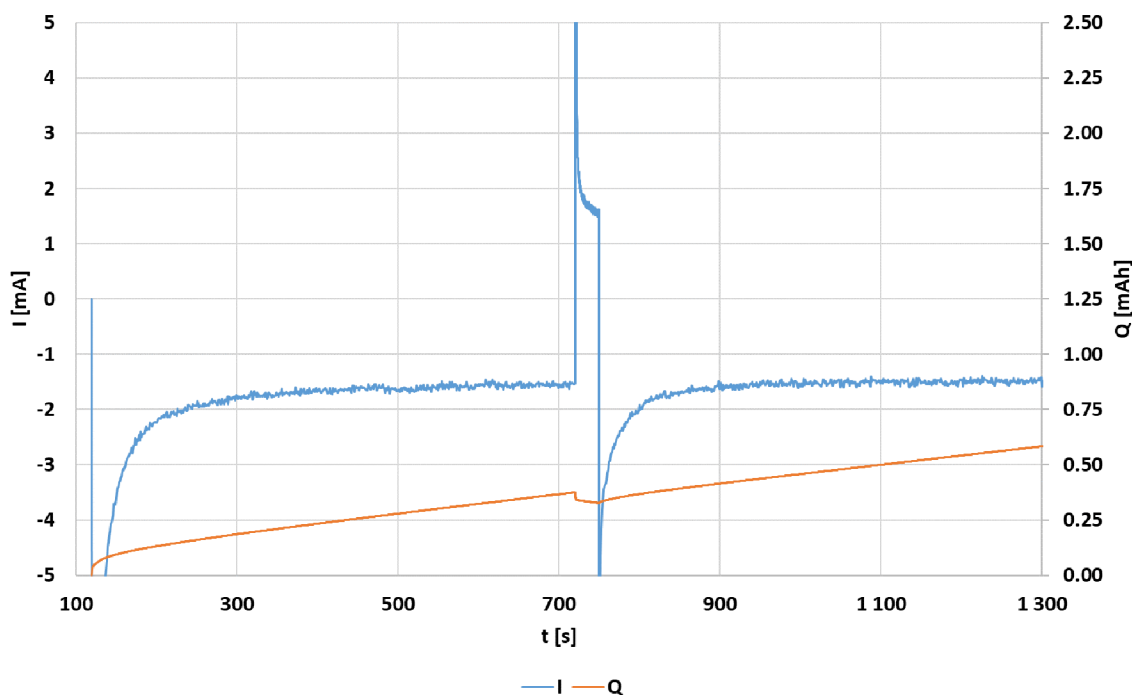
Obr. 74: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1 - nabíjení, 2 - vybíjení

Během nabíjení byl elektrolyt viditelně zakalený, a protože hrot AFM snímal pouze povrch $20 \times 5 \mu\text{m}$, musel proces nabíjení způsobit narušení uhlíkových konglomerátů po celém povrchu elektrody.

Na konci prvního nabíjení je struktura povrchu velmi podobná předchozímu experimentu s TiO_2 . Předpokládáme, že po zahájení nabíjení byla z povrchu odstraněna vrstva oxidu a síranů. Původní povrch elektrody se zabudovanými uhlíkovými a skelnými vlákny byl postupně odhalován. V okolí skelných vláken, stejně jako v předchozích experimentech, došlo k „podleptání“ nejbližšího okolí. Toto „podleptání“ však není ve srovnání s TiO_2 tak významné,

odpovídá spíše elektrodě bez přísad. Předpokládáme, že vyčnívající trojúhelníkové tvary 0,2 - 0,4 μm jsou uhlíková zrna, krystaly větší velikosti asi 1 μm jsou krystaly síranu.

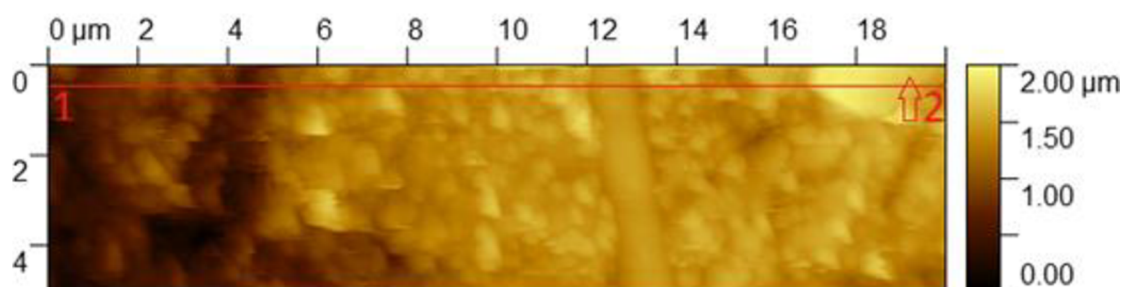
Povrch elektrody (jako u elektrody s TiO_2) je značně zvrásnělý a proces odstraňování oxidové a sulfátové vrstvy není tak znatelný jako v experimentu s elektrodou bez aditiv. Dvě minuty po připojení nabíjecího potenciálu k elektrodě je odkrytý viditelný povrch elektrody (vpravo) a další obrázky neodhalují viditelné změny. Závislost nabíjecího proudu během počátečního nabíjení ukazuje, stejně jako v předchozích experimentech, postupné odstraňování počátečních oxidových a síranových vrstev, viz *Obr. 75*.



Obr. 75: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus

Z proudové závislosti je zřejmé, že stabilizace během počátečního nabíjení byla podstatně delší než u předchozích experimentů, asi 130 s (asi 60 s v předchozích experimentech). Zbytkový proud přibližně 1,6 mA je téměř čtyřikrát vyšší než v předchozích experimentech (TiO_2 0,44 mA, bez přísad 0,37 mA). Elektroda dostala během nabíjení dvakrát až třikrát vyšší náboj než v předchozích experimentech. Předpokládáme, že vyšší zbytkový proud a vyšší dodané množství náboje byly způsobeny elektro-katalytickým efektem uhlíku, paralelní reakcí na rozhraní uhlík/olovo (viz [46, 47]), což nakonec vedlo k intenzivnější transformaci zbytkových krystalů síranu na olovo. Další možností je větší aktivní povrch elektrody v důsledku zabudování aditiva do povrchu elektrody, což se však zdá při porovnání povrchů elektrod méně pravděpodobné. Maximální proud na začátku nabíjení dosahuje nejvyšší hodnoty 314 mA (TiO_2 137 mA, bez aditiv 272 mA), což opět potvrzuje elektro-katalytickou roli uhlíku.

Opakovaná změna potenciálu (vybití/nabíjení přechodu) je znázorněna na *Obr. 76*.



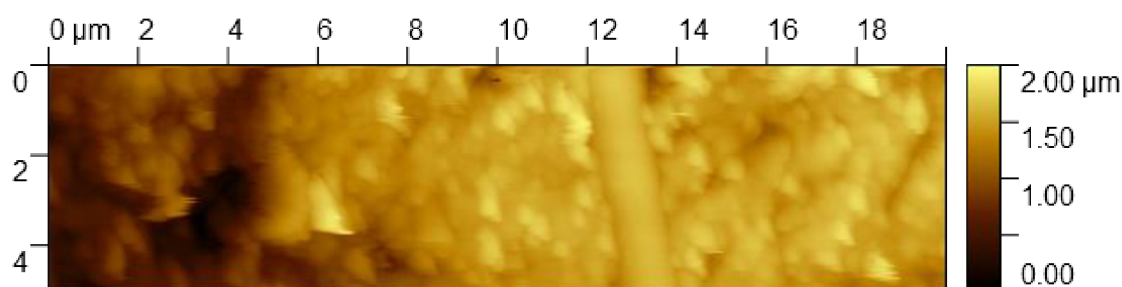
Obr. 76: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení

Na rozdíl od předchozích experimentů s elektrodou bez aditiv nebo s TiO_2 se zdá, že krystaly síranu mají menší velikost a pokrývají elektrodovou plochu rovnoměrněji. Znovu je zřejmé, že krystaly síranu jsou tvořeny v několika vrstvách. Stejně jako v experimentu s TiO_2 (a na rozdíl od experimentu s elektrodou bez aditiv) je povrch skelných vláken částečně pokryt síranem od okraje vlákna směrem ke středu.

Z grafu závislosti proudu během prvního vybíjení (*Obr. 75*) je zřejmé, že proud se během vybíjení stabilizuje mnohem rychleji než během počátečního nabíjení. Po prvních, přibližně sedmi sekundách proud přechází do stabilizované fáze. Tento průběh je podobný předchozím experimentům, ale elektroda je schopna pracovat s výrazně vyššími proudy a rychleji dosáhnout stabilizované fáze. Maximální proud na začátku vybíjení dosáhl 359 mA (TiO_2 186 mA, bez přísad 152 mA), zbytkový proud na konci vybíjení dosáhl 1,52 mA (TiO_2 0,33 mA, bez přísad 0,37 mA). Elektroda s uhlíkem během vybíjení dodala 48,0 nAh, což je prakticky totožné s elektrodou s TiO_2 (48,7 nAh) a 2 x více než u elektrody bez aditiv (24,0 nAh).

Porovnání dat všech tří elektrod ukazuje na podobné množství převedené aktivní hmoty na nabitou formu (proces formování) pro elektrody s TiO_2 a uhlíkem. U elektrody bez aditiv bylo množství aktivní hmoty výrazně nižší. Schopnost přijímat a dodávat náboj byla jednoznačně nejvyšší u elektrody obsahující uhlík. Zde by však mělo být poznamenáno, že elektroda obsahující uhlík přijala při nabíjení ve srovnání s ostatními dvakrát až třikrát větší množství náboje, ale při vybíjení dodala stejné množství náboje jako elektroda s TiO_2 . Nebyly nalezeny významné morfologické změny povrchu elektrod mezi uhlíkem a TiO_2 . Zvýšené množství náboje přijaté na elektrodě obsahující uhlík je tedy na úkor jiných reakcí (tvorba CO_2).

Obr. 77 pokračuje v nabíjení po dobu 8 minut. Stejně jako v předchozích experimentech byla většina krystalů přeměněna během prvních 2 minut. V delším časovém období prakticky nedochází ke změně povrchu elektrody. Na rozdíl od předchozího experimentu není „zametání“ krystalů z povrchu elektrody hrotem AFM téměř vidět.



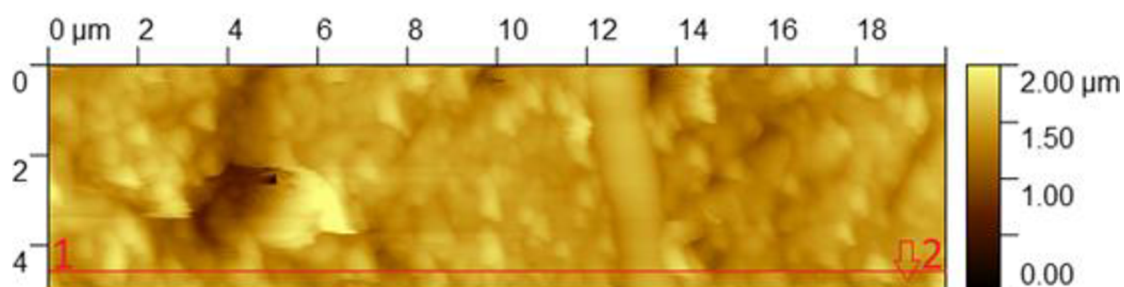
Obr. 77: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 8 minuty

Odpovídající proudová závislost během nabíjení v prvním cyklu je znázorněna na *Obr. 75*. Proudová závislost je podobná předchozím experimentům. Na rozdíl od předchozích experimentů však po počátečním proudovém impulsu 267 mA (s TiO_2 143 mA, bez aditiv 335 mA) proud klesne na limitní hodnotu nejmaleji - asi za 70 sekund a zbytkový nabíjecí proud je podobný počátečnímu nabíjení (1,51 mA) a je výrazně vyšší než v předchozím experimentu (TiO_2 0,38 mA).

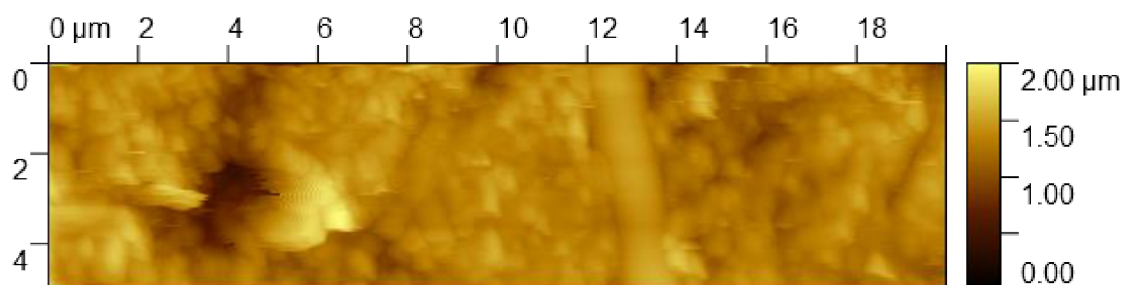
Je zřejmé, že proces nabíjení po prvním vybití je nejsnadnější pro elektrodu obsahující uhlík. Přeměna krystalů síranu zpět na olovo probíhala delší dobu a s vyšším zbytkovým nabíjecím proudem.

