



# 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

## IN-SITU ANALÝZA SLOŽENÍ ZÁPORNÉ ELEKTRODY OLOVĚNÝCH SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ S VYUŽITÍ RENTGENOVÉHO DIFRAKTOMETRU

USING OF X-RAY FOR DISTRIBUTION ANALYSIS OF ELECTRODES FOR SECONDARY CELL  
APPLICATION

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Milan Macháč

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

BRNO 2017

# Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Milan Macháč

**ID:** 154798

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2016/17

## NÁZEV TÉMATU:

### **In-situ analýza složení záporné elektrody olověných sekundárních článků s využitím rentgenového difraktometru**

#### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte práci s rentgenovým difraktometrem Rigaku Miniflex 600 HR a vytvořte redukci pro možnost připojení elektrochemické in-situ cely k potenciostatu. Připravte vzorky Pb elektrod, sestavte měřicí in-situ celu a provedte cyklování v okolí pracovního bodu záporné elektrody. Sledujte a vyhodnoťte změny složení povrchu elektrod a analýzy doplňte snímky na skenovacím elektronovém mikroskopu. Zhodnoťte možnost a validitu analýzy velikosti částic v in-situ XRD cele.

#### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2017

**Termín odevzdání:** 25.5.2017

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

**Konzultant:**

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

#### UPOZORNĚNÍ:

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce je zaměřena na in-situ analýzu složení záporné elektrody olověných sekundárních článků s využití rentgenového záření. První část práce je věnována teorii olověných akumulátorů, mezi které zahrnujeme nabíjení, vybíjení, konstrukční prvky akumulátoru a jednotlivé degradační mechanismy. Hlavní část práce obsahuje přípravu elektrochemické in-situ XRD cely a následné měření růstu krystalů síranu olovnatého na potenciálu OCV. Dále byl olověný článek podroben měření cyklické voltametrie v okolí pracovního bodu záporné elektrody. Z těchto měření byl patrný postupný nárůst krystalů síranů olovnatého. Analýza byla doplněna snímkem z elektronového mikroskopu. Mimo to byly v práci zhodnoceny možnosti analýzy velikosti částic v in-situ cele na vzorku LTO Sigma.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Akumulátor; kladná elektroda; záporná elektroda, baterie, sulfatace, degradační mechanismy; XRD; SEM; In-situ

## **ABSTRACT**

This diploma thesis is focused on in-situ analysis of the composition of the negative electrodes of second secondary cells with using X-ray radiation. The first part is dedicated to the theory of lead accumulators, including charging, discharging, battery components and individual degradation mechanisms. The main part of the thesis includes the preparation of electrochemical in situ XRD cells and following measurement of the growth of lead sulphate crystals on the OCV potential. Furthermore, the lead cell was subjected to the measurement of the cyclic voltammetry around the working point of the negative electrodes. From these measurements was evident gradual increase of the lead sulfate crystals. The analysis was supplemented with electron microscopy images. In addition, were evaluated the in-situ particle analysis of the LTO Sigma sample.

## **KEYWORDS**

Accumulator; positive electrode; negative electrode, batteries, sulfation, degradation mechanisms; XRD; SEM; In-situ

MACHÁČ, M. *In-situ analýza složení záporné elektrody olověných sekundárních článků s využití rentgenového záření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 91 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma In-situ analýza složení záporné elektrody olověných sekundárních článků s využití rentgenového difraktometru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

V Brně dne .....

.....

Bc. Milan Macháč

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji vedoucímu diplomové práce, kterým je Ing. Ladislav Chladil, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí nezbytného vybavení a materiálu k experimentální části a v neposlední řadě taky své přítelkyni Zuzaně a celé své rodině za morální podporu.

V Brně dne .....

.....

Bc. Milan Macháč

# OBSAH

<b>ÚVOD</b>	<b>8</b>
<b>1 OLOVĚNÉ SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY</b>	<b>9</b>
1.1 Princip činnosti olověných akumulátorů.....	9
1.1.1 Nabíjení a vybití.....	9
<b>2 KONSTRUKCE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ</b>	<b>14</b>
2.1 Kladná elektroda .....	14
2.2 Záporná elektroda.....	15
2.3 Elektrolyt.....	15
2.4 Separátory.....	16
<b>3 DEGRADAČNÍ JEVY V AKUMULÁTORU A JEJICH NÁSLEDKY</b>	<b>18</b>
3.1 Koroze kladné mřížky elektrody .....	18
3.2 Degradace aktivní hmoty z kladné elektrody.....	21
3.3 Zkraty .....	23
3.4 Samovybití.....	24
3.5 Vliv vysokých a nízkých teplot.....	26
3.6 Sulfatace .....	27
3.6.1 Pourbaixův diagram.....	30
<b>4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE PRO DIAGNOSTIKU OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ</b>	<b>32</b>
4.1 Princip vzniku rentgenového záření.....	32
4.2 Rentgenová difrakce XRD .....	33
4.3 Rastrovací elektronový mikroskop.....	35
<b>5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>37</b>
5.1 Příprava olověných elektrod.....	37
5.2 Příprava elektrolytu .....	38
5.3 Elektrochemická In-situ cela ECC-Opto-Std EL CELL .....	39
5.3.1 Skládání In-situ cely .....	41
5.3.2 Píst v elektrochemické in-situ cele .....	42
5.4 Výroba redukce pro připojení In-situ cely k potenciostatu .....	42
5.5 Příprava pracoviště pro měření anodické oxidace záporné elektrody v elektrochemické In-situ cele.....	45
5.6 Vyhodnocení naměřených výsledků v in-situ cele.....	46
5.6.1 Vyhodnocení měření čistého olova .....	47
5.6.2 Měření článku na potenciálu OCV – Open Circuit Voltage.....	48
5.6.3 Přechod do nabitého stavu.....	54
5.6.4 Přechod do vybitého stavu.....	56
5.6.5 Měření cyklování elektrod pomocí CV – Cyclic Voltametry .....	57
5.7 Diagnostika růstu PbSO <sub>4</sub> krystalů s využitím SEM mikroskopu.....	62
5.8 Odstranění přednostní orientace vlivem žíhání olova .....	64

5.8.1	Příprava elektrod a pracoviště .....	64
5.8.2	Vyhodnocení výsledků měření reprodukovatelnosti .....	65
5.8.3	Vyhodnocení naměřených výsledků při žíhání olověných elektrod... ..	67
5.9	Analýza velikosti částic s využitím LTO Sigma .....	74
5.9.1	FP (Fundamental parameters) metoda.....	74
5.9.2	Williams – Hallova a Halder – Wagnerova metoda.....	75
5.9.3	Metoda s šířkovým externím standardem (external standard) .....	76
5.9.4	Vyhodnocení analýzy velikosti částic .....	77
<b>ZÁVĚR</b>		<b>81</b>
<b>LITERATURA</b>		<b>83</b>
<b>SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ</b>		<b>86</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b>		<b>87</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b>		<b>91</b>

# ÚVOD

Základy elektrochemických článků sahají do dob 17. a 18. století. Velký přínos v této době představovali Alessandro Volta a Luigi Galvani, kteří zjistili, že určité kapaliny jsou vodivé vzhledem k reakcím mezi kovy a mohou tak vytvářet elektrickou energii. S jejími jmény souvisejí i pojmy „galvanický článek“ a „Volt“. Veškeré pokusy a směry vývoje vedly vždy k primárním článkům, tedy k nedobíječím akumulátorům. V roce 1859, francouzský fyzik Gaston Planté doslova způsobil revoluci vlastnoručně sestaveným akumulátorem. Jeho první model byl ze dvou spirálových válců z čistého olova, oddělené pryžovým plátnem válcovaného za tepla. Tuto soustavu následně ponořil do skleněné nádoby s desetiprocentním roztokem kyseliny sírové a vytvořil tak první sekundární článek.

V dnešní době se tento typ článků hojně využívá v různých aplikacích a setkáváme se s nimi v běžném každodenním použití. Hlavními aplikacemi jsou startovací baterie pro automobily se spalovacím motorem pro rychlý proudový impuls a trakční baterie pro provoz různé manipulační techniky, například elektrických vozidel. S dalšími aplikacemi se můžeme setkat například v telekomunikacích, kde slouží jako záložní systémy napájení. Tyto baterie mají řadu předností oproti jiným elektrochemickým zdrojům. Hlavní předností je jejich nízká cena, spolehlivost, vysoká elektrochemická účinnost, dostupnost, možnost až k tisícům cyklů nabití – vybití a taky vysoké jmenovité napětí 2 V.

Olovené akumulátory však nesou i řadu problémů, které jsou i dnes předmětem výzkumu mnoha vědeckých týmů a jejichž vyřešení by mohlo vést na výrazné zvýšení životnosti a tak i ekonomické využitelnosti těchto elektrochemických systémů. Hlavním nedostatkem je jejich vysoká hmotnost, a proto se využívají především ve stacionárních aplikacích, kde hmotnost není limitujícím faktorem. V sekundárních článcích, jako i v ostatních systémech, dochází i k degradačním mechanismům, které ovlivňují životnost akumulátorů. Dodnes se setkáváme s problémy sulfatace, ke které dochází při dlouhodobém vybíjení akumulátoru. Mezi další problémy patří samovybíjení, předčasné vybíjení, koroze kladné mřížky elektrody, degradace kladné mřížky, ztráta kapacity, nebo taky zkraty mezi elektrodami. Životnost akumulátoru je vždy limitována jedním z těchto výše uvedených degradačních mechanismů. V současné době existuje řada studií zabývajících se těmito problémy. Proto z hlediska životnosti akumulátoru, je nezbytné se věnovat výzkumu ve výše uvedených oblastech.

# 1 OLOVĚNÉ SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY

Olověné akumulátory neboli sekundární galvanické články se od primárních odlišují tím, že elektroaktivní látky se po spotřebování (vybití) článku mohou elektrolyzou (nabitím) regenerovat a článek se může opět použít jako zdroj elektrického proudu. Tento děj se může mnohokrát opakovat a to ve stovkách až tisících cyklů.

Jestliže v těchto člancích se shromažďuje – akumuluje – a uchovává elektrická energie, nazýváme je akumulátory. Proces nabíjení je vlastně nahromadění chemické energie účinkem vnějšího zdroje stejnosměrného napětí a vybíjení je proces přeměny chemické energie na elektrickou [1].

## 1.1 Princip činnosti olověných akumulátorů

Olověný akumulátor tvoří dvě olověné destičky, kde jedna tvoří kladnou elektrodu a druhá zápornou elektrodu. V elektrochemii je nutné si uvědomit, že polarita článku se nemění, pokud změním směr proudu při nabíjení nebo vybíjení, ale dojde k tomu, že na elektrodě, kde probíhala oxidace, bude probíhat redukce a naopak. Jinak řečeno termíny anoda a katoda nejsou spojeny s polaritou článku, ale se směrem procházejícího proudu [1] [2].

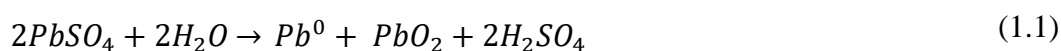
Jestliže ponoříme dvě olovnaté destičky do elektrolytu, který je tvořen 20 až 30% roztokem kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ) a 70 až 80% vody ( $H_2O$ ), v tom okamžiku začnou v roztoku probíhat následující chemické reakce. V prvním kroku, ve vodném roztoku dojde k rozštěpení molekul kyseliny sírové na jednotlivé složky a to na anionty  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  a kationty  $H^+$ . Dále volně ponořené olověné elektrody získávají identický záporný náboj a to vlivem uvolnění dvojmocných kationtů olova  $Pb^{2+}$ , které přecházejí do roztoku. Po těchto dvou samočinných reakcích dojde v blízkosti elektrod ke sloučení kationtů olova  $Pb^{2+}$  s anionty  $SO_4^{2-}$  a vlivem nábojové neutrality vzniká na obou elektrodách vrstva  $PbSO_4$ . Nutno připomenout, že k těmto reakcím dochází při vložení elektrod do elektrolytu, tedy elektrické napětí mezi elektrodami je nulové a doposud byl získán nenabitý akumulátor [2].

### 1.1.1 Nabíjení a vybíjení

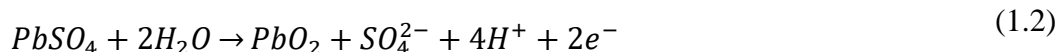
V této části se budeme zabývat nabíjením a vybíjením akumulátoru. V první fázi si vysvětlíme nabíjení, jednotlivé rovnice a popis celého procesu. Nabíjení spočívá v obnovení elektrického náboje, který se zredukoval při vybíjení. Aby akumulátor byl nabíjen je zřejmé, že je potřeba přivést na jeho elektrody napětí ze zdroje. Existují různé

nabíjecí režimy, pomocí kterých dokážeme akumulátor dostat do nabitého stavu. Režimy se odlišují podle složitosti nabíjecího zařízení a taky podle rychlosti, jakou chceme akumulátor nabíjet. V dnešní době se používají nejběžnější režimy, jako jsou nabíjení konstantním proudem, nabíjení konstantním napětím a dodnes neustále vyvíjeným pulzním nabíjením, kterým se snažíme celý proces nabíjení urychlit, při zachování dlouhé životnosti článku.

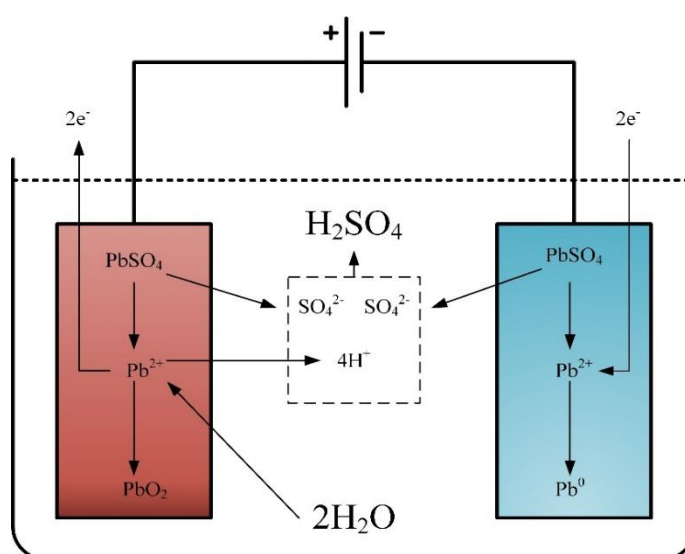
Při nabíjení dochází k řadě chemických reakcí na obou elektrodách, které jsou popsány v následujících rovnicích a na obrázku Obr. 1.1. Celkovou nabíjecí reakci v článku, lze popsat jako:



Doprovodná reakce probíhající na kladné elektrodě:



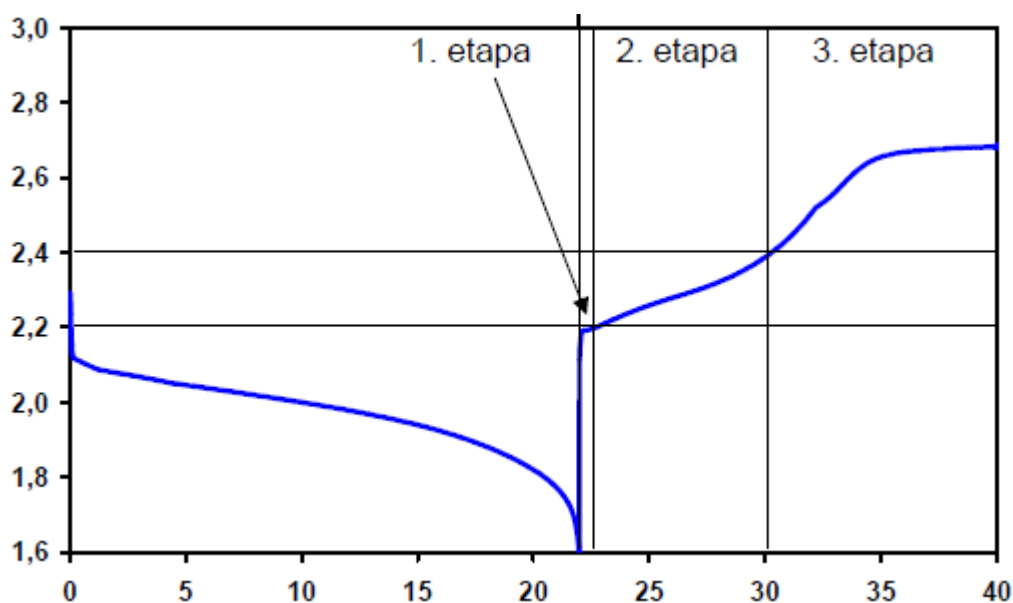
a na záporné elektrodě



Obr. 1.1 Znárodnění jednotlivých reakcí při nabíjení akumulátoru

Jak lze pozorovat v rovnici (1.2), na kladné elektrodě dochází k reakci síranu olovnatého  $PbSO_4$  s vodou  $2H_2O$ . Při této reakci dochází ke vzniku zdroje  $Pb^{2+}$  a uvolnění oxid síranu  $SO_4^{2-}$ . Kationty olova  $Pb^{2+}$  se shlukují s atomy kyslíku a vytváří tak oxid olovičitý  $PbO_2$  – charakteristické červenohnědým zbarvením. Tím, že došlo k odvázní atomů kyslíku, vznikly volné kationty vodíku, které reagují na povrchu záporné elektrody s oxidy síranu a dochází k zahušťování elektrolytu. Vlivem chemických reakcí vzniklých v blízkosti kladné elektrody dochází k přeměně chemické energie na elektrickou a jsou z kladné elektrody (připojena na kladný pól) elektrony odváděny [3] [4].

Během nabíjení dochází na záporné elektrodě k doprovodné reakci a dochází opět k rozkladu  $PbSO_4$  a vzniká tak zdroj  $Pb^{2+}$  a oxid síranu  $SO_4^{2-}$ , jak lze pozorovat z rovnice (1.3). Aby docházelo k požadovanému efektu nabíjení, je nutné, aby záporná elektroda byla připojena na záporný pól a docházelo tak k dodávání elektronů. Jestliže splníme podmínku, dochází k tzv. redukci  $Pb^{2+}$  na  $Pb^0$  – šedé pórovité „čisté“ olovo, viz rovnice (1.4) [3].

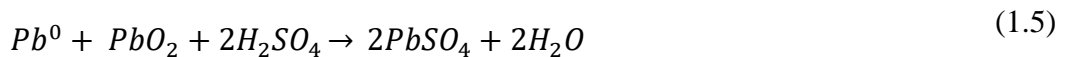


Obr. 1.2 Průběhy nabíjení a vybíjení akumulátoru

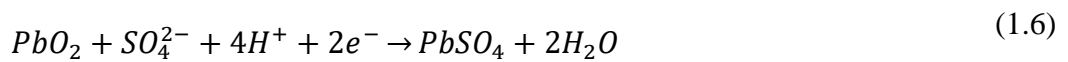
Nabíjení akumulátoru probíhá ve 3 krocích, jak lze sledovat na Obr. 1.2. V první etapě dochází ke strmému nárůstu napětí na hodnotu okolo 1,8 – 2,2 V, vyvolaný tvorbou  $H_2SO_4$  v pórech olovených elektrod a hustota elektrolytu roste na hodnotu 1,0 – 1,12 g/cm<sup>3</sup>. U druhé etapy dochází k pozvolnému nárůstu napětí od 2,2 – 2,4 V a rozkládání  $PbSO_4$ . V této fázi se hustota elektrolytu zvyšuje až k hodnotě 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Ve třetí etapě dochází k rozkladu vody a na elektrodách se začnou vyvíjet plyny (kladná

elektroda O<sub>2</sub>, záporná elektroda H<sub>2</sub>). Jakmile se dokončí přeměna síranu, napětí na článku vzroste na 2,7 – 2,8 V a dochází k elektrolyze vody. Tento jev je nepříznivý, protože dochází ke vzrůstu tlaku v uzavřených systémech, což může způsobit únik plynů z obalu akumulátoru a dojít k zahuštění elektrolytu. Abychom tento jev omezili, je vhodné použít napěťové omezení o velikosti blízké vzniku plynování, tedy okolo 2,45 V [3].

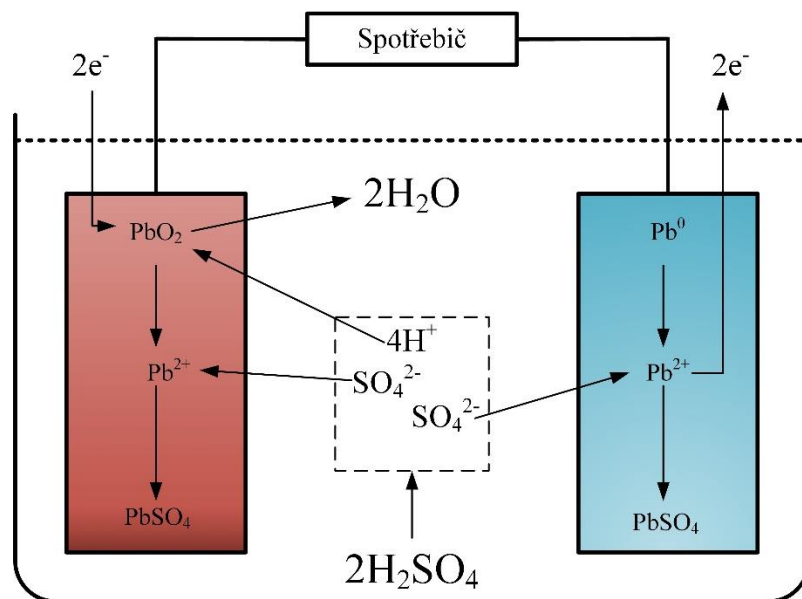
V případě, kdy je akumulátor plně nabitý, můžeme ho připojit ke spotřebiči Obr. 1.3. Baterií začíná protékat proud a začne se vybíjet. V této fázi dochází na kladné i záporné elektrodě k opačným reakcím, než při nabíjení. Celková reakce je tedy:



Doprovodná reakce probíhající na kladné elektrodě:



a na záporné elektrodě [5]



Obr. 1.3 Znárodnění jednotlivých reakcí při nabíjení akumulátoru

Při vybíjení reagují atomy roztoku kyseliny sírové  $2H_2SO_4$  s kladnou i zápornou elektrodou. Jelikož v tomto případě elektrony přechází vnějším obvodem ze záporné elektrody na kladnou, dochází k oxidaci a vzniku zdroje  $Pb^{2+}$ , který reaguje se síranem  $SO_4^{2-}$  a následně spolu vytvářejí  $PbSO_4$ . Na kladné elektrodě dochází k redukci olova  $Pb^{2+}$  a k reakci atomů kyslíku z kladné elektrody s kationty vodíku na záporné elektrodě. Jedná se o tzv. kyslíkový cyklus – nedochází k úniku plynu z akumulátoru, ale kyslík reaguje na záporné elektrodě s vodíkem (pouze u VRLA akumulátorů s gelovým elektrolytem a se separátorem ze skelných vláken). Zredukované olovo  $Pb^{2+}$  reaguje stejným způsobem jako na záporné elektrodě se síranem  $SO_4^{2-}$  a vytvářejí také  $PbSO_4$ . Z těchto reakcí plyne, že elektrolyt se lokálně ředí a síran olovnatý zaplnil póry na povrchu obou elektrod.

## 2 KONSTRUKCE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

Tato část diplomové práce, bude věnována konstrukci olověných akumulátorů. Cílem kapitoly je popis jednotlivých částí, které tvoří článek olověného akumulátoru. Hlavními kapitolami, kterými se budeme zabírat, je kladná elektroda, záporná elektroda, elektrolyty a separátory.

Mimo uvedené funkční části akumulátoru je nedílnou součástí také obal, který tvoří ochranou konstrukci a zároveň nádobu na elektrolyt. Tento obal je vyroben z tvrdé pryže, polypropylenu nebo jiných plastických materiálů, odolného vůči agresivní kyselině sírové. Na horní části obalu se nachází víko obalu, které je zataveno nebo pevně přilepeno. Občas se můžeme setkat s akumulátory, kdy víko je zalito asfaltem – především u obalů z pryžových materiálů. Na víku jsou předvrtané otvory pro připojení kladného a záporného pólu akumulátoru. Uvnitř obalu se nachází jednotlivé články akumulátoru, které jsou tvořeny paralelním zapojením kladné a záporné elektrody oddělené separátory. Jednotlivé elektrody jsou propojeny můstky a následně vyvedeny do otvoru víka akumulátoru, na jeden společný válcovitý konektor [6].

### 2.1 Kladná elektroda

Základem kladné elektrody je mřížka, která vytváří nosné jádro. Mřížka je složena z rovnoběžných, na sebe navazujících žeber umístěných kolmo nebo pod určitým úhlem (typicky úhel 45°). Úkolem nosné mřížky je zajistit vodivé spojení kolektoru s nanášenou vrstvou funkční pasty a snížit pnutí v akumulátoru. Charakteristickým ukazatelem kladné elektrody je její červenohnědé zbarvení [7].