Porovnání výsledků elektrody bez aditiva (elektroda obsahující pouze skelné vlákno) s elektrodou s TiO_2 a s uhlíkem vede k závěru, že u elektrody bez aditiva dochází k relativně rychlému nárůstu pasivované síranové vrstvy na povrchu a elektroda tak má omezenou možnost nabíjení. Při vybití dodávají elektrody s TiO_2 a s uhlíkem dvojnásobnou velikost náboje než elektroda bez aditiva. Předpokládáme, že během vybití povrchu elektrody s uhlíkem a TiO_2 se vytváří vrstvená struktura krystalů síranu. Tato struktura vrstev sulfátových krystalů zjevně způsobuje větší polarizační odpor na začátku nabíjení. Elektroda TiO_2 je schopna přijmout pouze polovinu nebo jednu třetinu maximálního proudu na začátku nabíjení než uhlíková elektroda nebo elektroda bez aditiv. Z obrázků je vidět, že na konci nabíjení v prvním cyklu u elektrod s uhlíkem a TiO_2 nejsou vidět žádné velké krystaly, většina krystalů síranu je přeměněna. To vše vede k nižšímu polarizačnímu odporu elektrod s uhlíkem i TiO_2 při následném vybití, kde jsou elektrody schopny dodávat vyšší proud než elektroda bez aditiva.

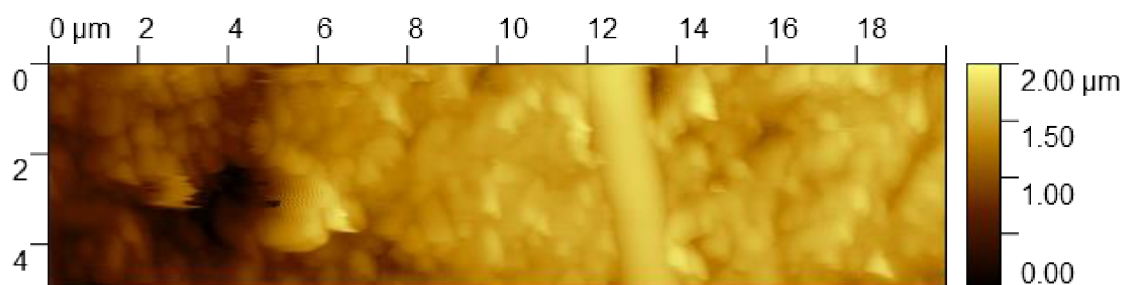
Obr. 78 - Obr. 81 ukazují druhý cyklus. *Obr. 78* ukazuje povrchové změny v nabíjecím - vybíjecím přechodu, *Obr. 79, Obr. 80 a Obr. 81* ukazují změny během nabíjení po 2, 4, 8 minutách. Změna potenciálu na snímku AFM je označena vodorovnou červenou čarou. Stejně jako v prvním cyklu, jakmile dojde k přepnutí na vybíjecí potenciál, vytvoří se malé síranové krystaly až do velikosti asi 0,2 μm , které nově zakrývají pozorovaný povrch elektrody. Tak jako u elektrody s TiO_2 (a na rozdíl od elektrody bez aditiv), krystaly síranu pokrývají povrch elektrody rovnoměrněji, hustěji a ve více vrstvách. Na rozdíl od elektrody s TiO_2 neovlivňují sírany oblast skelných vláken.



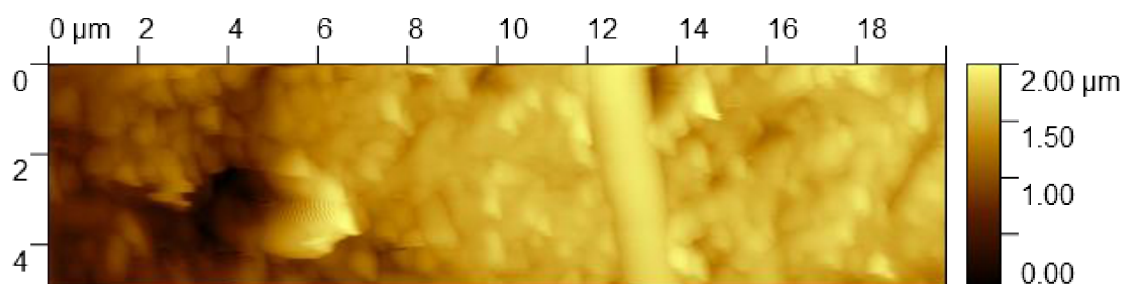
Obr. 78: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení



Obr. 79: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty



Obr. 80: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 4 minuty



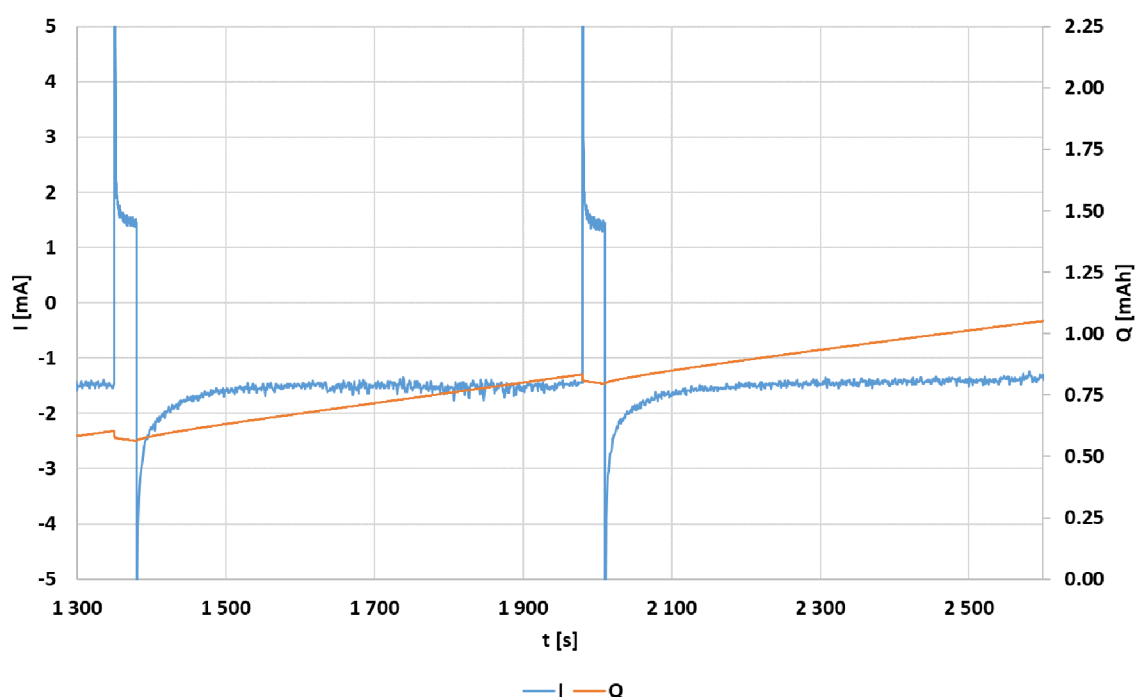
Obr. 81: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 8 minuty

Proces nabíjení pokračuje jako v předchozím cyklu - přeměňuje se většina síranových krystalů na olovo. Převod probíhá prakticky okamžitě, změny jsou patrné především na obrázku po dvou minutách od začátku změny potenciálu z vybití na nabíjení. Při pozorování povrchu elektrody v nabitém stavu mezi jednotlivými cykly, je zřejmé, že povrch elektrody se postupně zvětšuje, tj. dochází k tvorbě záporné aktivní hmoty a původní struktura povrchu elektrody postupně „přerůstá“ do nově vytvořené NAM.

Při pozorování povrchu elektrody s uhlíkem dochází k nejmenší interakci mezi hrotem mikroskopu AFM a povrchem vzorku. Propojení mezi jednotlivými částicemi NAM elektrody

s uhlíkem jsou tak silné, že účinek hrotu AFM nezpůsobuje „zametání“ jednotlivých krystalů větších velikostí (viz elektroda bez aditiv) nebo celých konglomerátů menších krystalů (elektroda s TiO_2).

Z průběhu proudu během druhého a třetího vybíjecího/nabíjecího cyklu (Obr. 82) je zřejmé, že jak vybíjecí, tak nabíjecí charakteristiky jsou podobné charakteristikám z prvního cyklu. Během vybíjení po prvních sedmi sekundách je proud stabilizován. Na rozdíl od předchozích elektrod zbytkový proud neklesá. Na konci vybití ve třetím cyklu dosáhl proud 1,38 mA. Maximální vybíjecí proud se mírně zvyšuje (na rozdíl od elektrody s TiO_2). Ve druhém, respektive třetím cyklu proud dosáhl 364 mA, respektive 387 mA. Celkový náboj dodávaný elektrodou je nejstabilnější v elektrodě obsahující uhlík. Ve druhém cyklu elektroda dodala 37 nAh, ve třetím 34 nAh.

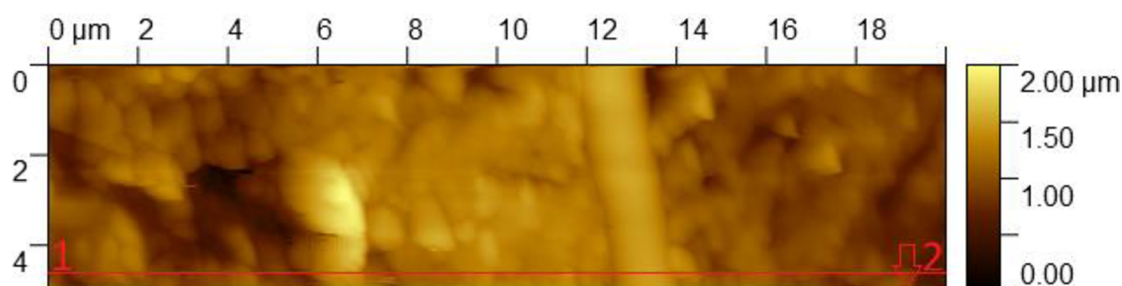


Obr. 82: průběh proudu a náboje: druhý a třetí cyklus

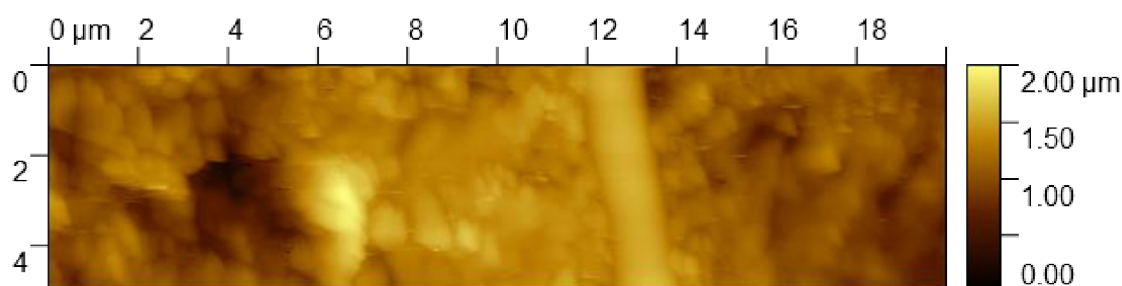
Během nabíjení proud po počátečním špičkovém proudu 258 mA resp. 270 mA (TiO_2 141 mA a 125 mA, respektive bez aditiv 277 mA a 250 mA), postupně klesá, během 70 sekund v třetím cyklu na limitní hodnotu 1,47 mA (elektroda s TiO_2 0,35 mA, bez aditiv 0,16 mA), což je prakticky identické s prvním cyklem.

Předpokládáme tedy, že struktura aktivního materiálu jak s uhlíkem, tak s TiO_2 je stabilizována, avšak lepší propojení jednotlivých částic aktivní hmoty je na elektrodě s uhlíkem. Proces nabíjení a vybíjení elektrody s uhlíkem je účinnější než proces u elektrody s TiO_2 a výrazně účinnější než u elektrody bez aditiv. Množství krystalů síranu (stejně jako pasivační vrstva) se na konci nabíjení prakticky nezvyšuje (TiO_2 roste pomalu). S počtem cyklů se polarizační odpor prakticky nezvyšuje na elektrodě s uhlíkem (pro elektrodu obsahující TiO_2 je nárůst polarizačního odporu postupný a výrazně nižší než polarizační odpor elektrody bez aditiv).

Třetí, čtvrtý a pátý cyklus byly podobné předchozím dvěma, bez výrazných odchylek od dříve popsaných závislostí. Během vybíjení probíhá tvorba nových síranových krystalů relativně rovnoměrně na celé pozorované ploše a velikost síranových krystalů nepřesahuje 0,2 μm . S počtem nabíjecích / vybíjecích cyklů se však zdá, že nerovnoměrnost distribuce nově vytvořených krystalů se postupně zvyšuje. V pátém cyklu je nejvyšší a nejrovnoměrnější zastoupení nově vytvořených krystalů v oblasti skelných vláken, což lze pozorovat v horní části *Obr. 83* a *Obr. 84*. Na *Obr. 83* je zobrazen stav povrchu elektrody před a po změně nabíjecího/vybíjecího/nabíjecího potenciálu.

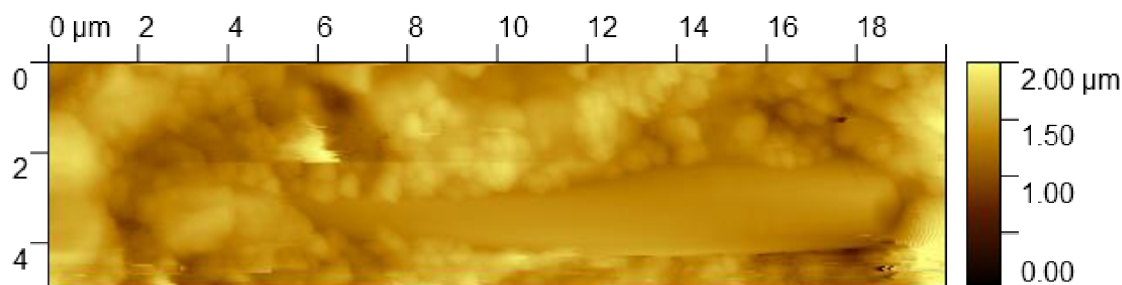


Obr. 83: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 5, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 – vybíjení

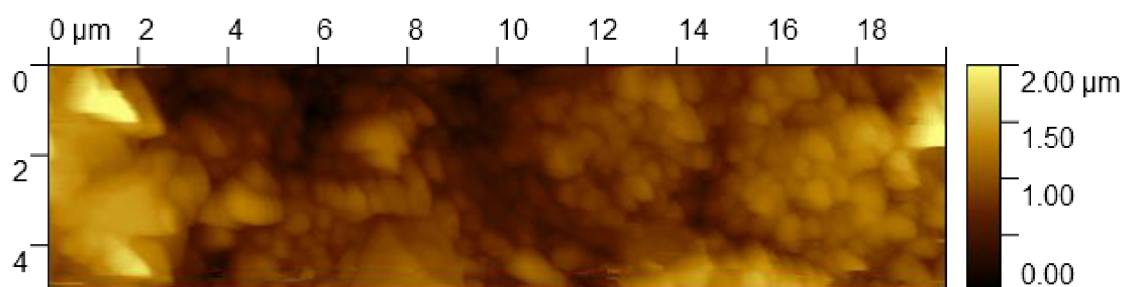


Obr. 84: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 5, nabíjení 8 minuty

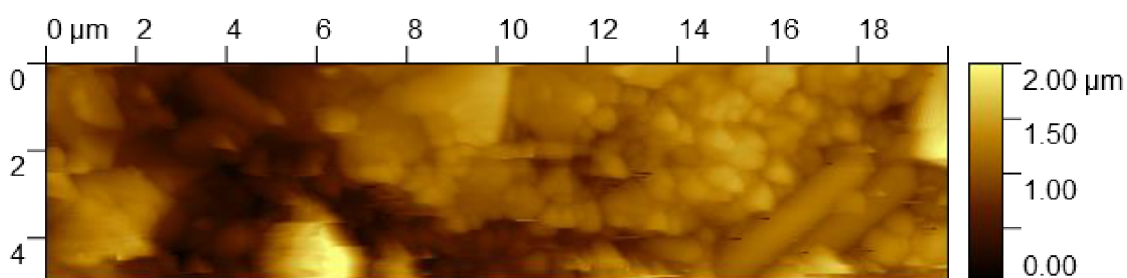
Po posledním cyklu byl vzorek vybit na 50% SoC (State of Charge) z poslední známé kapacity a pozorování povrchu vzorku pokračovalo ve stavu „stání“ tj. bez připojených potenciálů. Na rozdíl od předchozích experimentů jsme se zaměřili na pozorování různých míst na povrchu elektrody. Cílem bylo zjistit, zda by různé polohy elektrod měly podobné povrchové vlastnosti (z makroskopického pohledu). Různá umístění jsou znázorněna na *Obr. 85* - *Obr. 89*.



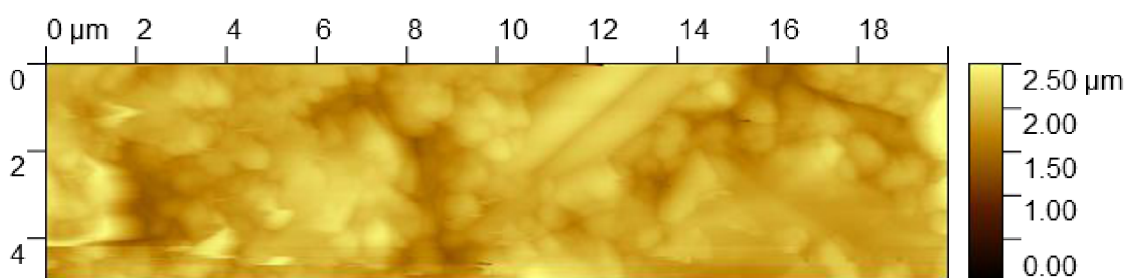
Obr. 85: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 19 minut



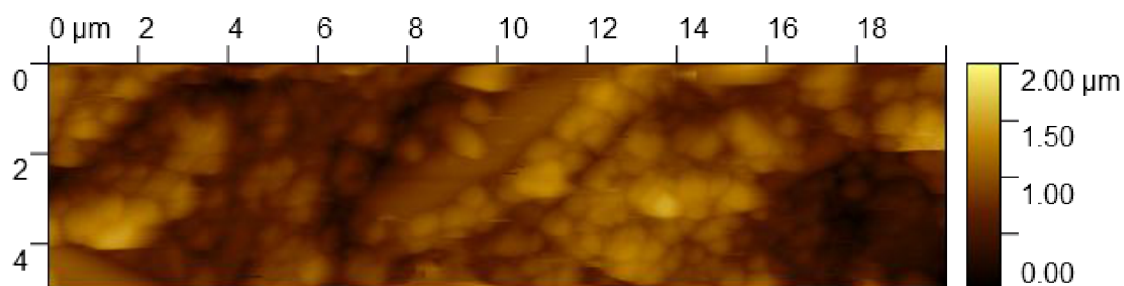
Obr. 86: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 48 minut



Obr. 87: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 82 minut



Obr. 88: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 96 minut



Obr. 89: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 111 minut

Z obrázků je vidět, že morfologie povrchu vzorku je na různých místech elektrody podobná. Povrch elektrody je pravidelně pokryt v několika vrstvách síranovými krystaly velikostí do asi $0,5 \mu\text{m}$. Skelná vlákna nejsou na obrázcích nikdy zcela pokryta síranovými krystaly (Obr. 85, Obr. 87, Obr. 88 a Obr. 89), ale alespoň k částečnému pokrytí na rozhraní NAM/skelná vlákna sírany vždy došlo. Obr. 88 ukazuje uhlíkový konglomerát ve spodní části obrázku.

Při porovnání oblasti elektrody, která je podrobena kontinuálnímu skenování povrchu hrotem AFM (Obr. 70- Obr. 84), s oblastmi na elektrodě, kde byl hrotem proveden pouze jediný sken AFM (Obr. 85 - Obr. 89), je patrný rozdíl v morfologii. Na místě s nepřetržitým opakovaním skenování AFM na povrchu elektrody s uhlíkem sice není patrné „zametání“ částic

aktivní hmoty z pozorované povrchové plochy, dochází však k ovlivňování růstu síranových krystalů na povrchu elektrody, krystaly jsou menší velikosti a k výraznějšímu růstu dochází v predisponovaných místech (krystaly nezakrývají povrch elektrody rovnoměrně).

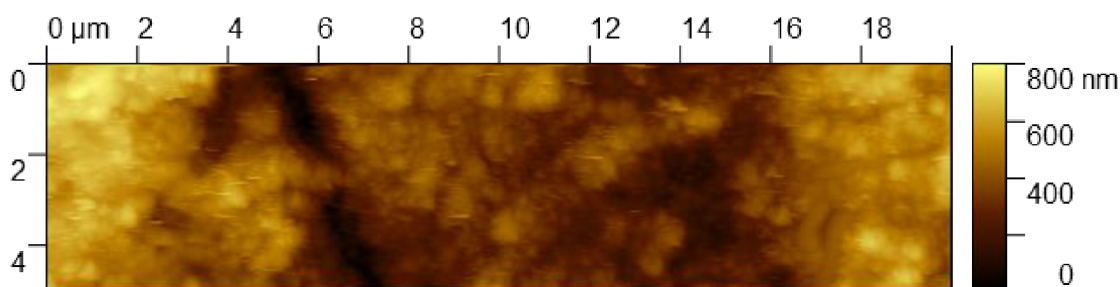
12.4 AFM pozorování povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem a aditivem Indulin AT

Pozorování AFM v této části projektu bylo zaměřeno na pozorování procesů na povrchu elektrod se zabudovaným skelným vláknem a Indulinem AT. Indulin AT je druh lignosulfonátu, výrobce firmy Sigma-Aldrich, složení je uvedeno v *Tab. 4*. Příprava experimentu s Indulinem byla komplikovaná. Původně zamýšlené použití předem připraveného roztoku Indulinu v kyselině sírové nebylo možné, protože se roztok zakalil a došlo ke ztrátě signálu z hrotu AFM. Nakonec byl nalezen způsob aplikace kapky roztoku Indulinu AT na povrch elektrody, následovaný zaleštěním do povrchu elektrody. Po zaschnutí elektrody byl povrch zaplaven kyselinou sírovou a experiment byl zahájen. Na elektrodě, stejně jako v předchozích případech, bylo provedeno úvodní nabíjení a pět cyklů vybíjení/nabíjení. Výsledky jsou znázorněny na *Obr. 90 - Obr. 103*.

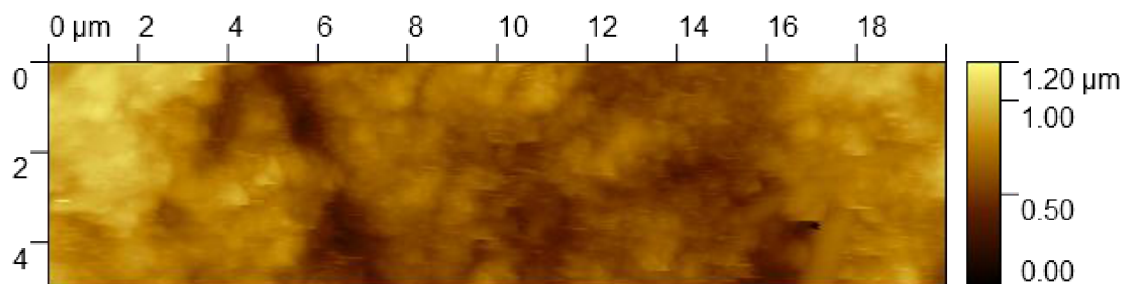
Tab. 4: složení Indulinu AT

Popel [%]	Lignin [%]	Nerozpustné látky (teplý, 5 % vodný roztok NaOH) [%]	Bod vzplanutí [°C]	pH (15 % vodný roztok, 25 °C)
3	97	0,05	176	6,5

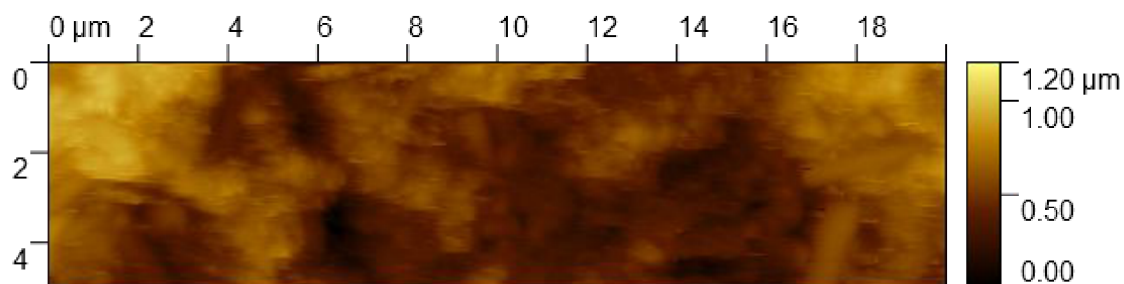
Obr. 90 ukazuje povrch elektrody s Indulinem AT v ustáleném stavu před prvním nabíjením. Povrch je pokrytý krystaly síranů a oxidů rovnoměrně v celé pozorované oblasti. Velikost zrn je v rozmezí 0,1 až 0,8 μm . *Obr. 91* ukazuje povrch po dvou minutách nabíjení. Dochází k postupnému rozpuštění síranů a oxidů z povrchu a odhalení hlubších vrstev elektrody. Toto postupné odstraňování síranů a oxidů z povrchu pokračuje, objevují se skelná vlákna uložená v hlubší struktuře elektrody, viz *Obr. 92* a *Obr. 93* – nabíjení 4 a 8 minut. Po 10 minutách nabíjení se povrchová vrstva síranů a oxidů odstranila a na povrch elektrody se vytvořila zvrásněná zrnitá struktura, ve které jsou zabudována skelná vlákna.