Obsahem klasických kladných elektrod je slitina olova s nízkým obsahem antimonu, obvykle okolo 5 – 7 %. Nízké procento antimonu zlepšuje mechanické vlastnosti (příznivě ovlivňuje adhezi oxidu olovičitého k mřížce, zlepšuje elektrický kontakt a zmenšuje kontaktní odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou). S postupně rostoucími požadavky na kvalitu rozlévané směsi, se obsah antimonu snížil až na 1,8 – 2,4 %. Mechanické vlastnosti se příliš nelišily, ale zvýšila se životnost elektrody. Nevýhodou změny poměru této směsi má za následek vyšší citlivost na hluboké vybíjení a přebíjení akumulátoru. Další prvky, které se používají při výrobě elektrod, jsou vápník a selen. Dotování vápníkem se mimo jiné příznivě projevilo na odparu vody, který je nyní minimální (snížení až na pětinu oproti klasické baterii bez přísad). Tím bylo dosaženo, že hladina elektrolytu, se udržuje na bezpečné úrovni po dlouhou dobu životnosti

akumulátoru. Vápník zlepšuje i vlastnosti samovybití a to až o třetinu oproti klasickým bateriím. Přídavek selenu vylepšuje vlastnosti mřížek a může snižovat jejich náchylnost ke korozi, odlučování aktivní hmoty a následnou destrukci akumulátoru [4] [6].

Kladné elektrody můžeme rozdělit na dva základní typy a to: trubkové a ploché, kdy ploché dále rozdělujeme na velkoplošné Plantého kolektory a na mřížkové. Velkopovrchové mají tloušťku okolo 7 – 12 mm, kde aktivní hmota tvoří 25 % hmotnosti elektrod a zbylých 75 % tvoří olověná konstrukce. Mřížkové elektrody mají různé tloušťky, kdy nejtýpčtější jsou 2,5 mm tlusté olověné mřížky, které se používají u startovacích baterií v automobilech. Aktivní materiál je oxid olovnatý ve formě pasty, která se nanáší na mřížku. Dalším přídavkem v pastě je sloučenina kyseliny sírové  $H_2SO_4$ , vody a další přísady [5].

U kladných elektrod se setkáváme s různými problémy a degračními mechanismy. Vlivem opakovaného nabíjení a vybití dochází k mechanickému pnutí. Následkem tohoto jevu může docházet k rozpadu aktivní hmoty nebo k trvalému zaplnění pórů elektrody a snížení její kapacity. Tyto degrační mechanismy jsou blíže popsány v kapitole 3.

## 2.2 Záporná elektroda

Záporná elektroda je sestavena podobně jako kladná elektroda, jejím nosníkem je olověná mřížka, na kterou je naválcována slitina olova. Charakteristickým ukazatelem je tmavě šedé zabarvení elektrody. Životnost záporné elektrody je mnohem vyšší, než u kladné elektrody, protože k degradaci na kladné elektrodě dochází rychleji než na záporné elektrodě (u záporné elektrody nedochází k oxidaci a nevznikají tak koroze na elektrodě – možnost rozpadu elektrody). Nicméně, zde jsou však také limitující procesy a to pokles pórovitosti v důsledku vybití [4] [6].

## 2.3 Elektrolyt

Elektrolyt je pevná nebo kapalná látka, obsahující pohyblivé ionty a umožňuje dané fázi iontovou vodivost. V hermetických akumulátorech je tekutý elektrolyt nasáknut do pórů elektrod a do separátoru [2]. U olověných akumulátorů se používá elektrolyt na bázi kyseliny sírové spolu s destilovanou vodou. Je nutné podotknout, že není možné dolévat akumulátor jinou než destilovanou vodou, protože kohoutková voda obsahuje řadu dalších prvků z procesu úpravy vod a zbytků solí, které mohou celkovou životnost baterie. U plně nabitého akumulátoru je v elektrolytu obsaženo okolo 60 - 70 % kyseliny

sírové  $H_2SO_4$  a 30 – 40 % destilované vody. Hustota elektrolytu při plném nabití činí okolo 1,24 kg/l při teplotě 20 °C [6]. Při razantně menší koncentraci destilované vody oproti kyselině sírové dochází ke zlepšení měrných parametrů akumulátoru. Nevýhodou je pasivita elektrod, samovybití a náchylnost ke vzniku sulfatace, což markantně ovlivňuje životnost akumulátoru v cyklech. Výhodou je používání akumulátoru v extrémně nízkých teplotních podmínkách okolo -40 °C, kdy nedochází při plném nabití k zamrznutí elektrolytu. Při vybitém akumulátoru (hustota 1,1 g/cm<sup>3</sup>) roste vlivem chemických reakcí koncentrace  $H_2O$  a elektrolyt může zamrznout při teplotě okolo -7 °C. Hluboce vybitý akumulátor mrzne při teplotách těsně pod 0 °C [3] [6].

## 2.4 Separátory

Porézní separátory jsou tenkými přepážkami mezi kladnou a zápornou elektrodou. Úkolem těchto separátorů je snaha zajistit plynulý elektrochemický proces a zabránit (minimalizovat) vzniku zkratů mezi elektrodami. Dalším důležitým úkolem separátorů je snižovat odpor mezi elektrodami, což je myšleno tak, že články mohou být blízko sebe odděleny tenkou vrstvou separačního materiálu (okolo 1 mm) a vytvářet akumulátory kompaktnějšími. Nezbytná kritéria a hlavní funkce těchto separátorů je zahrnuta v následujících bodech:

1. Oddělit kladnou a zápornou elektrodu, a to jak mechanicky tak elektricky
2. Umožnit volný průchod iontů  $SO_4^{2-}$
3. Zabraňovat průchodu jemných částic olova mezi kladnou a zápornou elektrodou
4. Musí odolávat agresivní kyselině sírové (i při zvýšených teplotách), oxidačnímu působení a nesmí obsahovat rozpustné škodlivé látky, které by mohly ovlivnit reakce v akumulátoru [8]
5. Vytváří rezervoár elektrolytu, což znamená, že elektrolyt je nasáknut do separátoru a tvoří tak jistou rezervu.

Nejběžnější materiály porézních separátorů využívané především pro automobilový průmysl lze pozorovat v tabulce Tab. 2.1.

Tab. 2.1 Přehled vybraných druhů separátorů, jejich výroba a vlastnosti [8]:

<i>Typ separátoru</i>	<i>Výrobní proces</i>	<i>Vlastnosti</i>
Celulózové separátory	Papírový typ výrobku, vyrábí se z celulózových vláken potažené fenolovou pryskyřicí	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Převážně velká pórovitost (20 – 30 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>2. Velký elektrický odpor</li> <li>3. Lehká kyselina</li> </ol>
PVC separátory	Vyroben ze směsi PVC a jemného prášku oxidu křemičitého, dále se směs váluje v peci	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Středně velké póry (0,03 – 5 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>2. Velký elektrický odpor</li> <li>3. Snadno se rozkládá vlivem oxidace kladné elektrody</li> </ol>
Syntetické se skelnými vlákny	Základ tvoří skelná vlákna	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dostatečné nebrání expanzi kladné a záporné aktivní hmoty</li> <li>2. Deformace struktury</li> <li>3. Malá pružnost</li> <li>4. Velká pórovitost <math>\rightarrow</math> nízký odpor</li> </ol>

Většina separátorů se skládá z organických materiálů a jsou vystavovány agresivní kyselině sírové a taky degradační anodické oxidaci. Výběr vhodného separátoru je nutné provádět s ohledem na provozní podmínky akumulátoru, jako je teplota (rozhoduje použitý materiál separátoru a jeho tloušťka), z čehož plyne zjištění, že použitý typ separátoru v automobilových bateriích je závislý na klimatických podmínkách v různých zemích [8].

## 3 DEGRADAČNÍ JEVY V AKUMULÁTORU A JEJICH NÁSLEDKY

V této kapitole je stručně představen přehled degradačních mechanismů, které vedou ke ztrátě cyklovatelnosti a tedy k omezení životnosti olověných akumulátorů. Tyto chemické a morfologické změny mají za následek snížení kapacity baterie, eventuálně výkonu baterie a to až na hranici životnosti. V současné době existuje řada studií zabývajících se zkoumáním degradačních vlivů olověných akumulátorů se snahou tyto problémy eliminovat. Mezi tyto problémy můžeme zařadit zejména tzv. sulfataci, ke které dochází při dlouhodobém stání akumulátoru. Dalšími mechanismy ovlivňující degradační jevy jsou samovybití, předčasné vybití, koroze kladné mřížky elektrody, degradace kladné mřížky, ztráta kapacity, nebo také vznik zkratů mezi elektrodami.

### 3.1 Koroze kladné mřížky elektrody

Kladné a záporné mřížky (kolektory) představují v akumulátoru nízko odporový kanál pro průchod elektronů z / do aktivního materiálu elektrod, během nabíjení a vybití akumulátoru. Koroze nastává, když destilovaná voda z elektrolytu oxiduje na elektrodě a dochází tak k anodické oxidaci a vzniku  $PbO_2$ . Kladná elektroda byla identifikovaná jako zvláště náchylná na korozi [8] [9] [10].

Na první pohled by se dalo usoudit, že tento typ reakce vyskytující se na kladné elektrodě nemusí být špatná myšlenka, protože si můžeme myslet, že zvyšuje kapacitu přidáním více vrstev na elektrodě. Nicméně nahrazení vysoce vodivé mřížky z olova, způsobí zvyšování vnitřního odporu a snižování kapacity akumulátoru, podle rozsahu oxidace. Kromě toho tato vrstva  $PbO_2$  zabírá podstatně větší objem než olověná slitina mřížky a dochází tak k mechanickému namáhání, které může vést až k rozpadu / rozkladu mřížky [8]. Během cyklování dochází k periodickému odhalování jednotlivých částí povrchu kovových mřížek a dochází tak k další korozi díky elektrochemickým reakcím olova s  $PbO_2$ . Pokud bude akumulátor přebíjen, dojde na povrchu k uvolnění kyslíku. Tím dochází ke korozi mřížky, aniž by byla v kontaktu s elektrolytem, neboť ionty kyslíku jsou přenášeny skrze aktivní vrstvu  $PbO_2$ . Korozní vrstva, která vzniká, obsahuje různé oxidy olova a  $PbSO_4$  [10]. Při vyšších teplotách dochází k rychlejšímu průchodu vody přes aktivní vrstvu  $PbO_2$ , což vede ke zrychlení korozního efektu. Dalším aspektem zvyšující pravděpodobnost koroze elektrody je vysoké nabíjecí napětí a nabíjecí proud [8].



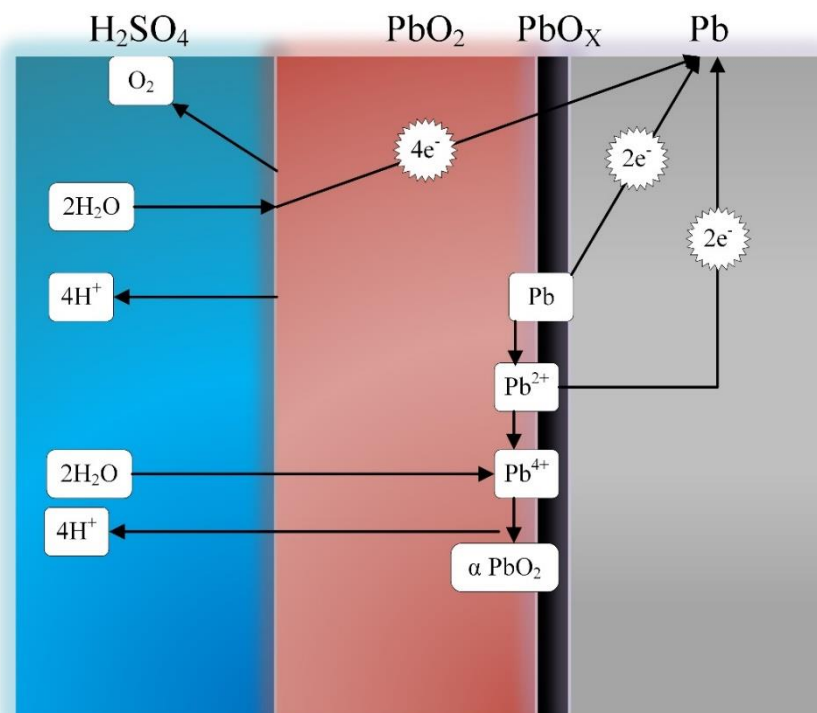
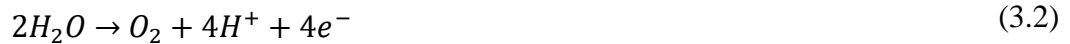
Obr. 3.1 Vliv koroze na kladnou elektrodu. Převzato z [11]

Jestliže dojde ke korozi kladných mřížek, zmenšuje se průřez jejich žebek, zvýší se jejich vnitřní odpor a dochází k odpadávání jejich aktivní hmoty, jak lze pozorovat na Obr. 3.1. Následkem je rozpad elektrody a tím v konečném důsledku vyřazení akumulátoru z provozu. Díky změně objemu elektrod dochází k velkému pnutí a deformacím. U olověných mřížek akumulátorů probíhá mezikrystalická koroze, ke které dochází přednostně mezi krystaly podél jejich rozhraní do hloubky materiálu a bez hmotnostního úbytku. Struktury zde rozdělujeme na hrubozrnnou a jemnozrnnou. Hrubozrnná struktura je mnohem citlivější na korozi než jemnozrnná. Důležitým parametrem je složení slitiny. Při výrobě elektrod se používají různé materiály, kdy jedním z používaných je slitina olovo – antimon. Tato slitina koroduje více než čisté olovo, ale rovnoměrněji po celém povrchu. Aby bylo zamezeno tomuto jevu, při výrobě jsou přidávány další materiály jako stříbro, arsen, vápník (desetiny procent) a vzniká jemnozrnná struktura, která je méně náchylná na korozi. Při výrobě hraje roli technologický proces odlévání mřížek, zejména závisí na teplotním profilu při chlazení olova nebo jeho slitin, které ovlivňují krystalický charakter struktury slitiny. Vznik koroze lze utlumit též přísadkami, které se rozpustí v elektrolytu. Jedním z materiálů je síran kobaltnatý. Předpokládá se, že ionty, které jsou „přenašeči“ elektronů snižují přepětí kyslíku, tj. zabraňují tak příliš velkému posunu elektrodového potenciálu na kladnou stranu. Předpokládá se také, že tyto ionty adsorbované na povrchu oxidu olovičitého zabraňují průniku kyslíku do jeho vrstvy a tak inhibují korozi při přebíjení akumulátoru [10].