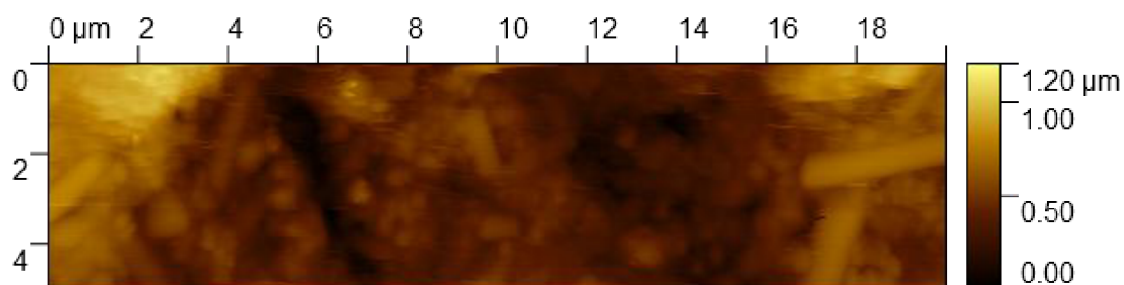
Obr. 90: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení



Obr. 91: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 2 minuty



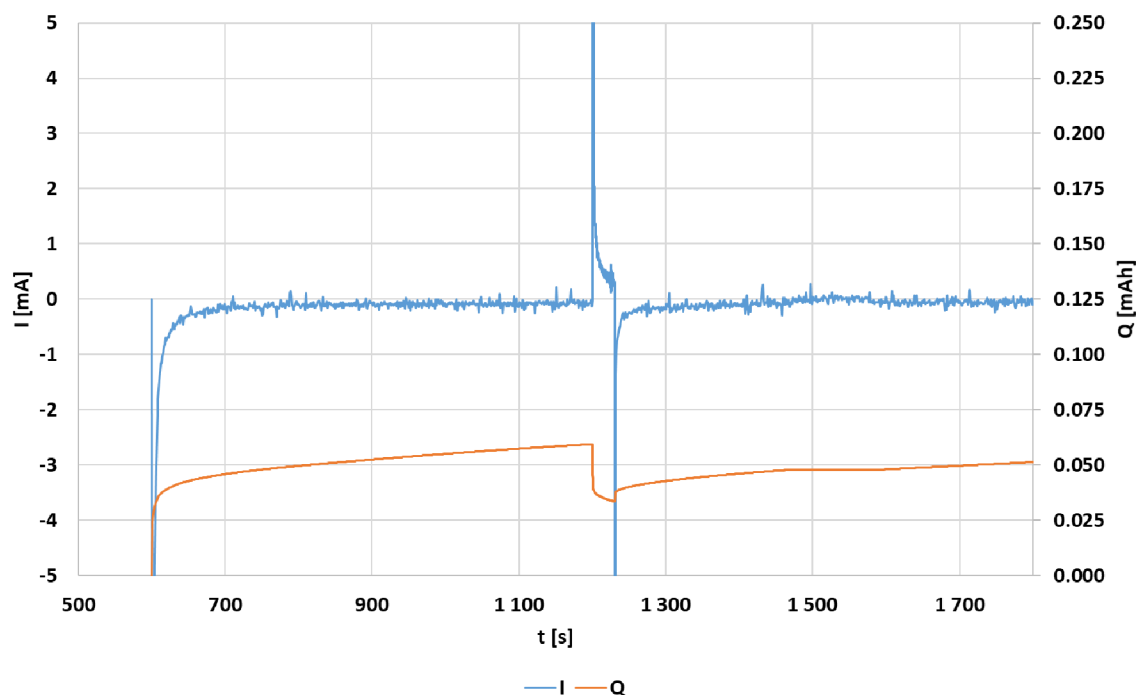
Obr. 92: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 4 minuty



Obr. 93: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 8 minut

Předpokládáme, že v případě této elektrody, stejně jako u elektrod s TiO_2 a uhlíkem, nebyly, po primárním nabití, všechny krystaly síranů a oxidy z povrchu elektrody úplně odstraněny, a proto nebyl odhalen povrch původního materiálu (čistý Pb plech). Předpokládáme, že při nabíjení byla odstraněna pouze povrchová vrstva síranů a oxidů. Povrch uvedených elektrod před prvním nabíjením je tedy tvořen vrásčitou strukturou zrn sulfátu a oxidů se zabudovanými skelnými vlákny, které tvoří kompaktní pasivační vrstvu. Jiná situace nastala u elektrody bez aditiv, kde během prvního nabíjení byla povrchová vrstva odleptána a povrch původního materiálu byl obnažen.

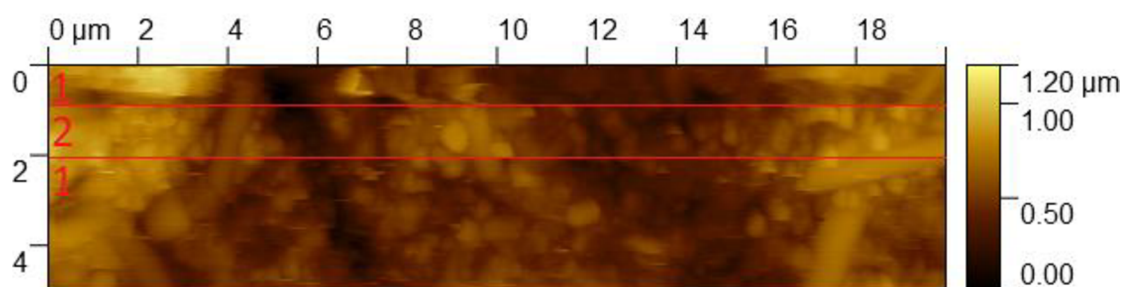
Průběh nabíjecího proudu během počátečního nabíjení ukazuje, stejně jako v předchozích experimentech, postupné odstraňování počáteční oxidové a síranové vrstvy, viz *Obr. 94*.



Obr. 94: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus

Z časové závislosti proudu je zřejmé, že stabilizace během počátečního nabíjení byla po dobu přibližně 60 sekund podobná elektrodě s elektrodou obsahující TiO_2 . Zbytkový proud asi 0,15 mA je v porovnání s předchozími experimenty cca poloviční (TiO_2 0,44 mA, elektroda bez aditiv 0,37 mA) a téměř 8 x nižší ve srovnání s elektrodou s uhlíkem. Maximální proud na začátku nabíjení dosáhl pouze 16,5 mA (TiO_2 137 mA, elektroda bez aditiv 272 mA, uhlík 314 mA), což naznačuje vyšší počáteční vnitřní odpor elektrody ve srovnání s jinými elektrodami.

Na *Obr. 95* je přechod od nabíjení k vybití a zpět, změny potenciálů jsou opět označeny barevně. Prakticky okamžitě při změně nabíjecího/vybíjecího potenciálu (část obrázku mezi čarami) se tvoří krystaly síranu velikosti přibližně 0,8 μm . Na rozdíl od předchozího experimentu s elektrodami s uhlíkem a částečně s elektrodami bez aditiv a elektrodami s TiO_2 se jeví krystaly síranu mírně větších velikostí. Podobně jako u elektrody bez aditiv (a na rozdíl od elektrod s TiO_2 a uhlíkem) je zřejmé, že krystaly síranu se netvoří v několika vrstvách. Krystaly síranů se tvoří odděleně bez většího mechanického kontaktu a vzájemného propojení. Stejně jako v předchozích experimentech jsou výsledné síranové krystaly na rozhraní mezi skleněnými vlákny a okolní hmotou zcela zřejmé.

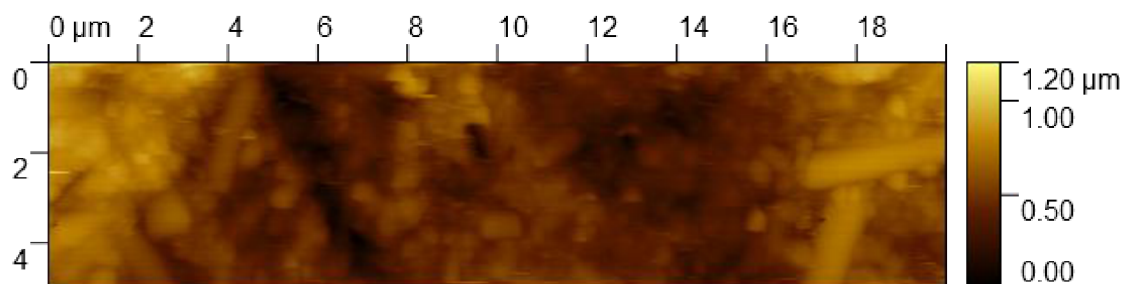


Obr. 95: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení

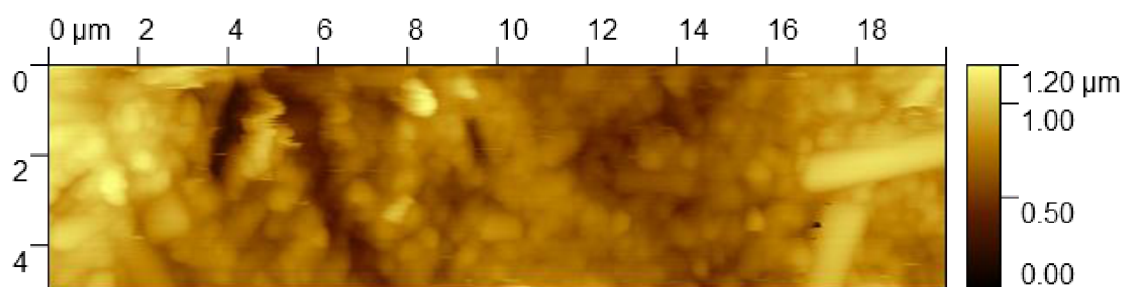
Ze závislosti proudu během prvního vybíjení (*Obr. 94*) je zřejmé, že proud je stabilizován po prvních přibližně 10 sekundách (stejně jako u elektrody bez aditiv), kdy proud přechází do stabilizované fáze. Současná závislost je podobná předchozím experimentům, ale elektroda je schopna pracovat s výrazně vyššími proudy podobnými elektrodě s uhlíkem. Maximální vybíjecí proud na začátku vybití je 317 mA (TiO_2 186 mA, bez přísad 152 mA, uhlík 359 mA), zbytkový proud na konci vybití je 0,32 mA (TiO_2 0,33 mA, bez přísad 0,37 mA, uhlík 1,52 mA). Elektroda s Indulinem AT dodá během vybíjení 23,5 nAh, což je prakticky totožné s elektrodou bez aditiva a polovinou pro další aditiva (uhlík 48,0 nAh, TiO_2 48,7 nAh, bez aditiv 24,0 nAh).

Porovnání údajů elektrod s Indulinem AT a elektrodou bez aditiv ukazuje stejné množství přeměněné aktivní hmoty v nabitě formě během procesu formování (počáteční nabíjení). U elektrody bez aditiv byla schopnost dodávat náboj na začátku vybíjení výrazně nižší než u elektrody s Indulinem AT. Na základě těchto výsledků a porovnání obrázků AFM povrchových elektrod lze konstatovat, že použití Indulinu AT zabraňuje tvorbě pasivační vrstvy na povrchu elektrody, přičemž se udržuje drsná struktura povrchu elektrody. Na druhé straně výrazně nižší zbytkový proud na elektrodě s Indulinem AT naznačuje vyšší polarizační odpor této elektrody.

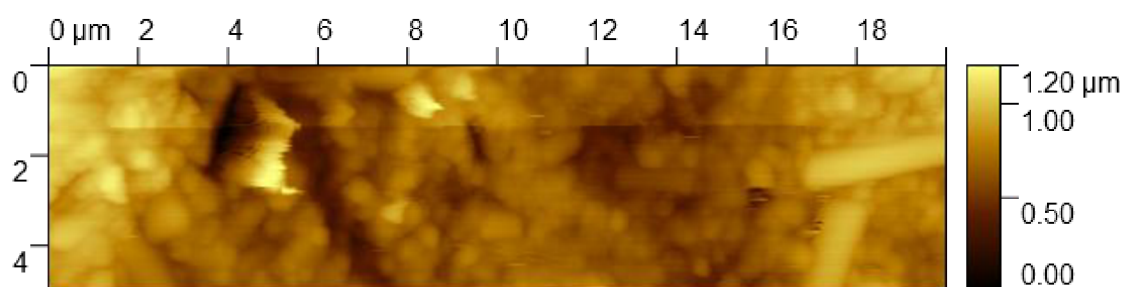
Obr. 96 ukazuje pokračující nabíjení po 2 minutách. Stejně jako v předchozích experimentech byla většina krystalů přeměněna během prvních 2 minut. V delším časovém období dochází k pomalé přeměně krystalů síranu pouze na okraji skelných vláken na pravém okraji obrazu. Stejně jako u elektrody bez aditiv dochází opět k významnému „zametání“ krystalů z povrchu elektrody hrotem AFM. Po dvou minutách nabíjení bylo skelné vlákno vymeteno ve středu obrázku (*Obr. 96*), po 6 minutách bylo skleněné vlákno vymeteno na levé straně obrázku (*Obr. 97*). Po 8 minutách nabíjení (*Obr. 98*) byla většina krystalů síranu olovnatého převedena na aktivní olovo a povrch je ve stavu podobném stavu před vybíjením.