Příčiny koroze vlivem nabíjení (přebíjení), lze popsat následující rovnicí a na Obr. 3.2:



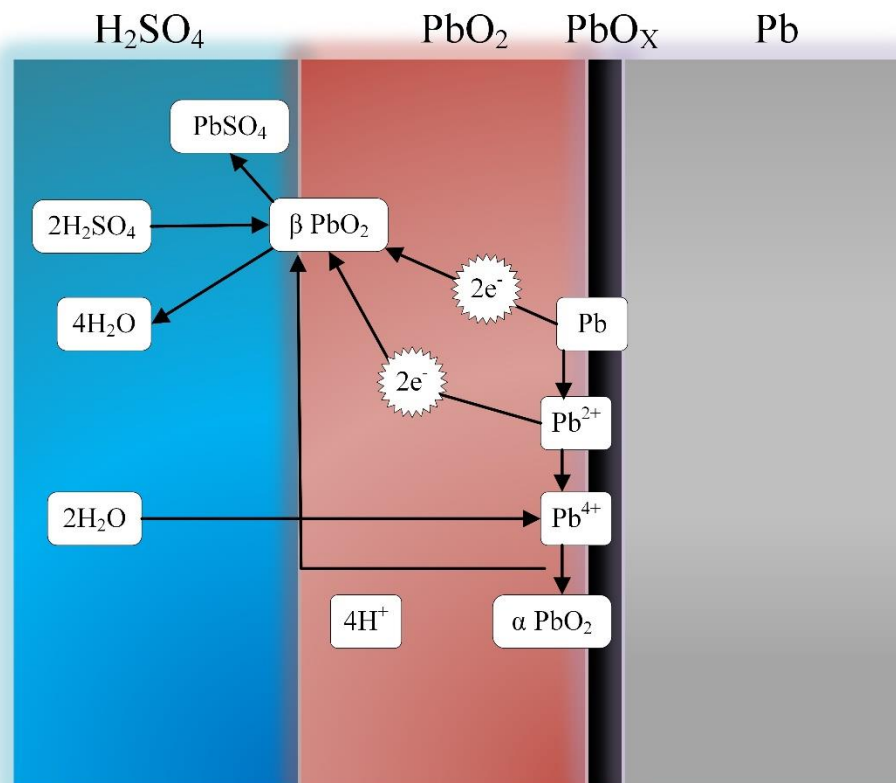
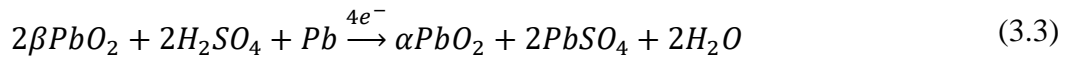
Vývoj reakce kyslíku:



Obr. 3.2 Mechanismus vzniku koroze na kladných elektrodách během přebíjení

V plně nabitém stavu kladné elektrody, hustá vrstva  $PbO_2$  chrání mřížku před rychlými anodickými reakcemi, jak lze sledovat na Obr. 3.2. Na rozhraní mezi olověnou mřížkou a korozní vrstvou  $PbO_2$  je velmi tenká mezivrstva  $PbO_x$ , kde „x“ má koeficient 1 – 1,5. Tato mezivrstva klade zanedbatelný odpor a má velice malou šířku (pár „molekulárních vrstev“). Pokud jde o přechody iontů, je nepravděpodobné, že by se kladné ionty  $Pb^{4+}$  vytvořené na rozhraní  $Pb/PbO_2$  mohly pohybovat po korozní vrstvě směrem k rozhraní  $PbO_2 / H_2SO_4$  a vysrážely se zde do formy  $PbO_2$ . Struktura  $\alpha PbO_2$  ( $\alpha$  – modifikace) se zdá, že obsahuje volné kationty, ale reálně se jedná o nepohyblivé částice až do teploty 200 °C. [12]

Vznik koroze při zapojení akumulátoru naprázdno a jeho celková reakce:



Obr. 3.3 Mechanismus koroze na kladné elektrodě - zapojení naprázdno

Na Obr. 3.3 lze pozorovat ilustraci za podmínek, že baterie je bez připojení zátěže. Anodická oxidace olova na rozhraní  $Pb/PbO_2$  je nyní akcelerována souběžně katodovou redukcí  $PbO_2$  na rozhraní  $PbO_2/H_2SO_4$ . Je nutné se zmínit, že vývin kyslíku probíhá i u akumulátorů v zapojení naprázdno, což vede k jeho samovybíjení. Tvorba síranu olovnatého na korozní vrstvě způsobuje tvorbu prasklin a štěrbin, což může vést k degradaci této vrstvy [12].

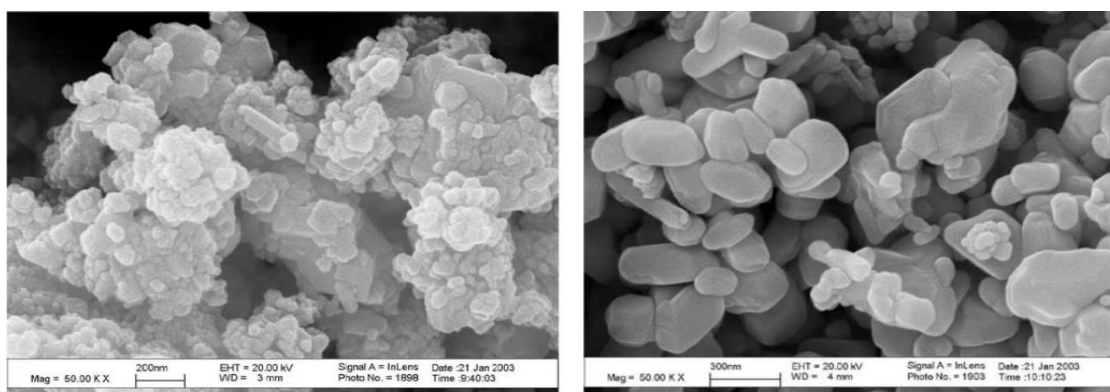
### 3.2 Degradace aktivní hmoty z kladné elektrody

K degradaci aktivní hmoty dochází, když částice  $PbO_2$  ztratí vzájemný kontakt s mřížkou kladné elektrody nebo ztratí kontakt s ionty elektrolytu (uzavření pórů na elektrodě). Případně, k úplné ztrátě kontaktu mezi mřížkou a částicemi, může dojít vlivem

velkého počtu cyklování. Tento proces je znám taky jako „změkčení“ nebo „ubývání“ aktivního materiálu kladné hmoty [8].

Odpadávání aktivní hmoty z kladné elektrody můžeme především pozorovat při procesu nabíjení. Odpadávání aktivní hmoty viz Obr. 3.5, je jeden z důležitých faktorů ovlivňující životnost baterie v cyklech. Důležitými faktory, na kterých do značné míry závisí odpadávání hmoty, je vznik vrstvy síranu olovnatého  $PbSO_4$  při vybíjení akumulátoru, nízká teplota při vysokých proudových hustotách a vysoká koncentrace kyseliny sírové. Pokud budeme vybíjet při nízkých teplotách a velké proudové hustotě vzniká ze síranu olovnatého pevná jemnozrnná vrstva. Při nabíjení takto vzniklé vrstvy dochází k vysokému nárůstu proudové hustoty v lokálních místech elektrody, které nejsou důkladně pokryty síranem a vytváří se sypký oxid olovičitý  $PbO_2$ , který má zhoršenou přilnavost k podkladu. Vytváří-li se naopak sypká vrstva síranu během vybíjení, je přilnavost  $PbO_2$  výrazně lepší [8] [10].

Při degradacích aktivní hmoty dochází k morfologickým změnám této vrstvy. Počáteční stav elektrody (nová elektroda) obsahuje jak  $\alpha PbO_2$  tak  $\beta PbO_2$  krystaly. Po poruše nebo velkém počtu cyklování dochází k eliminaci  $\alpha PbO_2$  krystalů a zůstávají pouze  $\beta PbO_2$  krystaly. Tento jev lze nejlépe vidět na následujícím obrázku Obr. 3.4.



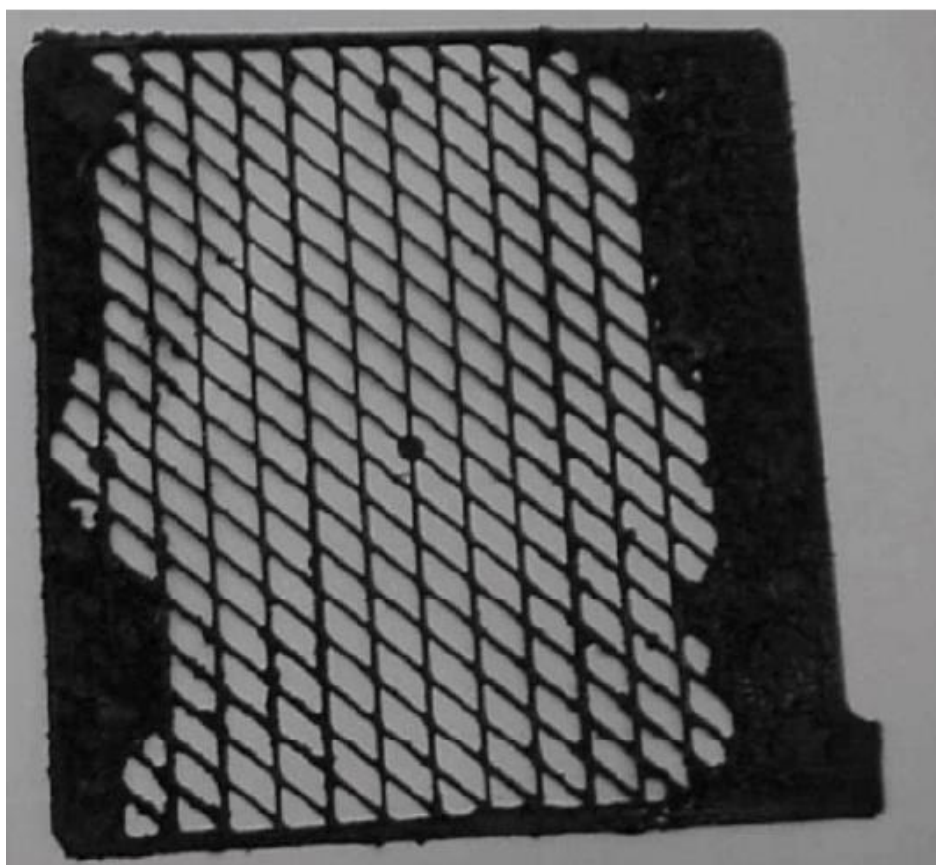
Obr. 3.4 Snímky z elektronového mikroskopu kde: a) nová elektroda obsahující  $\alpha$  a  $\beta PbSO_4$ , b) při poruše - pouze  $\beta PbSO_4$ . Převzato z [8]

Odpadávání může značně urychlit síran barnatý, který se používá jako expandér v záporné elektrodě. Síran barnatý ruší dvojmocné ionty železa nebo organické látky, protože během skladování akumulátoru, ionty síranu barnatého redukují  $PbO_2$  za tvorby pevné vrstvy síranu, který se při následujícím nabití přeměňuje na sypký  $PbO_2$  [13].