Obr. 96: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 2 minuty



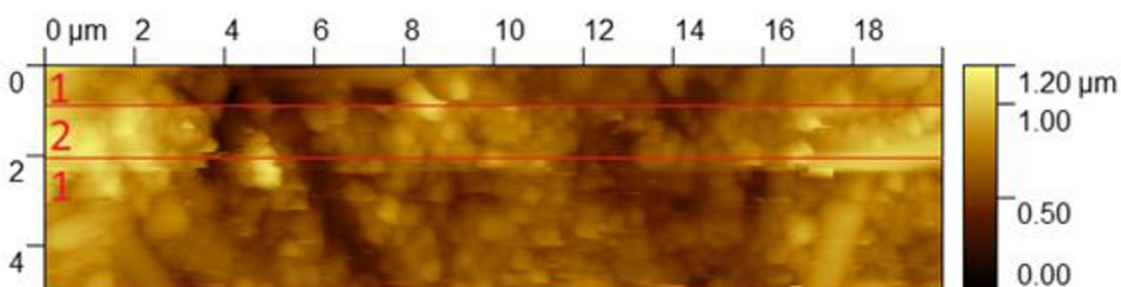
Obr. 97: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 6 minuty

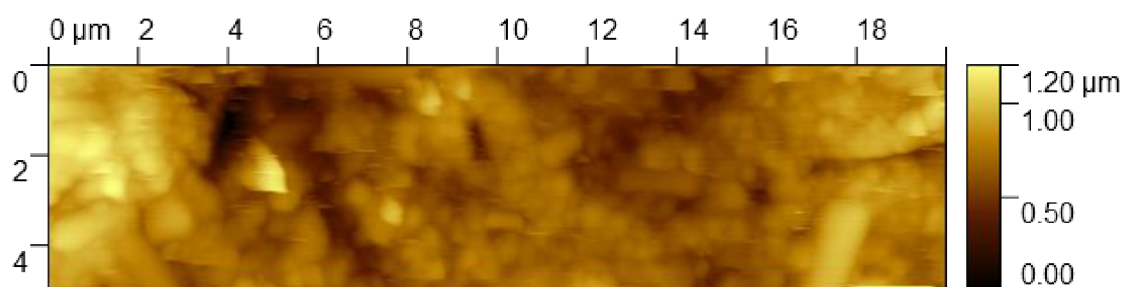


Obr. 98: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 8 minuty

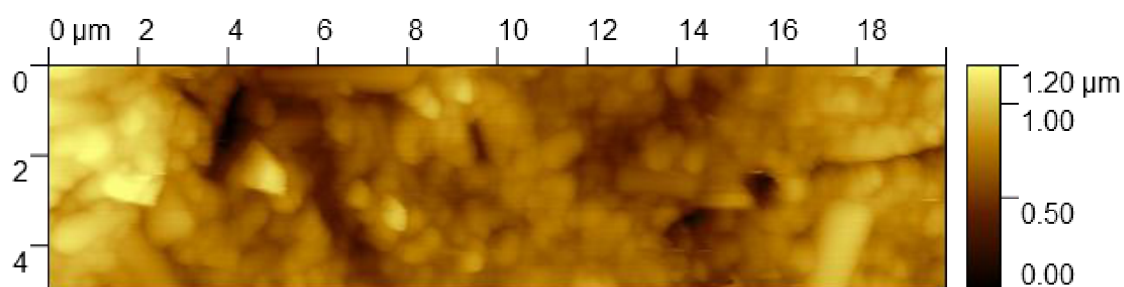
Odpovídající závislost proudu během nabíjení v prvním cyklu je znázorněna na *Obr. 94*. Proudová závislost má podobný charakter jako v předchozích experimentech. Po počátečním proudovém impulzu 435 mA (TiO_2 143 mA, bez přísad 335 mA, uhlík 267 mA) proud klesne na mezní hodnotu ve srovnání s elektrodou bez aditiv výrazně pomaleji - za dobu asi 20 sekund, což je srovnatelné s elektrodou s TiO_2 . Zbytkový nabíjecí proud je podobný počátečnímu nabíjení 0,13 mA a je výrazně nižší než ve všech předchozích experimentech.

Na *Obr. 99 - Obr. 101* je znázorněn druhý cyklus. *Obr. 99* zobrazuje povrchové změny při přechodu nabíjení / vybíjení / nabíjení; na *Obr. 100* a *Obr. 101* jsou změny povrchu elektrody během nabíjení po 2 a 6 minutách. Stejně jako v prvním cyklu, jakmile se potenciál změní na vybíjecí, vytvoří se malé síranové krystaly velikosti až asi 0,2 μm , které nově pokrývají pozorovaný povrch elektrody. Na rozdíl od elektrody bez aditiv pokrývají síranové krystaly povrch elektrody rovnoměrněji, hustěji a povrch zůstává drsný.

Obr. 99: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení;
1 - nabíjení, 2 – vybíjení



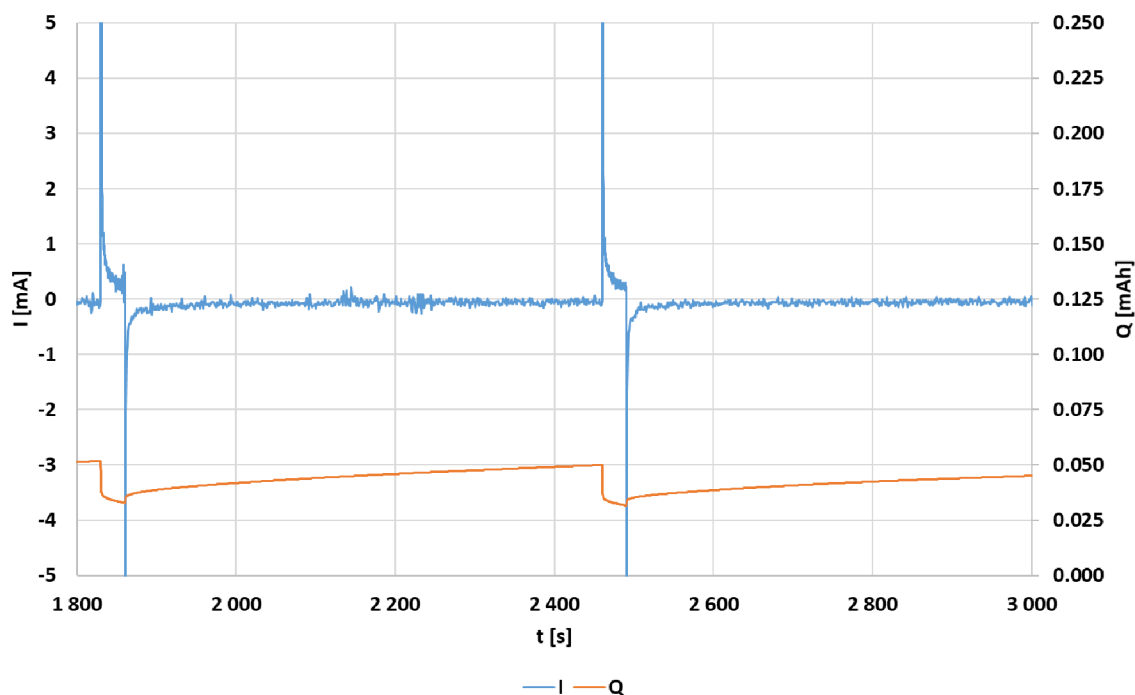
Obr. 100: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty



Obr. 101: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 6 minuty

Proces nabíjení pokračuje jako v předchozím cyklu - převádí se většina krystalů. Převod probíhá téměř okamžitě, změny jsou patrné především na obrázku dvě minuty po začátku nabíjení.

Ze závislosti proudu během druhého a třetího vybíjecího/nabíjecího cyklu (*Obr. 102*) je zřejmé, že vybíjecí a nabíjecí charakteristiky jsou podobné těm z prvního cyklu. Vybíjecí proud se ustaluje po čase cca 10 s. Zbytkový proud vykazuje pokles podobně jako elektrody bez aditiva a s TiO_2 , dosahující 0,23 mA na konci vybíjení ve třetím cyklu. Maximální vybíjecí proud (stejně jako celkový dodaný náboj) se postupně snižuje. Ve druhém, respektive třetím cyklu, maximální proud dosáhl 294 mA, respektive 283 mA, a odevzdaný náboj 19 nAh, respektive 18 nAh.

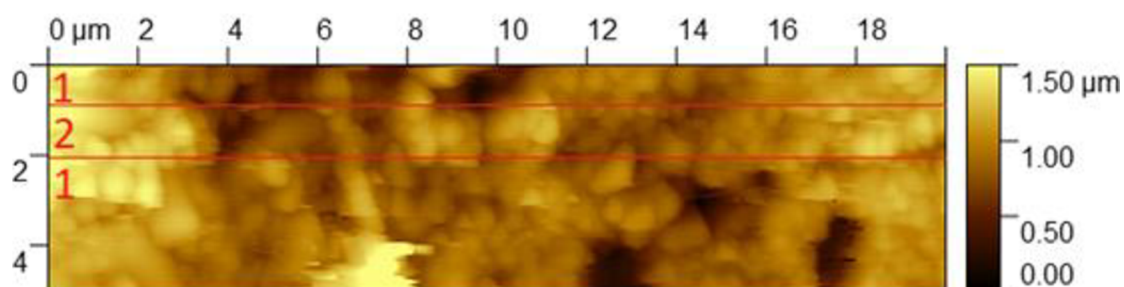


Obr. 102: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: druhý a třetí cyklus

Během nabíjení, proud po počátečním špičkovém proudu 392 mA respektive 362 mA (pro TiO_2 141 mA a 125 mA, bez aditiv 277 mA a 250 mA, pro uhlík 258 mA a 270 mA) postupně klesá během 20 sekund k limitní hodnotě ve třetím cyklu na hodnotu 0,09 mA (elektroda s TiO_2 0,35 mA, elektroda bez aditiv 0,16 mA, elektroda s uhlíkem 1,47 mA), která je podobná prvnímu cyklu a výrazně nižší ve srovnání s ostatními elektrodami.

Elektroda s Indulinem AT je schopna absorbovat nejvyšší proudový puls během nabíjení, avšak nejvyšší polarizační odpor způsobuje nejnižší příjem náboje a elektroda s Indulinem AT dodává nejnižší náboj během vybíjení.

Třetí, čtvrtý a pátý cyklus byly podobné předchozím dvěma, bez výrazných odchylek od dříve popsaných závislostí. Během vybíjení probíhá tvorba nových síranových krystalů relativně rovnoměrně v celé pozorované oblasti. Velikost síranových krystalů nepřesahuje $0,2 \mu\text{m}$. S počtem zvyšujících se cyklů nabíjení / vybíjení se zvyšuje nerovnoměrnost distribuce nově vytvořených krystalů. Ve srovnání s elektrodami obsahujícími TiO_2 a uhlík je částice NAM vázaná na povrchu elektrody s Indulinem AT nejméně stabilní, částice se postupně „vymetají“ z povrchu. Na konci experimentu povrch neobsahuje ani jedno skelné vlákno, viz *Obr. 103*. Na tomto obrázku je zachycen přechod nabíjení/vybíjení/nabíjení v pátém cyklu.



Obr. 103: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 5, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení;
1 - nabíjení, 2 - vybíjení

Po posledním cyklu byl vzorek opět vybit na 50 % SoC z poslední známé kapacity a pozorování povrchu vzorku pokračovalo ve stavu stání. Růst velikosti krystalů síranů začal být pozorovatelný od asi 20 minut od okamžiku přerušení vybíjení. Pozorování však bylo komplikováno postupným „vymetáním“ těchto rostoucích krystalů.

13 Závěr

Hlavním cílem této práce bylo vyvinout metodiku pro in-situ pozorování dějů na povrchu záporné elektrody olověného akumulátoru během jejího nabíjení/vybíjení. Měření pomocí AMF bylo zaměřeno na pozorování dějů probíhajících na rozhraní aditivum/aktivní hmota. Úkolem bylo tedy zdokumentovat a popsat vliv aditiv na chemické reakce probíhající během oxidace a redukce záporné elektrody olověného akumulátoru. Jako experimentální aditiva byla zvolena skelná vlákna, uhlík, TiO_2 , BaSO_4 a Indulin AT.

AFM mikroskopie dosahuje velmi vysokého rozlišení. Její nevýhodou je omezení vertikálního rozsahu (maximální výška vzorku), která bývá jednotky až desítky mikrometrů. Z tohoto důvodu bylo nutné před samotným experimentem zajistit dostatečnou rovinnost pozorovaného podkladu. Jako základní materiál byl použit Pb plech komerčně používaný pro kolektor záporné elektrody. Byly testovány „horké“ způsoby (lití roztaveného olova na různé podkladové materiály – laboratorní sklo, Si wafer, Cu folie) a „chladné“ způsoby úpravy vzorku (broušení a leštění různými druhy brusných materiálů za sucha i smáčení ve vodných i bezvodých prostředcích). Ze všech testovaných způsobů a materiálů bylo, jako nejlepší metoda přípravy vzorku, zvoleno leštění povrchu pomocí separátorů ze sklených vláken s označením H&V BG280GB180 a NIPPON SHEET GLASS BMSK200-5. Díky tomuto jsme dosáhli rovinného povrchu v požadovaných mezích a zároveň tímto docházelo k nanášení sklených vláken do podkladového materiálu.

Námi používaný AFM mikroskop sice umožňuje provádět elektrochemická měření, ale pro naše účely je tento zabudovaný měřicí mód nedostačující, zejména pak kvůli proudovému rozsahu (max. hodnota proudu zde nesmí přesáhnout 10 mA). Z tohoto důvodu musela být upravena elektrochemická cela tak, aby ji bylo možné připojit na externí potenciostat umožňující cyklování elektrody v plném napěťovém a proudovém rozsahu. Byla tedy vytvořena měřicí cela pro mikroskop AFM, která umožňuje pozorování povrchu záporné elektrody in-situ, měření elektrochemických parametrů (CV), cyklování článku a úpravu provozních podmínek během měření. Po sestavení cely byly provedeny první experimenty na AFM za účelem optimalizace rozlišení mikroskopu v experimentálním stavu. On-line růst krystalů síranu olovnatého byl pozorován v roztoku kyseliny sírové s pH 2 ($c = 5 \text{ mmol} / \text{dm}^3$). Byla provedena pozorování změn na povrchu elektrody během nabíjení / vybíjení. Během vybíjení bylo pozorováno, že růst krystalů síranů nenastává rovnoměrně po celém povrchu elektrody. Po otestování metody byl elektrolyt s pH2 vyměněn za vodný roztok kyseliny sírové s koncentrací $1,24 \text{ g/cm}^3$ (4M) a pokus se, za dodržení stejných vstupních podmínek, opakoval. Na rozdíl od předchozího experimentu s nižší koncentrací kyseliny sírové o pH 2 v oxidačních režimech experimentu (tvorba PbSO_4) nebyl pozorován přednostní růst krystalů síranu olovnatého na specifických místech v pozorované oblasti. Naměřené výsledky vedou k závěru, že se na povrchu vzorku ještě před prvním nabíjením vytvoří neprostupná bariéra síranu a následující nabíjení probíhá pouze ve vnitřní vrstvě pod touto povrchovou pasivační síranovou bariérou. Síranová bariéra je zřejmě velmi kompaktní, velmi málo vodivá a prakticky se neúčastní následujícího nabíjení (resp. cyklů nabíjení/vybíjení). Při porovnání s předchozími experimenty s kyselinou sírovou o pH 2 se zdá, že při nižší koncentraci se pasivační vrstva vytvořila také, nicméně nebyla tolik hutná a kompaktní a dovolila v určité míře procesy

nabíjení/vybíjení na povrchu vzorku. Tyto experimenty byly prováděny ve 2D zobrazení. Po analýze těchto prvních experimentů byl modifikován postup přípravy podkladového materiálu, byly upraveny časy pro cykly nabíjení a vybíjení elektrody a také se, z důvodu předpokladu preferenčních míst, kde dochází přednostně k tvorbě a rozpouštění síranů, upustilo od sledování jedné úsečky povrchu (2D pozorování) a přešlo se na sledování celého povrch vzorku elektrody (3D pozorování).

Původní postup přípravy vzorků pro pozorování AFM byl upraven pro minimalizaci vzniku pasivační vrstvy na povrchu elektrody. Dle naměřených výsledků byla také modifikována měřicí procedura.

Pozorování povrchu elektrod se zabudovanými skelnými vlákny: jelikož tyto elektrody obsahují pouze skelná vlákna, která jsou do povrchu elektrody zanesena vždy při přípravě elektrod, je dále tato elektroda označována jako elektroda „bez aditiv“. Příznivý účinek skelných vláken v aktivní hmotě byl prokázán v několika publikacích [41-43]. Pozorování pomocí AFM odhalilo vytvoření rozhraní skelné vlákno/aktivní hmota (houbovitě olovo na povrchu elektrody). Vzhledem k hydrofilnosti skelných vláken a maximálnímu úhlu smáčení tak lze předpokládat vytvoření „koridorů“ pro transport reaktantů do hlubších vrstev aktivní hmoty, což celkově zvětší její plochu. Po začátku nabíjení došlo k postupnému odstranění vrstvičky oxidů a síranů na povrchu a obnažení původního povrchu elektrody i skelných vláken. Prakticky okamžitě při změně potenciálu na vybíjecí dojde k tvorbě drobných jasně ohraničených krystalů síranu do velikosti cca 0,2 μm . Krystaly nepokrývají celou plochu elektrody rovnoměrně. Předpokládáme roli nukleačních center, případně existenci nerovnoměrné pasivační vrstvy. Povrch skelných vláken není síranu zasažen z důvodu dielektrických vlastností skelných vláken bez elektronové vodivosti. Na rozhraní skelné vlákno/olovo a v jeho bezprostředním okolí dochází k výrazné tvorbě síranových krystalů v několika vrstvách, které částečně pokrývají povrch skelných vláken a „narůstají“ na něj. S počtem cyklů se staly velké krystaly pro nabíjení neaktivní a dochází tak k postupnému nárůstu jejich velikosti. Vzhledem ke klesající velikosti maximálních i konečných limitních proudů předpokládáme vzrůst odporu povrchu elektrody z důvodu postupné pasivace.

Pozorování povrchu elektrod se zabudovanými skelnými vlákny a TiO_2 : Stejně jako v předchozím experimentu je patrné, že po připojení nabíjení došlo k odstranění vrstvičky oxidů a síranů na povrchu a k obnažení původního povrchu elektrody se zabudovanými krystalky TiO_2 i skelnými vlákny. Vzhledem k velkému množství zabudovaného TiO_2 je povrch značně zvrásněný a postup odstranění vrstvičky oxidů a síranů není tak patrný jako v předchozím měření s elektrodou bez aditiv. S probíhajícím nabíjením došlo k obnažení původně překrytých dalších skelných vláken. Kombinace skelného vlákna a TiO_2 výrazně mění lokální parametry rozhraní skelné vlákno/ TiO_2 /Pb/elektrolyt a urychluje probíhající elektrochemickou reakci. Na rozdíl od předchozího experimentu s elektrodou bez aditiv, vzniklé krystaly pokrývají plochu elektrody rovnoměrněji. Předpokládáme, že krystaly TiO_2 mohou hrát roli dalších nukleačních center a usnadnit vznik dalších síranových krystalů. Na rozdíl od předchozího experimentu je povrch skelných vláken síranu částečně pokryt ve směru od kraje vlákna směrem ke středu, což opět potvrzuje pozitivní vliv TiO_2 . Porovnání dat

obou elektrod naznačuje po prvotním nabití zlepšení parametrů elektrody s aditivem TiO_2 a nižší odpor než u elektrody bez aditiv.

Pozorování povrchu elektrod se zabudovanými skelnými vlákny a uhlíkem: Na konci prvního nabíjení je struktura povrchu velmi podobná předchozímu experimentu s TiO_2 . Po zahájení nabíjení byla opět z povrchu odstraněna vrstva oxidu a síranů a původní povrch elektrody se zabudovaným uhlíkem a skelnými vlákny byl postupně odhalován. V okolí skelných vláken, stejně jako v předchozích experimentech, došlo k „podleptání“ nejbližšího okolí. Toto „podleptání“ však není ve srovnání s TiO_2 tak významné, odpovídá spíše elektrodě bez aditiv. Povrch elektrody (jako u elektrody s TiO_2) je značně zvrásnělý a proces odstraňování oxidové a sulfátové vrstvy není tak znatelný jako v experimentu s elektrodou bez aditiv. Krystaly síranu mají menší velikost a pokrývají elektrodovou plochu rovnoměrněji. Znovu je zřejmé, že krystaly síranu jsou tvořeny v několika vrstvách. Stejně jako v experimentu s TiO_2 (a na rozdíl od experimentu s elektrodou bez aditiv) je povrch skelných vláken částečně pokryt síranem od okraje vlákna směrem ke středu.

Porovnání dat všech tří elektrod ukazuje na podobné množství převedené aktivní hmoty na nabitou formu (proces formování) pro elektrody s TiO_2 a uhlíkem. U elektrody bez aditiv bylo množství aktivní hmoty výrazně nižší. Schopnost přijímat a dodávat náboj byla jednoznačně nejvyšší u elektrody obsahující uhlík. Zde by však mělo být poznamenáno, že elektroda obsahující uhlík přijala při nabíjení ve srovnání s ostatními dvakrát až třikrát větší množství náboje, ale při vybití dodala stejné množství náboje jako elektroda s TiO_2 . Nebyly nalezeny významné morfologické změny povrchu elektrod mezi uhlíkem a TiO_2 . Zvýšené množství náboje přijaté na elektrodě obsahující uhlík je tedy na úkor jiných reakcí (tvorba CO_2).

Pozorování povrchu elektrod se zabudovanými skelnými vlákny a aditivem Indulin AT: Na elektrodě, stejně jako v předchozích případech, bylo provedeno úvodní nabíjení a pět cyklů vybití/nabíjení. Na rozdíl od předchozího experimentu s elektrodami s uhlíkem a částečně s elektrodami bez aditiv a elektrodami s TiO_2 se jeví krystaly síranu mírně větších velikostí. Podobně jako u elektrody bez aditiv (a na rozdíl od elektrod s TiO_2 a uhlíkem) je zřejmé, že se krystaly síranu netvoří v několika vrstvách. Krystaly síranů se tvoří odděleně bez většího mechanického kontaktu a vzájemného propojení. Stejně jako v předchozích experimentech jsou výsledné síranové krystaly na rozhraní mezi skleněnými vlákny a okolní hmotou zcela zřejmé. Porovnání údajů elektrod s Indulinem AT a elektrodou bez aditiv ukazuje stejné množství přeměněné aktivní hmoty v nabitě formě během procesu formování. U elektrody bez aditiv byla schopnost dodávat náboj na začátku vybití výrazně nižší než u elektrody s Indulinem AT. Na základě těchto výsledků a porovnání obrázků AFM povrchových elektrod lze konstatovat, že použití Indulinu AT zabraňuje tvorbě pasivační vrstvy na povrchu elektrody, přičemž se udržuje členitá struktura povrchu elektrody. Na druhé straně výrazně nižší zbytkový proud na elektrodě s Indulinem AT naznačuje vyšší polarizační odpor této elektrody.

Shrnutí:

Pozorování AFM odhalily největší změny na rozhraní skelných vláken / TiO_2 / aktivní hmota (NAM). Během cyklování zůstává na povrchu elektrody s uhlíkem, TiO_2 a Indulinem AT vrstvená struktura částic NAM. Tato „bohatší“ struktura vrstev spolu s nevodivým TiO_2 zjevně způsobuje vyšší odpor NAM na začátku nabíjení elektrody. Elektroda s uhlíkem je schopna přijmout pouze asi polovinu nebo třetinu maximálního proudu než elektroda s uhlíkem nebo elektroda bez aditiv.

Elektroda s Indulinem AT je schopna absorbovat nejvyšší proudový impuls na začátku nabíjení, avšak nejvyšší polarizační odpor způsobí celkový nejnižší přijatý náboj po dobu nabíjení.

Během vybíjení elektrody s TiO_2 a uhlíkem odevzdají dvojnásobný náboj než elektrody bez aditiv nebo s Indulinem AT.

Porovnání výsledků elektrody s Indulinem AT s jinými elektrodami (bez aditiva, s TiO_2 , s uhlíkem) vede k závěru, že Indulin AT zabraňuje tvorbě pasivační vrstvy na povrchu elektrody a stejně jako TiO_2 a uhlík pomáhá zachovat členitou strukturu povrchu elektrody. Na druhou stranu Indulin AT způsobuje vyšší polarizační odpor této elektrody a snižuje příjem náboje během nabíjení.

Mechanicky nejstabilnější je struktura aktivního materiálu s uhlíkem i TiO_2 . Na elektrodě s Indulinem AT nebo bez aditiv je propojení jednotlivých částic aktivní hmoty mnohem horší.

Proces nabíjení a vybíjení je neúčinnější na elektrodě s uhlíkem, protože množství krystalů síranu (stejně jako pasivační vrstva) se na konci procesu nabíjení prakticky nezvyšuje. Povrch elektrody s uhlíkem je nejstabilnější a během cyklování se nezvyšuje odpor NAM ani polarizační odpor.

AFM mikroskopie přinesla vůbec první pozorování in-situ reakcí probíhajících na záporné elektrodě. Tato metoda potvrdila, že k růstu krystalů síranů nedochází na povrchu elektrody homogenně, ale s předností na místech s predispozicí. Bylo provedeno první in-situ pozorování dějů v nativním prostředí což nám v budoucnu umožní tuto metodu použít pro online sledování dějů na elektrodách nejen v olověném systému, ale i v dalších.