Degradace aktivní hmoty je častějším problémem u olovovápníkových mřížek, než u mřížek olovoantimónových. Vrstva antimonu na povrchu elektrody zřejmě příznivě

ovlivní přilnavost  $PbO_2$  k povrchu, zlepšuje elektrický odpor, snižuje přechodový odpor mezi aktivní hmotou a mřížkou [10].

V dnešní době, aby bylo zamezeno odpadávání aktivní hmoty od mřížky elektrody, se začaly používat polytetrafluorethylenové, polyakrylonitrilové, skelné a další typy vláken, které se míchají přímo s nanášenou směsí aktivního materiálu. Dále taky se využívají separátory ze skleněných vláken, přilísované k aktivní hmotě [10] [13] [14].



Obr. 3.5 Odpadávání aktivní hmoty na kladné elektrodě. Převzato z [8]

### 3.3 Zkratky

U olověných akumulátorů může docházet k vytváření olověných můstků mezi jednotlivými elektrodami. Tyto můstky následně mohou mít za následek zkratování elektrod a samovybíjení akumulátoru. Příčina vzniku zkratů bývá s největší pravděpodobností způsobena odpadáváním oxidu olovičitého, pokud se tyto částice dostanou k záporné elektrodě. V dalším případě se může oxid olovičitý nahromadit na dně nádoby, vytvořit tak vysokou vrstvu kalu, která způsobí zkrat mezi elektrodami.

Tento problém je částečně vyřešen konstrukcí obalu akumulátoru, která na dně nádoby má kanály, kde se kal usazuje a zabraňuje tak zkratům tohoto typu [10] [15].

Zkraty se v základní terminologii rozdělují, podle příčin vzniku na vnitřní a vnější.

**Vnitřní zkraty** se projevují především zvýšenou teplotou článku, poklesem hustoty elektrolytu, ztrátou elektrického náboje a napětí. Tento typ zkratu lze odstranit, pokud k tomu nedojde, nastává nevratná sulfatace článku. K vnitřním zkratům akumulátoru nejčastěji dochází u typů se starou konstrukcí a u akumulátorů bez obálkových separátorů. U novějších konstrukcí s obálkovou separací a s trubkovými kladnými elektrodami je toto riziko vnitřního zkratu minimální. Příčiny vnitřních zkratů jsou následující:

- porušení nebo posunutí plošného separátoru,
- vodivé spojení elektrod nadměrným množstvím kalu,
- zapadnutí vodivého předmětu do článku s otevřeným otvorem pro zátku apod.

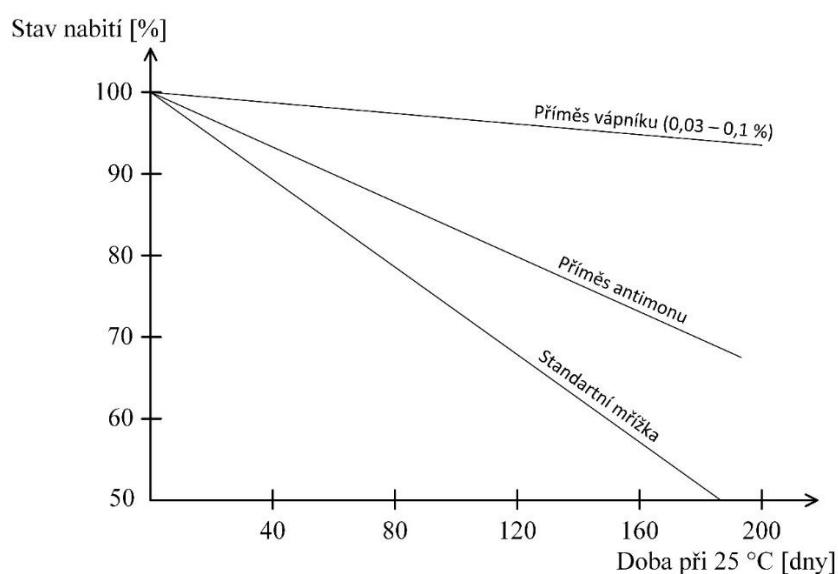
**Vnější zkraty** jsou typy, které nejsou způsobené uvnitř akumulátoru, ale z vnějších příčin. Vznikají náhodným propojením pólových vývodů nebo spojek jednoho či více monobloků (článků) nebo celé baterie. Při této poruše může docházet k vytvoření oblouku a roztavení spojky nebo pólového vývodu. Pokud se jedná o krátký zkrat, nedochází k hlubokému vybití a sulfataci a ani baterii nijak zvlášť nepoškodí. Naopak dlouhodobé zkraty způsobí totální vybití baterie a akumulátor musí být neprodleně nabit na plnou hodnotu, aby nedošlo k „tvrdé“ sulfataci [13].

### 3.4 Samovybíjení

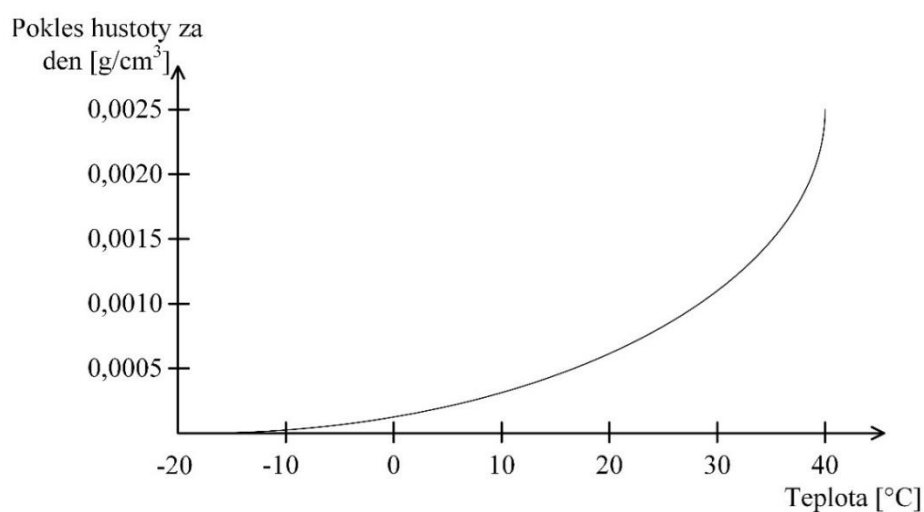
Samovybíjení je vysoce závislé na koncentraci elektrolytu. S rostoucí koncentrací elektrolytu se mechanismus samovybíjení zvyšuje. Dalším významným faktorem je vysoká teplota a vysoký počet cyklování akumulátoru. Je to způsobené rozpouštěním částic antimonu při korozi mřížky kladné elektrody. Částice antimonu se vylučují na aktivní hmotě záporné elektrody, ulehčují tak vývin vodíku a podporují korozi olova na kladné elektrodě. Samovybíjení je během skladování nabitého akumulátoru za příznivých podmínek (10 – 15 °C) téměř zanedbatelné a činí zhruba 2 až 3 % ztráty kapacity za jeden měsíc. Za předpokladu, že je v akumulátoru použita mřížka s vysokým obsahem antimonu, může akumulátor ztrácet kapacitu až 30 % za měsíc. Mimoto na konci nabíjení dochází ke zvýšení vývinu vodíku a kapacita akumulátoru klesá. K zabránění vlivu vysokého samovybíjení se zkoumají možnosti použití nízkoantimonových nebo

bezantimonových slitin pro výrobu mřížek elektrod. Náhradním materiálem, který tento problém značně minimalizuje je slitina obsahující nízké procento (0,03 až 0,1 %) vápníku (viz Obr. 3.6). Tato slitina obsahující vápník má dobré odlévací a mechanické vlastnosti a samovybíjení je nízké. Nevýhodou je vysoký nárok na kvalitu technologického procesu, protože během tavení a odlévání dochází k častému „vyhoření“ vápníku [4].

Organické expandéry v záporné elektrodě zvyšují přepětí vodíku a tím snižují samovybíjení. Dalším účinným řešením je přimíchání speciálního aditiva, např. kyselina hydroxynaftová [8].



Obr. 3.6 Závislost stavu nabití baterie na době skladovatelnosti při 25 °C pro různé příměsi v mřížce elektrody. Převzato z [8]



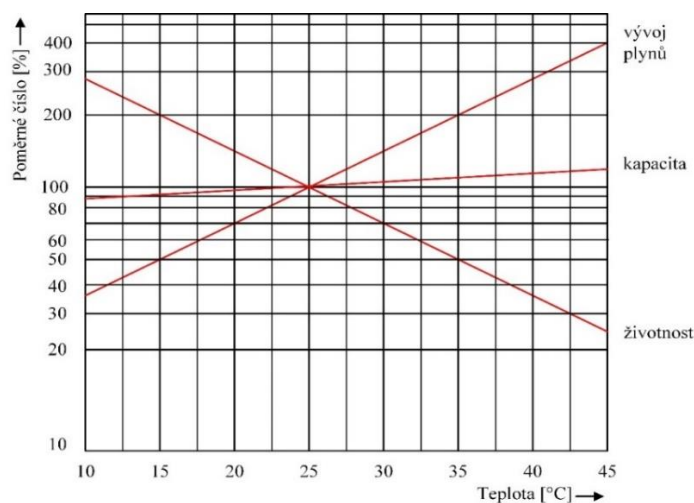
Obr. 3.7 Závislost poklesu hustoty elektrolytu za den na teplotě akumulátoru. Převzato z [8]

### 3.5 Vliv vysokých a nízkých teplot

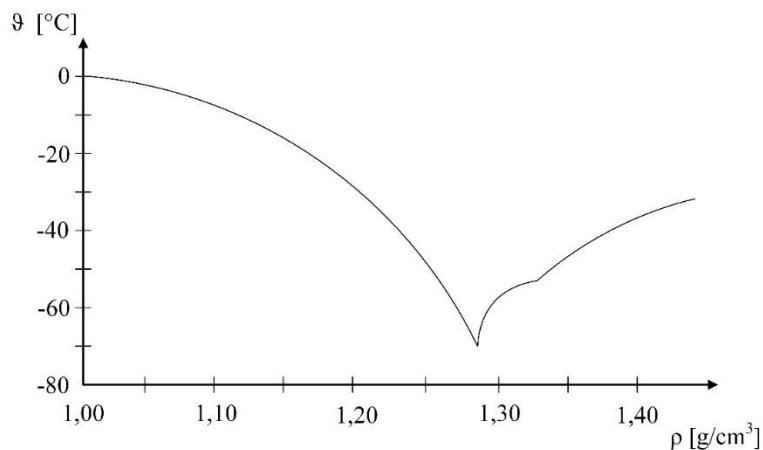
Se změnami teplot v akumulátoru se mění i bod, kdy dochází k plynování. Bod plynování je udáván napětím, při kterém začne akumulátor vytvářet značné množství kyslíku a vodíku při plném nabití (mluvíme o tzv. přepětí). Tento bod klesne na nižší napětí při vyšších teplotách. Hluboce vybitý akumulátor má vyšší vnitřní odpor, tím pádem čerpá větší proud a dochází k zahřívání. Pokud je baterie ve stavu téměř nabitém, nečerpá tak velký proud a zahřívá se velmi málo. V ideálním případě je dobré znát bod plynování (jeho napětí) a omezit nabíjecí napětí těsně pod tento bod [16] [17].

Při vysokých teplotách dochází ke zrychlení všech chemických reakcí, které v akumulátoru probíhají. Povinnost výrobců je uvádět elektrické veličiny pro jmenovité hodnoty teploty např. 20 °C u staničních akumulátorů, 30 °C u trakčních akumulátorů a 27 °C u automobilových startovacích akumulátorů [18]. Při vyšších teplotách dochází k růstu kapacity akumulátoru, ale výrazně se zvyšuje samovybíjení a dochází k úbytku destilované vody z elektrolytu. Současně se mění i životnost akumulátoru [16]. Při zvýšení teploty o 10 °C nad jmenovitou hodnotu se životnost zkracuje až na 50 %, při zvýšení o 20 °C dojde ke snížení životnosti až na 25 % (viz Obr. 3.8) [19].

Naopak při nízkých teplotách, dochází ke zpomalení veškerých chemických reakcí v akumulátoru, což má za následek zmenšení startovacího proudu, snížení kapacity a zvýšení vnitřního odporu. Životnost s klesající teplotou roste, ale nesmí překročit bod tuhnutí elektrolytu. K zamrznutí elektrolytu může dojít, pokud je akumulátor v nízkém stavu nabití a s elektrolytem o nízké hustotě (nízké koncentraci kyseliny sírové viz Obr. 3.9) [18] [17].



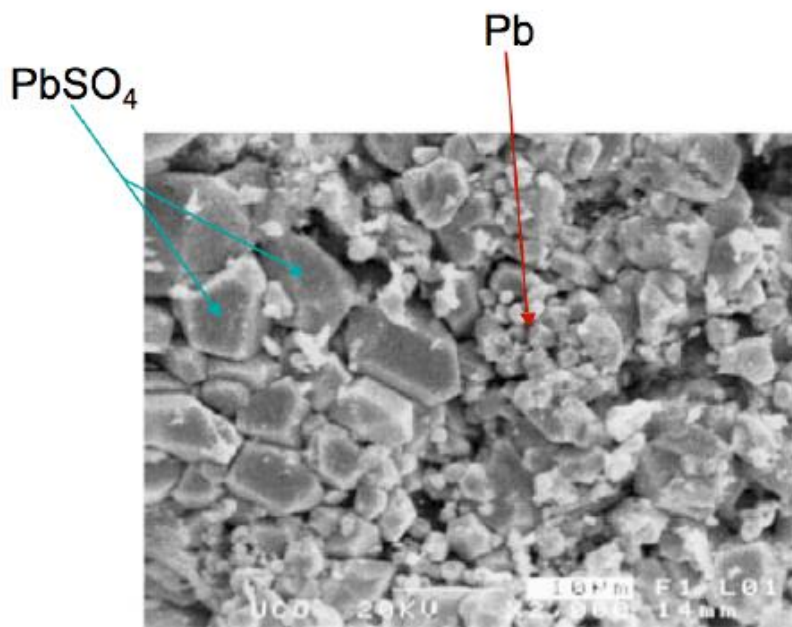
Obr. 3.8 Vliv teploty na kapacitu, životnost a vývoj plynů elektrolyzou vody v elektrolytu akumulátoru. Převzato z [16]



Obr. 3.9 Závislost poklesu hustoty elektrolytu za den na teplotě akumulátoru. Převzato z [8]

### 3.6 Sulfatace

Sulfatace je jeden z nejčastějších problémů, který zapříčiňuje pokles výkonu akumulátoru. Při vybíjení, jak už je známo, dochází ke vzniku síranu olovnatého  $PbSO_4$  na kladné i záporné elektrodě. Tento jev je popisován chemickou reakcí viz rovnice (1.5).

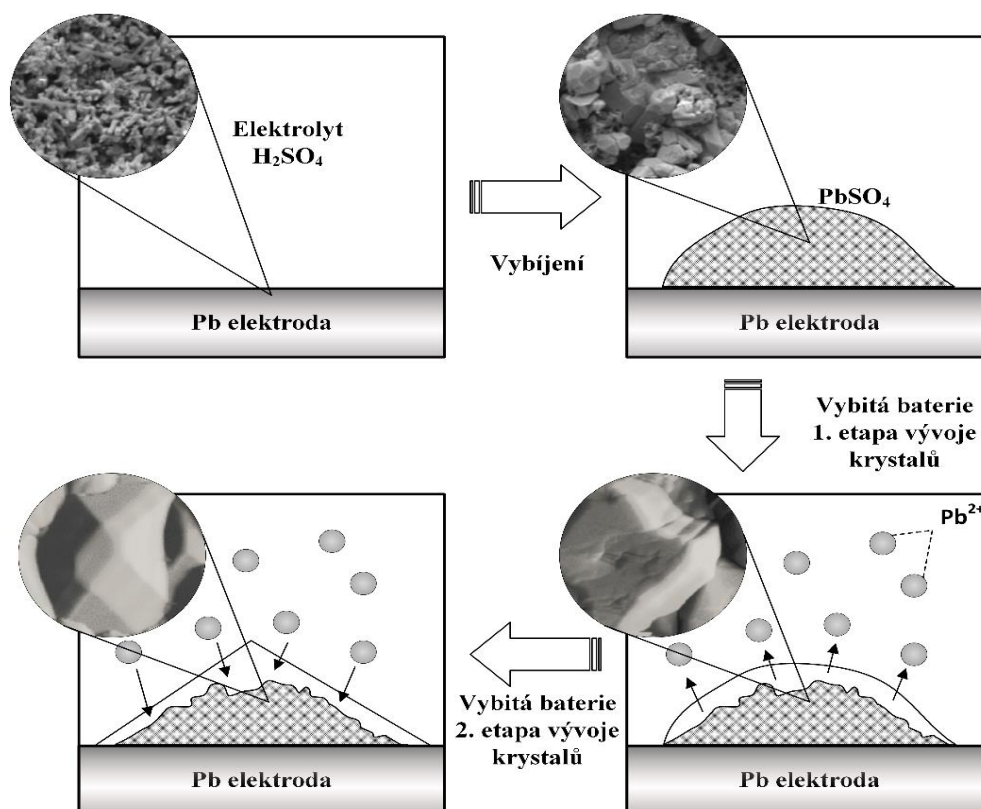


Obr. 3.10 Zaplnění pórů síranem olovnatým na povrchu elektrody. Převzato z [8]

Problém nastane, pokud  $PbSO_4$  krystalizuje do takové podoby, kdy už není elektrochemicky aktivní (velké krystaly síranu olovnatého). Tento proces se tak označuje

jako nevratný a je popisován jako „tvrdá“ sulfatace (viz Obr. 3.10). Při nabíjení nedochází k rozkladu krystalů síranu olovnatého, ale zůstávají na elektrodách. To představuje řadu problémů, z nichž první je skutečnost, že svým povlakem postupně snižují účinnou plochu elektrod a mřížek, které se nemohou účastnit elektrochemických reakcí a dochází tak ke snížení kapacity akumulátoru. Druhá příčina poklesu kapacity je způsobena tím, že krystaly  $PbSO_4$  jsou poněkud větších rozměrů a zaplňují tak póry na obou elektrodách. Vlivem nadměrného zaplnění pórů a spojitosti  $PbSO_4$ , nedochází k uvolnění síranu do elektrolytu, což způsobuje značné problémy.

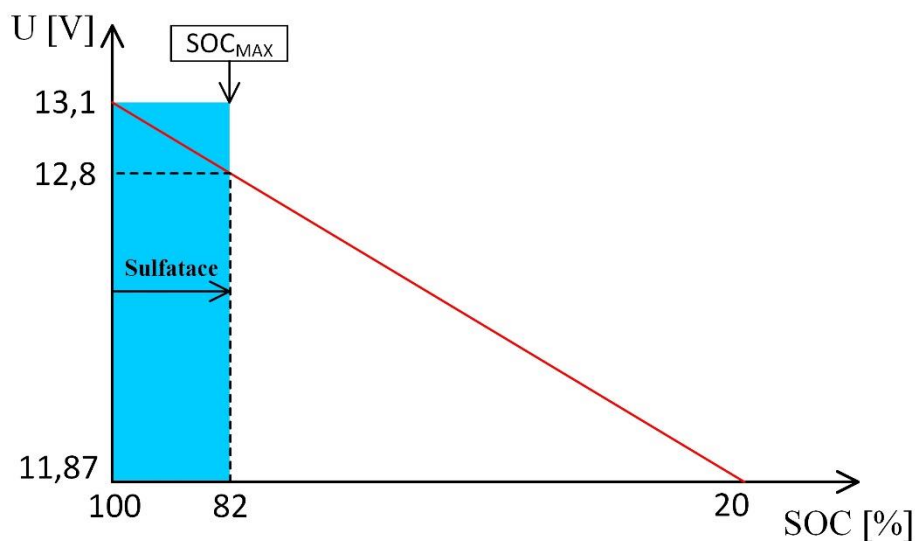
Ve VRLA akumulátorech (z anglického Valve Regulated Lead Acid – bezúdržbové akumulátory) bylo zjištěno, že sulfatace je větším problémem na záporné elektrodě, než na kladné elektrodě. Příčinou vzniku tohoto stárnoucího mechanismu je dlouhodobý provoz při nízkém stavu nabití baterie tzv. SOC (z anglického State of Charge – stav nabití). Větší krystaly síranu olovnatého se mají tendenci vytvářet při nízkých koncentracích kyseliny sírové (nízké SOC), kdy rozpustnost kationtů olova  $Pb^{2+}$  je vyšší. V této fázi jsou krystaly síranu olovnatého schopny měnit tvar a růst (viz Obr. 3.11). Pokud tyto krystaly  $PbSO_4$  zůstanou za těchto podmínek po delší dobu, mohou způsobit rekrystalizaci do formy s nižší aktivitou, což vede k obtížnějšímu rozkladu při dobíjení akumulátoru [8] [20] [21].



Obr. 3.11 Vliv sulfatace na růst krystalů  $PbSO_4$

Bylo prokázáno, že vlivem vysokých vybíjecích proudů dochází k nahromadění většího množství  $PbSO_4$  na povrchu záporné aktivní hmoty a tím k nevratné sulfataci. Dalším vlivem k nevratné sulfataci může být zvýšená teplota a nabíjení nízkým napětím. Výskyt těchto chemických změn se dá zjistit prostřednictvím elektrických měření [20] [21].

Na Obr. 3.12, lze sledovat vliv ztráty destilované vody z elektrolytu. Ztráta vody zvyšuje koncentraci kyseliny sírové v elektrolytu a akumulátor je negativně ovlivněn vznikem sulfatace, což má za následek pokles napětí naprázdno (závislost koncentrace elektrolytu popisují tzv. Pourbaixovy diagramy viz kapitola 3.6.1). Ztráta destilované vody plynováním akumulátoru je v dnešní době v automobilovém průmyslu nepravděpodobná vzhledem k dobíjení relativně nízkým napětím dodávaného z alternátoru ( $14 V_{DC}$  při  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nicméně na základě zvýšených teplot může dojít ke ztrátě destilované vody odpařením nebo difuzí vodní páry skrze stěny akumulátoru. Dalším důvodem proč může dojít k poklesu koncentrace destilované vody je vliv koroze. Ke korozi může docházet vlivem oxidace na kladné elektrodě během nabíjení. Problémy týkající se koroze jsou podrobněji popsány výše v kapitole 3.1. [8] [12]



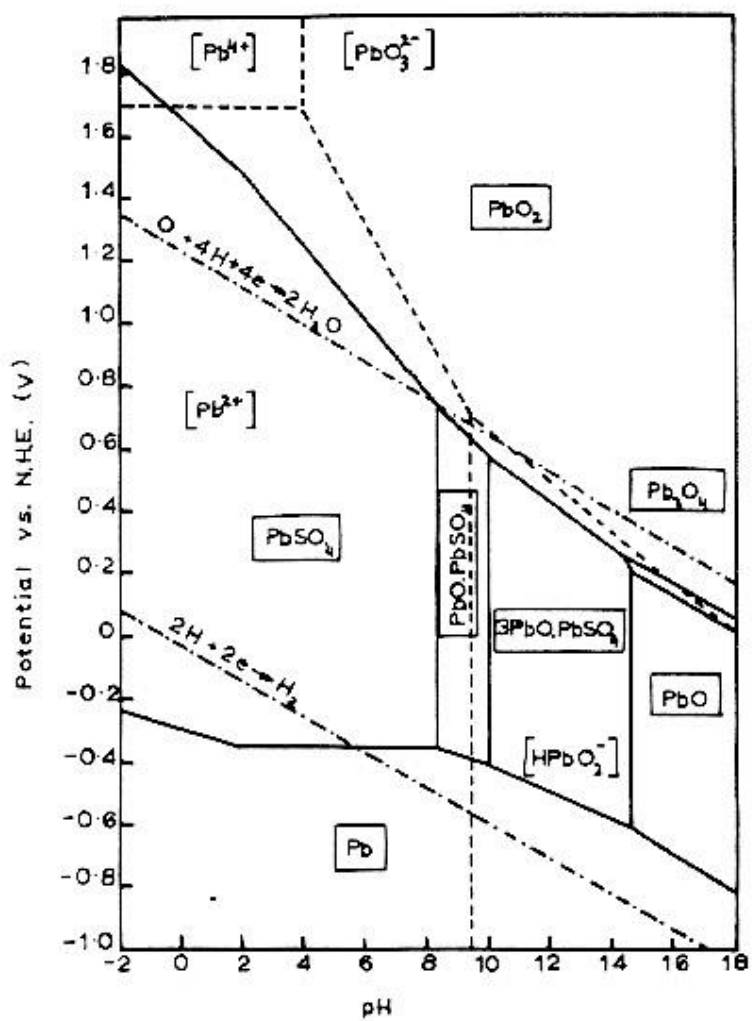
Obr. 3.12 Maximální hodnota napětí nabitého akumulátoru vlivem sulfatace

V dnešní době se stále řeší i problém předčasné ztráty kapacity PCL-3 (Premature Capacity Loss), který souvisí s progresivní sulfatací záporné elektrody, kdy především narůstá směrem k její spodní části. Tento jev předčasné ztráty kapacity se projevil zejména v hybridních vozidlech, kde akumulátor pracuje v režimu HRPSoC (High Rate Partial State of Charge), kdy akumulátor je zatěžován vysokými proudy a nedosáhne plného nabití. Proto neexistuje možnost jak vznikající krystaly síranu olovnatého

odstranit. Převládají názory, že tento proces je urychlován, pokud kyslík, který se vyvíjí při nabíjení na kladné elektrodě, přechází na elektrodu zápornou. Kyslík se na záporné elektrodě redukuje, dojde k vývoji tepla a snížení potenciálu ke kladnějším hodnotám a proto nedochází k úplnému nabití záporné elektrody. Následkem tohoto jevu je „tvrdá“ sulfatace, kdy malé krystaly síranu olovnatého se stávají většími a zpětná redukce je problematická [22].