Tato disertační práce vznikla za podpory konsorcia ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium), dnes již CBI (Consortium for Battery Innovation), jako část řešeného projektu ALABC Project 1618 BS_CNP1 (Investigation of the mutual interaction of carbon and other additives on the performance of negative lead accumulator electrodes during PSoC operation). Výsledky jsou uvedeny v závěrečných zprávách k projektu a byly prezentovány na konferencích LABAT (Bulharsko), NZEE a ABAF (obě ČR) a vzniklo několik článků publikovaných v ECT Transactions (citace jsou uvedeny v kapitole „Vybraná publikační činnost autora“).

14 Literatura

- [1] Avicenne Worldwide Rechargeable Battery Market Report, 2018, 27th edition
- [2] D.A.J. RAND, P.T.MOSELEY, J. GARCHE, C.D. PARKER: Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, ELSEVIER 2004, ISBN: 0-444-50746-9
- [3] M. CALABEK, K. MICKA, P. KŘIVÁK, P. BAČA. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes J. Power Sources, 158 (2006), pp. 864-867
- [4] dostupné na <https://www.sbsbattery.com/products-services/white-papers/stationary-utility-white-papers/tubular-vs-flat-plate-batteries.html> a <https://www.itacanet.org/a-guide-to-lead-acid-batteries/part-1-how-lead-acid-batteries-work/>
- [5] H.KARAMI, M. SHAMSIPUR, S. GHASEMI, M.F. MOUSAVI: Lead-acid battery bipolar assembled with primary chemically formed positive pasted electrode. Journal of Power Sources, 164/2, 2007, 896-904
- [6] A.F. HOLLENKAMP: When is capacity in lead/acid batteries „premature“?, J. Power Sources, 59 (1996) 87-98
- [7] B. CULPIN, M.W. PILING, F.A. FLEMING: The gassing behaviour of lead-acid negative active material and development of a quality control test for lead oxide purity, J. Power Sources 24 (1988) 127-136, D.M. RICE, J.E. MANDERS: A review of soft-lead specifications in the light of the requirements of valve-regulated lead/acid batteries, J. Powers Sources, 67 (1997), 251-255
- [8] M. SHIONPO, H. NAKASHIMA, S. SASABE, Y. KASAI, *Yuasa Jiho* 68 (1990) 26-34
- [9] Microstructure Analysis of Battery Failure, [cit. 2011-08-09]. Dostupné z http://www.mstthailand.com/Journals/2011/JMST11MAT25_p49_52_wongpinkaw.pdf.
- [10] A. DI GIANFRANCESCO; kapitola v knize: Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, 2017, 197-245 – Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations
- [11] J. BERGSTROM; kapitola v knize: Mechanics of solid polymers – Theory and computational modeling, 2015, 19-114 – Experimental characterization techniques
- [12] J. P. INGHAM, kapitola v knize: Geomaterials under microscope, 2013, 7-20
- [13] obrázky dostupné na: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/3.1.html>
- [14] M. VAŠÍČEK; Charakterizace autoemisních zdrojů pro elektronovou mikroskopii, diplomová práce, VUT v Brně, 2013
- [15] B.L. RAMAKRISHNA, E.W. ONG, kapitola v knize Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second edition) 2001, 9030-9036 – Surface evaluation by Atomic Force Microscopy
- [16] P. Klapetek, kapitola v knize Quantitative data processing in scanning probe microscopy (second edition), 2018, 1-18
- [17] D.A. BONNEL, kapitola v knize Encyclopedia of Materials, Science and Technology (Second edition), 2001, 8269-8281
- [18] R. W. WELKER, Developments in Surface Contamination and Cleaning. Chapter 4 – Size analysis and identification of particles. 2012, 179-213
- [19] R. ASMATULU, W.S.KHAN: Synthesis and applications of electrospun nanofibres, Micro and Nano technologies. Chapter 13 – characterization of electrospun nanofibers, 2019, 257-281

- [20] Y. YAMAGUCHI, M. SHIOTA, Y. NAKAYAMA, N. HIRAI, S. HARA. In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources*. 2000, vol. 85, p. 22 – 28. ISSN: 0378-7753
- [21] Y. YAMAGUCHI, M. SHIOTA, Y. NAKAYAMA, N. HIRAI, S. HARA. Combined in situ EC-AFM and CV measurement study on lead electrode for lead-acid batteries. *Journal of Power sources*. 2001, vol. 93, p. 104 - 111
- [22] M.SHIOTA, Y. YAMAGUCHI, Y. NAKAYAMA, K. ADACHI, S. TANIGUCHI, N. HIRAI, S.HARA. In situ observation of morphology change in lead dioxide surface for lead-acid battery. *Journal of Power sources*. 2001, vol. 95, p. 203-208. ISSN: 0378-7753
- [23] Y. YAMAGUCHI, M. SHIOTA, M. HOSOKAWA, Y. NAKAYAMA, N. HIRAI, S. HARA. Study of charge acceptance for the lead-acid battery trough in situ EC-AFM observation – influence of the open-circuit standing time on negative electrode. *Journal of Power sources*. 2001, vol. 101, p. 155-161
- [24] K. PETERS, *Negative plates in valve-regulated lead–acid batteries*, in: D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker (Eds.), *Valve-Regulated Lead–Acid Batteries*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2004, pp. 135–162 ISBN:0-444-50746-9.
- [25] P. T. MOSELEY, D.A.J. RAND, A. DAVIDSON, B. MONAHOV. Understanding the functions of carbon in the negative active/mass of the lead-acid battery: A review of process. *Journal of Power sources* 2019, vol. 19, p. 272 – 290
- [26] PAVLOV, D. *Lead-acid batteries: Science and technology, A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*, Elsevier, 2011
- [27] G.I. AIDMAN: A view on chemically synthesized expanders for lead/acid battery negative plates, *Journal of Power Sources* 59 (1996) 25-30
- [28] B.K. MAHATO: *Progress in Batteries and Solar Cells*, Vol. 5, 1984.
- [29] B.K. MAHATO, Aspects of the role of lignin additives in pasted electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 124 (11) 1663-667
- [30] D. VON BORSTEL, et al., Efficiency of lignosulfonates and humic-related substance as expanders in negative electrodes of the lead/acid system, *J. Power Sources* 50 (1994) 131-140
- [31] G.J. SZAVA, *J. Power Sources* 23 (1988) 119-124
- [32] D.P. BODEN, Selection of pre-blended expanders for optimum lead/acid battery performance, *J. Power Sources* 73 (1998) 89-92.
- [33] D. PAVLOV, et al., A new generation of highly efficient expander products and correlation between their chemical composition and the performance of the lead–acid battery, *J. Power Sources* 85 (2000) 79-91
- [34] D. P. BOODENA, J. ARIASH, F.A. FLEMIN. The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal structure of negative electrodes in valve regulated cells. *Journal of Power Sources* 2001, vol. 95, p. 277 - 292
- [35] N. HIRAI, S. KUBO, K. MAGARA. Combined cyclic voltametry and in situ electrochemical atomic force microscopy on lead electrode in sulfuric acid solution with or without lignosulfonate. *Journal of Power sources*. 2009, vol. 191, p. 97 – 102
- [36] I. BAN, Y. YAMAGUCHI, Y. NAKAYAMA, N. HIRAI, S. HARA. In situ EC-AFM study of effect of lignin on performance of negative electrodes in lead-acid batteries. *Journal of Power sources*. 2002, vol. 107, p. 167 - 172
- [37] N. HIRAI, D. TABAYASHI, M. SHIOTA, T. TANAKA. In situ electrochemical atomic force microscopy of lead electrodes in sulfuric acid solution with or without lignin during anodic oxidation and cathodic reduction. *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 133, p. 32 – 38

- [38] M. MIYAKE, H. MORIKAWA, I. MINATO, S-I. IWAI. *Am. Mineralogist* 1978, vol. 63, p. 506 – 510
- [39] H. VERMESAN, N. HIRAI, M. SHIOTA, T.TANAKA. Effect of barium sulfate and strontium sulfate on charging and discharging of the negative electrode in a lead-acid battery. *Journal of Power sources*, 2004, vol. 133, p. 52 – 58
- [40] D. BERNDT, Maintenance-Free Batteries, Lead–Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride Handbook of Battery Technology, 2nd ed., Research Studies Press Ltd., Taunton, Somerset, England, 1997, p. 318.
- [41] BAČA, P.; KŘIVÍK, P.; VACULÍK, S.; TOŠER, P. Negative lead-acid battery electrodes doped with glass fibres. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2015, vol. 10, no. 1, p. 2206-2219. ISSN: 1452-3981.
- [42] J. VALENCIANO, A. SANCHEZ, F. TRINIDAD, A.F. HOLLENKAMP . Graphite and fiberglass additives for improving high-rate partial-state-of-charge cycle life of valve-regulated lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* 158 (2006) 851–863
- [43] ZIMÁKOVÁ, J.; BAČA, P.; BOUŠKA, M. In Situ EC-AFM Observation of BaSO₄ and Glass Fibers Effect On Lead Electrode For Lead-acid Battery. In *ABAF 20th issue of ECS Transactions*. ECS Transaction. 2019. p. 1-7. ISBN: 978-80-214-5109-4. ISSN: 1938-6737.
- [44] TONAR, K.; TOŠER, P.; BAČA, P. Vliv Ti₄O₇ na chování NAM olověného akumulátoru. *ElectroScope* - <http://www.electroscope.zcu.cz>, 2012, roč. 2012, č. 1, s. 1-3. ISSN: 1802-4564.
- [45] BAČA, P.; TOŠER, P.; KŘIVÍK, P. Conductive ceramic as an additive of negative active mass of lead acid battery. In *ECS Transactions*. ECS Transactions. USA: ECS, 2014. p. 265-272. ISBN: 978-1-56677-988-3. ISSN: 1938-5862.
- [46] BAČA, P.; KŘIVÍK, P.; TONAR, K.; TOŠER, P.; MICKA, K. EFFECT OF ADDITIVES ON THE PERFORMANCE OF NEGATIVE LEAD-ACID BATTERY ELECTRODES DURING PARTIAL STATE OF CHARGE. In *6th International Conference on Lead-acid Batteries*. Albena, Bulharsko: Bulgarian Academy of Sciences Sofia 1113, Bulgaria, 2011. p. 253-256
- [47] M. CALABEK, K. MICKA, P. KŘIVÁK, P. BAČA. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes *J. Power Sources*, 158 (2006), pp. 864-867
- [48] M. CALABEK, K. MICKA, P. KŘIVÁK, P. BAČA, R. LÁBUS, R. BILKO. Studies of doped negative valve-regulated lead-acid battery electrodes *J. Power Sources*, 191 (2009), pp. 154-158
- [49] P. ABRAHAM, S. VACULIK, P. BACA. Impedance characteristics of lead-acid accumulators with various amounts of titanium dioxide in negative plates *ECS Trans.*, 48 (2014), pp. 309-313
- [50] VACULÍK, S.; ABRAHAM, P.; BAČA, P. Influence of various amounts of titanium dioxide in negative electrode to impedance properties of lead-acid accumulator. In *13th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2012)*. Brno: 2012. p. 253-257. ISBN: 978-1-62332-031-7.
- [51] V. NARESH, S. JINDAL, S.A. GAFOOR, S. K. MARTHA. ; ABRAHAM, P.; BAČA, P. Titanium dioxide-reduced graphene oxide hybrid as negative electrode additive for high performance lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage* 20 (2018), p. 204 - 2012
- [52] K. TONAR. Vliv vodivých příměsí v záporné aktivní hmotě na životnost olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu. Brno: VUT FEKT, 2011, 18s.
- [53] TOŠER, P., BAČA, P., Effect of additives on the performance of negative lead acid battery electrodes during partial state of charge, *8th International conference on lead acid batteries, 7-10 June 2011, Albena, Bulgaria*.
- [54] TOŠER, P., MICKA, K., Investigation of the effect of mechanical pressure on the performance of negative lead accumulator electrodes during PSoC operation. *8th International conference on lead acid batteries, 7-10 June 2011, Albena, Bulgaria*.