### 3.6.1 Pourbaixův diagram

Protože voda se podílí v tomto elektrodovém systému, je nutná rovnováha potenciálů mezi kyslíkem a vodíkem. Diagram zanedbává rozdíly, které se objevují u modifikací  $PbO$  a  $PbO_2$  ( $\alpha PbO_x$  a  $\beta PbO_x$ ). Oblasti vymezené plnými čarami, vyznačují regiony pevných fází. Každá čára představuje rovnovážný potenciál elektrochemické reakce, které vychází mezi fázemi dvou sousedících oblastí. Přerušované čáry vymezují regiony stability  $Pb^{2+}$ ,  $HPbO_2^-$  a  $PbO_3^{2-}$  iontů v roztoku. Přerušované tečkované čáry označují závislost rovnovážných potenciálů vodíku a kyslíku na elektrodách v roztoku elektrolytu o daném pH. Graf potenciálu / pH ukazuje, že při nízkých hodnotách pH, rovnovážný potenciál  $H^+/H_2$  má více kladných hodnot, než u  $Pb / PbSO_4$  elektrody. Mělo by se očekávat, že se bude nejprve vyvíjet vodík  $H_2$  při nabíjení akumulátoru. Nicméně, vzhledem k nadměrnému potenciálu vývoje vodíku na  $Pb$  elektrodě, výše uvedený proces neprobíhá. Místo toho,  $PbSO_4$  se nejprve redukuje na  $Pb$  a pak po zvýšeném potenciálu dochází k tvorbě  $H_2$  na záporném potenciálu (záporná elektroda). Podobný proces probíhá taky při přeměně  $H_2O/O_2$  a  $PbO_2/PbSO_4$ . Nejprve dochází k oxidaci  $PbSO_4$  na  $PbO_2$  a poté se začne značně vyvíjet  $O_2$  na kladném potenciálu (kladná elektroda) [15].



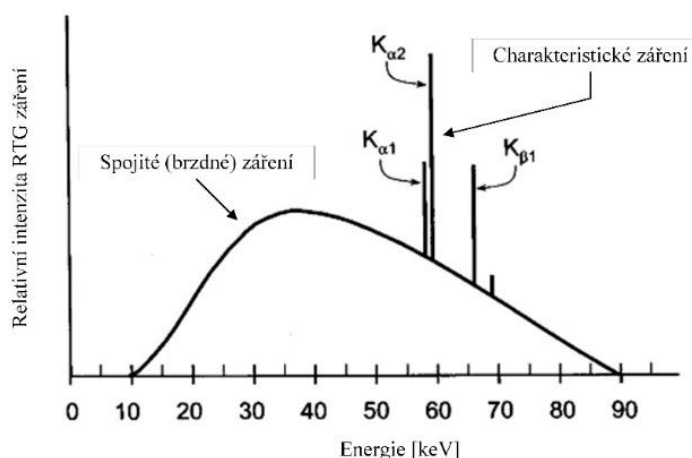
Obr. 3.13 Graf závislosti potenciálu na pH pro systém Pb / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O při 25 °C v přítomnosti síranových iontů. Převzato z [15]

## 4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE PRO DIAGNOSTIKU OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

V této kapitole jsou popsány jednotlivé přístroje použité pro diagnostiku olověných akumulátorů. První princip přístroje, který je zde popsán je rentgenový difraktometr Rigaku Miniflex HR 600. Dalším použitým přístrojem je rastrovací elektronový mikroskop Tescan VEGA3, pro vytváření detailních snímků elektrod.

### 4.1 Princip vzniku rentgenového záření

Hlavním principem těchto metod je využívání rentgenového záření. RTG záření vzniká při dopadu urychlených elektronů na vhodný materiál. Při dopadu takto urychleného elektronu může dojít k vypuzení elektronu z vnitřní energetické hladiny atomu (závisí to na energii dopadající částice) a atom se dostane do ionizovaného stavu. Takto uvolněný (fotoelektron) atom opouští s kinetickou energií, která odpovídá rozdílu energie dopadající částice a vazební energie elektronu. Místo uvolněného elektronu je zaplněno některým elektronem z vnějšího orbitalu s vyšší energií a rozdíl energie mezi oběma orbitaly je vyzářen ve formě fotonu. Takto funguje princip vzniku RTG charakteristického záření (viz Obr. 4.1). Nutno podotknout, že každý prvek má jedinečný energetický rozdíl mezi orbitaly a tím i jedinečnou hodnotu vlnové délky [23].



Obr. 4.1 Ukázka brzděného a charakteristického záření. Převzato z [22]

Při brždění urychlených elektronů navíc vzniká rentgenové spektrum, představované širokým pásem nejrůznějších vlnových délek o různých intenzitách. Tento pás se označuje jako spojitě (brzděné) RTG záření [23].

## 4.2 Rentgenová difrakce XRD

Pro rentgenovou difrakci byl použit přístroj Rigaku Miniflex HR 600. Rentgenová difrakce je v dnešní době technologicky vyspělá, nedestruktivní technika pro analýzu široké škály materiálů zahrnující kovy, tekutiny, polymery, katalyzátory, plasty, farmaceutika, polovodiče a tak dále. Tato metoda se stala ve výzkumných institucích nepostradatelnou metodou pro výzkum, charakterizaci materiálu a také kontrolu kvality různých vzorků. Hlavní aplikace této metody zahrnují krystalografii, určování struktury, kvalitativní a kvantitativní fázovou identifikaci, velikost krystalitů, vzdálenost mezi rovinami, kvalitu krystalů atp. Tyto aplikace mají své využití i při diagnostice olovených akumulátorů, kde lze zkoumat velikost a množství krystalů síranu olovnatého (případně jiných prvků vznikajících u Pb akumulátorů) za pomoci Rietveldových analýz. Další z možností je Halder – Wagnerova analýza pro stanovení průměrné velikosti krystalů v jednotkách Angstromů, druhou metodou stanovení velikosti krystalů je Hallova metoda [24] [25].

Základem tohoto zařízení jsou jednotlivé komponenty, jako jsou: zdroj rentgenového záření, goniometr, detektor, chlazení, generátor a pracovní počítač. Principem funkce je založen na difrakci záření. Difrakce je popisována jako ohyb záření vzniklý za překážkou (krystalickou mřížkou) a nastává, jestliže rozměry překážky jsou srovnatelné s vlnovou délkou vlnění. Při difrakci záření o vlnové délce  $\lambda$  na krystalické mřížce, vzniká dráhový rozdíl, který způsobuje fázový posun těchto vlnění a dochází k interferenci. Tento jev je popisován Braggovou rovnicí [24] [26].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

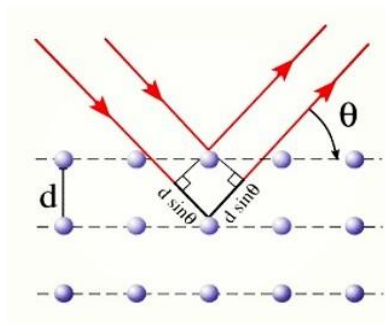
kde:

$d$  – vzdálenost meziatomových rovin

$\theta$  – difrakční úhel

$n$  – řád interference

$\lambda$  – vlnová délka



Obr. 4.2 Grafické znázornění Braggovy rovnice. Převzato z [28]

Při difrakci dochází ke dvěma základním jevům a to ke konstruktivní a k destruktivní interferenci. Konstruktivní nastává, když jsou vlny ve fázi a výsledkem je součet jejich amplitud. Při destruktivním vlnění, se amplitudy odčítají, a vznikají tzv. zakázané reflexe [25].

Na tomto popsaném principu viz výše, pracuje i přístroj Rigaku Miniflex HR 600. Vlnění dopadající na vzorek umístěný v držáku, se odráží pod různými úhly a je zaznamenáváno detektorem. Zdroj rentgenového záření a detektor jsou pohyblivé po kruhové ose a dochází k ozařování vzorku z různých úhlů. Velice důležitá je příprava vzorku. Pokud se jedná o práškový vzorek, je nutné, aby byl nadrcen v moždíři (ručně) na co nejvíce jemnou strukturu a následně umístěn do držáku. Povrch musí být dokonale zarovnaný a pravidelný. Takto připravený vzorek se umístí do rentgenového přístroje, nastaví se požadované filtry a přístroj uzavřeme bezpečnostními dvířky. Následně se veškeré nastavení provede v příslušném programu na počítači a spustí se přístroj.



Obr. 4.3 Přístroj Rigaku Miniflex HR 600. Převzato z [32]

### 4.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Pro diagnostiku olověných elektrod byl využit přístroj Tescan VEGA3, který sloužil pro zachycení detailních snímků s vysokým přiblížením. V dnešní době je elektronová mikroskopie velice populární díky vysokých rozlišovacích schopností. Své využití najde v různých oborech elektrotechniky, biomedicíny, biologie, lékařství, apod. Výhodou těchto mikroskopů oproti transmisním elektronovým mikroskopům, je tloušťka vzorku, na kterou není kladen až tak velký důraz oproti TEM.

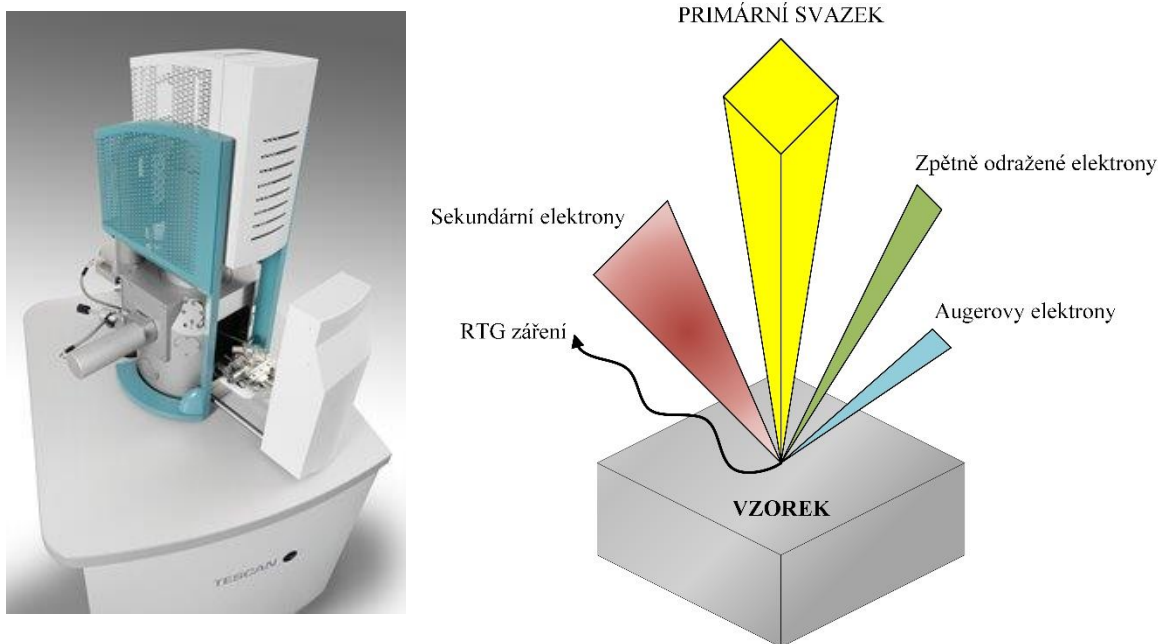
Základem rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), je tubus, ve kterém se nachází zdroj elektronů kondenzorové čočky, rastrovací a vychylovací cívky. Zdrojem elektronů se používá wolframové vlákno připojené na vysoké napětí z generátoru. Svazek primárních elektronů vycházející z katody je urychlován urychlovacím napětím a dále postupně zaostřován přes kondenzorové čočky a následně usměrňován a vychylován přes rastrovací a vychylovací cívky. Tento svazek následně dopadá na vzorek, který je v komoře spolu s detektory. Při dopadu primárního svazku dochází ke vzniku několika signálů, které jsou zaznamenávány požadovanými detektory. Je nutné podotknout, že v tubusu se nachází hluboké vakuum okolo  $10^{-4}$  až  $10^{-5}$  Pa, které zajišťují různé druhy výkonných vývěv, jako jsou rotační, iontová a tubomolekulární vývěvy. Rotační olejová vývěva slouží pro předčerpání zavzdušněného prostoru uvnitř mikroskopu, případně pro odvzdušnění komory při výměně vzorku.