- [55] K. NAKAMURA, M. SHIOMI, K. TAKAHASHI, M. TSUBOTA, Failure modes of valve-regulated lead–acid batteries, *Journal of Power Sources* 59 (1996) 153–157.
- [56] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead–acid batteries, *Journal of Power Sources* 64 (1997) 147–152.
- [57] B. BOZKAYA, J. SETTLEIN, G. SEXTL, Approach to lower water consumption: modified carbon materials for lead–acid batteries, 18th Advanced Automotive Battery Conference (2018)
- [58] K. KOGURE, M. TOZUKA, T. SHIBAHARA, S. MINOURA, M. SAKA, Development of lead–acid batteries for idling stop–start system (ISS) use, 9th International Conference on Lead–Acid Batteries, LABAT'2014 (2014)
- [59] KŘIVÍK, P.; BAČA, P.; TONAR, K.; TOŠER, P.; MICKA, K. Effect of additives on the performance of negative lead-acid battery electrodes during formation and partial state of charge operation. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 1, no. 1, p. 15-19. ISSN: 0378-7753

Vybraná publikační činnost autora

- ZIMÁKOVÁ, J.; BAČA, P.; BOUŠKA, M. In Situ EC-AFM Observation of BaSO₄ and Glass Fibers Effect On Lead Electrode For Lead-acid Battery. In ABAF 20th issue of ECS Transactions. ECS Transaction. 2019. p. 1-7. ISBN: 978-80-214-5109-4. ISSN: 1938-6737.
- VANÝSEK, P.; BAČA, P.; ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; BOUŠKA, M. In-situ observations of the effect of addition of glass fibers and lignosulfonates on performance of the negative active mass of a lead-acid storage battery. Journal of Energy Storage, 2019, vol. 22, no. 4, p. 1-28. ISSN: 2352-152X.
- ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; FRYDA, D.; BAČA, P.; BOUŠKA, M. Examination of impact of lignosulfonates added to the negative active mass of a lead-acid battery electrode. Journal of Energy Storage, 2018, vol. 2018, no. 18, p. 229-238. ISSN: 2352-152X.
- ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; BAČA, P.; VANÝSEK, P.; ČUDEK, P. New Additive in NAM of Lead-Acid Battery Electrodes. In ECS Transaction. ECS Transactions. USA: ECS, 2017. p. 1-10. ISBN: 978-80-214-5109-4. ISSN: 1938-5862.
- VACULÍK, S.; ZIMÁKOVÁ, J.; ČUDEK, P.; BAČA, P.; VANÝSEK, P. In-situ Observations of Lead Sulfate Crystal Growth on the Surface of a Negative Electrode. In ECS Transaction. ECS Transactions. USA: ECS, 2017. p. 1-6. ISBN: 978-80-214-5109-4. ISSN: 1938-5862.
- ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; FRYDA, D.; BAČA, P. Combined effect of acrylic fibers and carbon in negative active mass of lead-acid battery. Journal of Energy Storage, 2017, vol. EST, no. 244, p. 1-5. ISSN: 2352-152X.
- ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; BAČA, P.; FRYDA, D. Combined Effect of Acryl Fibers and TiO₂ in Negative Active Mass of Lead-Acid Accumulator. In ECS Transaction. ECS Transactions. 2016. p. 115-121. ISBN: 978-80-214-5109-4. ISSN: 1938-5862.
- ČECH, O.; ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; VANÝSEK, P.; CHLADIL, L.; KŘIVÍK, P.; ČUDEK, P.; BAČA, P. Curing of Positive Electrode Mass of Lead Acid Battery studied by XRD. In ECS Transactions. ECS Transaction. Brno, 2016. p. 59-60. ISSN: 1938-6737.
- FRYDA, D.; ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; BAČA, P. Investigation of Influence of Ebonex on the Formation of Lead-Acid Accumulator Positive Electrode. In ECS Transaction. ECS Transactions. USA: ECS Transaction, 2015. p. 37-42. ISBN: 978-80-214-5109-4. ISSN: 1938-5862.
- VACULÍK, S.; ZIMÁKOVÁ, J.; FRYDA, D.; BAČA, P. Effect of Additives in the Electrolyte Added before the Formation of Lead-Acid Battery. In ECS Transaction. ECS Transactions. USA: ECS Transactions, 2015. p. 43-46. ISBN: 978-80-214-5109-4. ISSN: 1938-5862.
- BAČA, P.; KŘIVÍK, P.; ZIMÁKOVÁ, J.; FRYDA, D. Effect of Compression on Negative Lead-Acid Battery Electrodes Doped with Glass Fibers. International Journal of electrochemical science, 2015, vol. 10, no. 1, p. 10307-10320. ISSN: 1452-3981.
- ZIMÁKOVÁ, J.; VACULÍK, S.; FRYDA, D.; BAČA, P. The importance of observation of structural changes of lead acid battery active mass in special applications in the mining industry. Acta Montanistica Slovaca, 2015, no. 20, p. 165-171. ISSN: 1335-1788.
- ZIMÁKOVÁ, J.; BAČA, P.; FRYDA, D. Observation of Morphology Changes Of Working Electrode During Cyclic Voltammetry by Using AFM. In ECS Transactions. ECS Transactions. USA: ECS, 2014. p. 249-252. ISBN: 978-1-56677-988-3. ISSN: 1938-5862.

15 Seznam obrázků

Obr. 1: nárůst použití baterií v oblastech skladování energie [1]	11
Obr. 2: nabíjení oloveného akumulátoru [4]	14
Obr. 3: vybíjení oloveného akumulátoru [4]	15
Obr. 4: Plantého elektroda.....	17
Obr. 5: elektroda složená z trubkové elektrody [4]	18
Obr. 6: bipolární elektroda [5].....	18
Obr. 7: optický mikroskop [10].....	24
Obr. 8: a) wolframové vlákno, b) LaB6 [13].....	27
Obr. 9: a) FEG, b) Schottkyho zdroj [12].....	27
Obr. 10: Zjednodušené schéma optického, TEM a SEM mikroskopu [14].....	28
Obr. 11: vlevo: schéma detekce a zpětnovazební smyčky, vpravo: schéma součástí optické soustavy pro detekci vychýlení nosníku [15]	29
Obr. 12: Schematické znázornění ortogonálních a válcových uspořádání piezoelektrických prvků, které pohybují hrotem STM [17].....	31
Obr. 13: měřicí systém v AFM [18]	33
Obr. 14: měřicí režimy v AFM [19]	33
Obr. 15: mikroskop AFM – Agilent 500 SPM.....	42
Obr. 16: Potenciostat VSP.....	43
Obr. 17: environmentální elektronový mikroskop	43
Obr. 18: spektrum EDS analýzy Pb plechu	44
Obr. 19: kvantitativní vyjádření zastoupených prvků v Pb plechu.....	45
Obr. 20: komponenty elektrochemické cely.....	46
Obr. 21: zkompletovaná elektrochemická cela.....	46
Obr. 22: A) peristaltická pumpa; B) připojení pumpy s elektrochemickou celou k potenciostatu Autolab firmy Metrohm	47
Obr. 23: Pourbaixův diagram pro olovo [26]	47
Obr. 24: srovnání CV pro roztok koncentrace 1,24 g/cm ³ (modrá křivka) a roztok s pH 2 (červená křivka)	48
Obr. 25: měření na AFM při pH 2.....	49
Obr. 26: Povrchová analýza vrstvy Pb v roztoku kyseliny sírové 1,24 g/cm ³ pomocí AFM během cyklování	50
Obr. 27: Povrchová analýza vrstvy Pb v roztoku kyseliny sírové 1,24 g/cm ³ pomocí AFM, nabíjení. 52	
Obr. 28: povrch elektrody pasivovaný kompaktní síranovou vrstvou.....	53
Obr. 29: aktivní povrch elektrody nepasivovaný kompaktní síranovou vrstvou.....	53
Obr. 30: Kombinovaný AFM obrázek povrchu elektrody během změny potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení potenciálů. 1 - nabíjení, 2 – vybíjení	54
Obr. 31: AFM obrázek povrchu elektrody během změny potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení potenciálů. 1 - nabíjení, 2 - vybíjení.....	54
Obr. 32: AFM obrázek povrchu elektrody během nepřetržitého nabíjení.....	55
Obr. 33: AFM obrázek povrchu elektrody během nepřetržitého nabíjení.....	55
Obr. 34: AFM obrázek povrchu elektrody během nepřetržitého nabíjení.....	55
Obr. 35: AFM obrázek povrchu elektrody během změny potenciálu nabíjení/vybíjení/nabíjení potenciálů; 1 - nabíjení, 2 - vybíjení.....	56
Obr. 36: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení	57
Obr. 37: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 2 minuty	57
Obr. 38: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus	58

Obr. 39: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení.....	59
Obr. 40: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 2 minuty.....	59
Obr. 41: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 10 minut.....	60
Obr. 42: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 – vybíjení.....	60
Obr. 43: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty.....	61
Obr. 44: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 10 minut.....	61
Obr. 45: průběh proudu a náboje na počátku experiment: druhý a třetí cyklus.....	62
Obr. 46: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení.....	63
Obr. 47: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 2 minuty.....	63
Obr. 48: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 10 minut.....	63
Obr. 49: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 4, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení.....	63
Obr. 50: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 4, nabíjení 2 minuty.....	64
Obr. 51: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 10 minut.....	64
Obr. 52: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení.....	65
Obr 53: snímek povrchu elektrody s naneseným TiO ₂ pořízený pomocí ESEM.....	65
Obr. 54: AFM obraz povrchu elektrody změna potenciálů stání/nabíjení.....	66
Obr. 55: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 2 minuty.....	66
Obr. 56: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 8 minut.....	66
Obr. 57: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus.....	67
Obr. 58: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení.....	68
Obr. 59: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 2 minuty.....	68
Obr. 60: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 4 minuty.....	68
Obr. 61: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 8 minut.....	69
Obr. 62: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 – vybíjení.....	70
Obr. 63: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty.....	70
Obr. 64: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 4 minuty.....	70
Obr. 65: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 8 minut.....	70
Obr. 66: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení - druhý a třetí cyklus.....	71
Obr. 67: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 – vybíjení.....	72
Obr. 68: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 2 minuty.....	72
Obr. 69: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 3, nabíjení 8 minut.....	72
Obr. 70: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení.....	73
Obr. 71: obraz uhlíku CR2996 snímáný pomocí ESEM.....	73
Obr. 72: AFM obrázek povrchu elektrody, změna potenciálu – začátek nabíjení.....	74
Obr. 73: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 8 minut.....	74
Obr. 74: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1 - nabíjení, 2 - vybíjení.....	74
Obr. 75: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus.....	75
Obr. 76: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení.....	76
Obr. 77: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 8 minuty.....	77

Obr. 78: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení	78
Obr. 79: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty	78
Obr. 80: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 4 minuty	78
Obr. 81: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 8 minuty	78
Obr. 82: průběh proudu a náboje: druhý a třetí cyklus	79
Obr. 83: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 5, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení	80
Obr. 84: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 5, nabíjení 8 minuty	80
Obr. 85: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 19 minut	80
Obr. 86: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 48 minut	81
Obr. 87: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 82 minut	81
Obr. 88: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 96 minut	81
Obr. 89: AFM obraz povrchu elektrody, stání v 50 % SOC, 111 minut	81
Obr. 90: AFM obraz povrchu elektrody ustálený stav, stání před začátkem nabíjení	82
Obr. 91: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 2 minuty	83
Obr. 92: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 4 minuty	83
Obr. 93: AFM obraz povrchu elektrody po změně potenciálů stání/nabíjení 8 minut	83
Obr. 94: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: nabíjení a první cyklus	84
Obr. 95: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, změna potenciálů nabíjení/vybíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení	85
Obr. 96: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 2 minuty	85
Obr. 97: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 6 minuty	86
Obr. 98: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 1, nabíjení 8 minuty	86
Obr. 99: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení	86
Obr. 100: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 2 minuty	87
Obr. 101: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 2, nabíjení 6 minuty	87
Obr. 102: průběh proudu a náboje na počátku experimentu: druhý a třetí cyklus	88
Obr. 103: AFM obraz povrchu elektrody, cyklus č. 5, změna potenciálů nabíjení/vybíjení/nabíjení; 1- nabíjení, 2 - vybíjení	89

16 Seznam tabulek

Tab. 1: charakteristiky olověných akumulátorů	16
Tab. 2: Srovnání rozlišovací schopnosti a užitečného zvětšení.....	28
Tab. 3: přehled SPM mikroskopických technik	30
Tab. 4: složení Indulinu AT	82

17 Seznam symbolů a zkratek

2D	dvoudimenzionální rozměr
3D	trojdimenzionální rozměr
μm	mikrometr
AFM	Atomic Force Microscopy – mikroskopie atomárních sil
EC-AFM	Electrochemical Atomic Force Microscopy
AGM	Absorbed Glass Mat
BaSO_4	síran barnatý
BSE	zpětně odražené elektrony
C	uhlík
CCD	couple-charge device
Cd	kadmium
CO_2	oxid uhličitý
Cu	měď
CR 2996	obchodní označení použitého uhlíku
CV	Cyklická Voltametrie
DC	direct current (stejnoseměrný proud)
EC-AFM	elektrochemická mikroskopie atomárních sil
EDS	Energiově Disperzní Spektroskopie
ESEM	Environmetální Skenovací Elektronový Mikroskop
EV	elektrická vozidla
g/cm^3	gram na centimetr krychlový
HEV	hybridní elektrická vozidla
Hm%	hmotnostní procento
H_2O	voda
H_2SO_4	kyselina sírová
HW	hardware
LaB6	hexaborid lanthanu
LL	load leveling systems
LS	sodium lignosulfonate
M	molární
NAM	Negative Active Mass – záporná hmota olověné elektrody
NHE	normální vodíková elektroda
mA	miliampér
mV	milivolt
nAh	nano-ampér hodina
Pb	olovo
PbO_2	oxid olovičitý
PbSO_4	síran olovnatý
pH	Potential of Hydrogen
ppm	particles per milion
PSoC	partial state of charge
s	sekunda
SE	sekundární elektrony
Si	křemík
SiO_2	oxid křemičitý
Sn	čín
SPM	scannig probe microscopy

SoC	State of Charge – stupeň nabití
SrSO ₄	síran strontnatý
TiO	oxid titanatý
TiO ₂	oxid titaničitý
Ti ₄ O ₇	keramický materiál