Při dopadu primárního elektronového svazku dochází ke vzniku několika signálů:

**Sekundární elektrony** – tyto elektrony jsou vyraženy z vnější elektronové slupky atomů ve vzorku. Mají zhruba poloviční energii, než dopadající svazek a jsou generovány v hloubce okolo desítek nanometrů [27].

**Zpětně odražené elektrony** – energie těchto elektronů je srovnatelná s energií primárního svazku. Generace zpětně odražených elektronů je z větší hloubky, než u sekundárních elektronů a to řádově okolo desítek mikrometrů. Tento typ elektronů přináší informaci o lokálních změnách materiálu (materiálový kontrast) [27].

**Rentgenové záření** – tyto elektrony jsou buzeny vysokoenergetickými elektronovými svazky a nesou informaci o chemickém složení předem definované lokality vzorku. Je zde možná kvalitativní i kvantitativní analýza a to detekcí RTG záření podle vlnové délky nebo rozkladem podle energie [27].



Obr. 4.4 Ukázka rastrovacího elektronového mikroskopu a jednotlivé vzniklé signály po dopadu primárního svazku. Snímek mikroskopu převzat z [33]

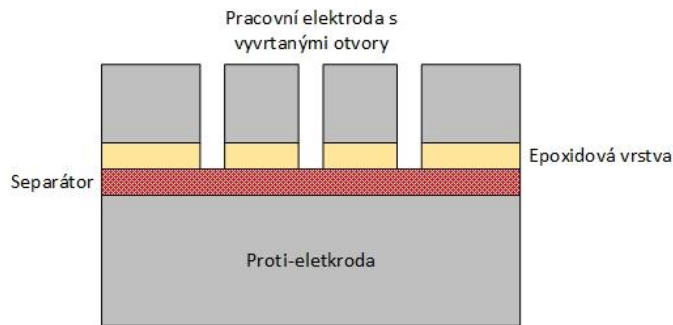
Při využití SEM mikroskopu lze u olověných elektrod zkoumat růst a vznik kompaktních vrstev síranu olovnatého a jiných prvků. Na rozdíl od tomografu lze sledovat s vysokým přiblížením detailní strukturu elektrod na povrchu. Lze taky zjišťovat složení vybraného místa na vzorku a provést prvkovou analýzu. Nevýhodou je, že nelze diagnostikovat vnitřní vady v materiálu, ale pouze vady na povrchu materiálu. Ve výzkumu olověných akumulátorů, se často vyskytují snímky projevení sulfatace a vliv aditiv na růst krystalů síranu olovnatého. Tato metoda dále může sledovat nejen tvar krystalů, ale také vyhodnocovat jejich velikost. Nevýhodou je, že nelze rozeznávat přesnou strukturu krystalů a také rozlišit, zda se jedná o hydráty, které obsahují krystalicky vázanou vodu. Kvalita snímku při vysokých přiblížení se projevuje s nízkým šumem a je těžké tento šum odstranit. Výsledky např. měření velikostí krystalů jsou ovlivněny kvalitou snímku, která má vliv na následující zpracování (nepřesnosti v měření délky / šířky krystalů vlivem malého rozlišení)

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

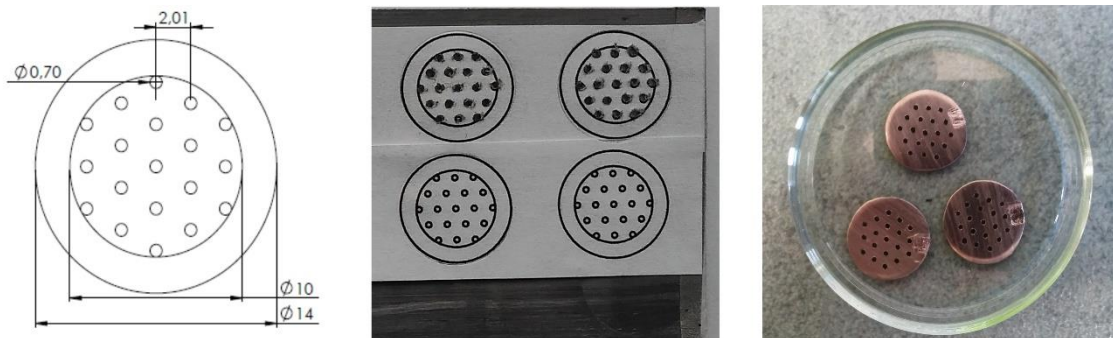
Tato část byla zaměřena na diagnostickou metodu využívající rentgenové záření pro analýzy elektrodových materiálů olověných akumulátorů. V laboratoři byly využity měřicí přístroje, které jsou uvedeny v kapitole č. 4. Experimentální část obsahuje přípravu elektrochemické in-situ XRD cely pro měření olověného článku na různých potenciálech vůči referenční elektrodě. První měření probíhalo při potenciálu OCV a poté následoval přechod do nabitého a vybitého stavu. Dále proběhlo měření cyklické voltametrie v okolí pracovního bodu záporné elektrody. V další části experimentu byl využit rastrovací elektronový mikroskop, pomocí kterého byly vytvořeny snímky elektrody po oxidaci. V poslední řadě byla v programu PDXL 2 vyhodnocena možnost a validita analýzy velikosti částic v in-situ cele.

### 5.1 Příprava olověných elektrod

Základem pro výrobu elektrod byl olověný plech o tloušťce 1,5 mm. Pro měření byla potřeba tloušťka olověného plechu okolo 0,35 mm. Této tloušťky bylo dosaženo pomocí metody postupného válcování. Takto vyválcovaný olověný plech byl zarovnán do roviny pomocí lisu. K tomu abychom mohli tento plech použít v in-situ cele, bylo nutné před dalšími operacemi nanést na jednu stranu plechu epoxidovou vrstvu. Zatímco elektrodu měříme z „horní“ strany, musela být „spodní“ strana izolována epoxidovou vrstvou, aby reakce proběhly přednostně na straně „horní“. Tato vrstva byla vytvořena smícháním epoxidu Epoxid 1200 a tvrdidla v hmotnostním poměru 100:6,5. V našem případě bylo využito 2,322 g epoxidu a 0,15093 g tvrdidla. Po navážení na mikrováze byla hmota zamíchána a pomocí nerezové špachtle nanášena na jednu stranu olověného plechu, aby se vytvořila co nejtenčí rovnoměrná vrstva. Po nanesení bylo nutné vyčkat 24 hodin, než vrstva epoxidu byla vytvrzena. Po vytvrzení byla na plech připevněna předloha s vyznačeným tvarem elektrod. Přes tuto předlohu bylo možné na stolní vrtačce vyvrtat do elektrody díry o průměru 0,7 mm. Tyto díry slouží pro přechod elektrolytu na „horní“ stranu elektrody, ze které elektrodu měříme. Následně byla elektroda vystříhnutá do požadovaného tvaru (disk o průměru 14 mm). Řez článku s pracovní elektrodou lze pozorovat na Obr. 5.1. Celou přípravu elektrod je zachycena na Obr. 5.2. Po vystřížení byly elektrody opláchnuty destilovanou vodou a řádně vysušeny. Poslední operace, které bylo nutné provést, bylo odstranění malé části epoxidu, přibližně 3 x 2 mm, od okraje elektrody tak, abychom byli schopni elektrodu nakontaktovat v in-situ cele.



Obr. 5.1 Řez článku vloženého v in-situ cele



Obr. 5.2 Ukázka přípravy pracovních elektrod

Abychom byli schopni sestavit článek olověného akumulátoru, bylo nutné vyrobit mimo pracovní elektrodu ještě proti-elektrodu. Proti-elektroda byla vyrobena opět z olověného plechu o tloušťce 0,35 mm. Z vyválcovaného plechu byl vystřižen 16 cm dlouhý a 2 mm vysoký „pásek“, který byl svinut do průměru 1 cm, tak aby se vešel na příslušné místo v in-situ cele.

## 5.2 Příprava elektrolytu

Za účelem provedení experimentů v prostředí blízkém olověným akumulátorům, byl připraven 33% roztok kyseliny sírové  $H_2SO_4$ . Na přípravu 1 litru 33% roztoku bylo použito 427,396 g 96% kyseliny sírové. Pro náš experiment je dostatečné množství 250 ml roztoku, a proto musel být proveden přepočít.

Následující přepočty pro 250 ml 33% roztoku kyseliny sírové:

- pro získání 250 ml roztoku potřebujeme 102,575 g 100%  $H_2SO_4$ , máme pouze 96% kyselinu, proto je nutný přepočít

$$x = \frac{m_{100\%}}{0,96} = \frac{102,5}{0,96} = 106,849 \text{ g} \Rightarrow \text{potřebujeme } 106,849 \text{ g } H_2SO_4$$

- pro orientaci byl spočítán objem  $H_2SO_4$ , za předpokladu, že hustota kyseliny sírové je podle výrobce na obalu láhve  $\rho = 1,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{106,849}{1,83} = 58,387 \text{ ml}$$

Z výpočtů je zřejmé, že potřebujeme 106,849 g  $H_2SO_4$ , abychom získali 33% roztok. Po vytárování váhy byla vyjmuta kádinka z váhy a opatrně byla nalita kyselina sírová do kádinky. Jakmile byla hladina těsně nad ryskou 50 ml, kádinka byla vložena zpět na váhu a pomocí laboratorní pipety byla kyselina dávkována, až na konečných 106,849 g.

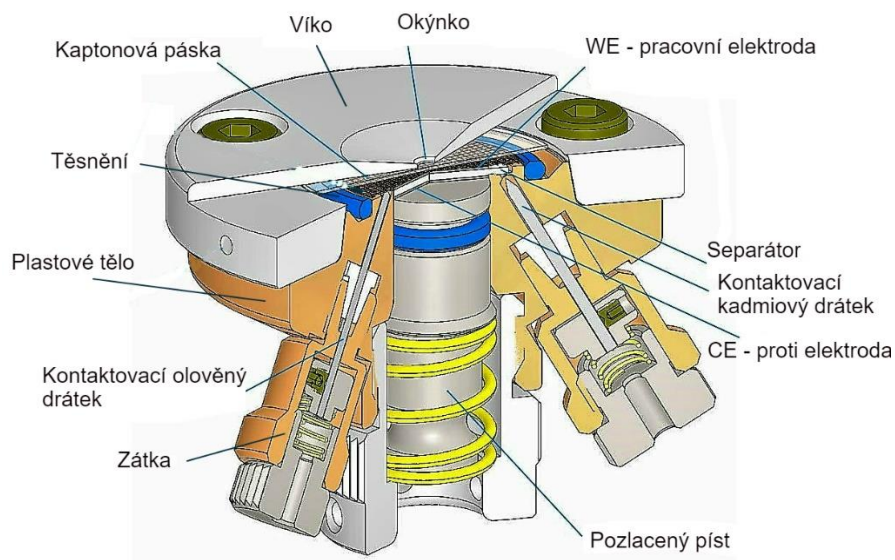
V dalším kroku byla kádinka s kyselinou opatrně vyjmuta z váhy a následovala příprava odměrné baňky o objemu 250 ml. Do odměrné baňky bylo nalito malé množství destilované vody, abychom míchali kyselinu do vody a nikoliv vodu do kyseliny (směšování kyseliny a vody je silně exotermické, tzn. uvolňuje se velké množství tepla, dojde k lokálnímu zahřátí kapaliny a může dojít k prudkému varu => vyprsknutí). Po vylití připravené kyseliny do kádinky následovalo doplnění destilovanou vodou, po rysku 250 ml. Jelikož zahříváním roste objem kapaliny, molekuly se pohybují rychleji a zvětšuje se mezi nimi vzdálenost, což má za následek růst objemu, může dojít k vysokému zahřátí vlivem exotermického jevu a k odpařování destilované vody [28]. Proto musela být odměrná baňka ochlazována ve studené vodě a postupně dolévána destilovanou vodou, do doby, než se teplota ustálila na pokojovou teplotu.

### 5.3 Elektrochemická In-situ cela ECC-Opto-Std EL CELL

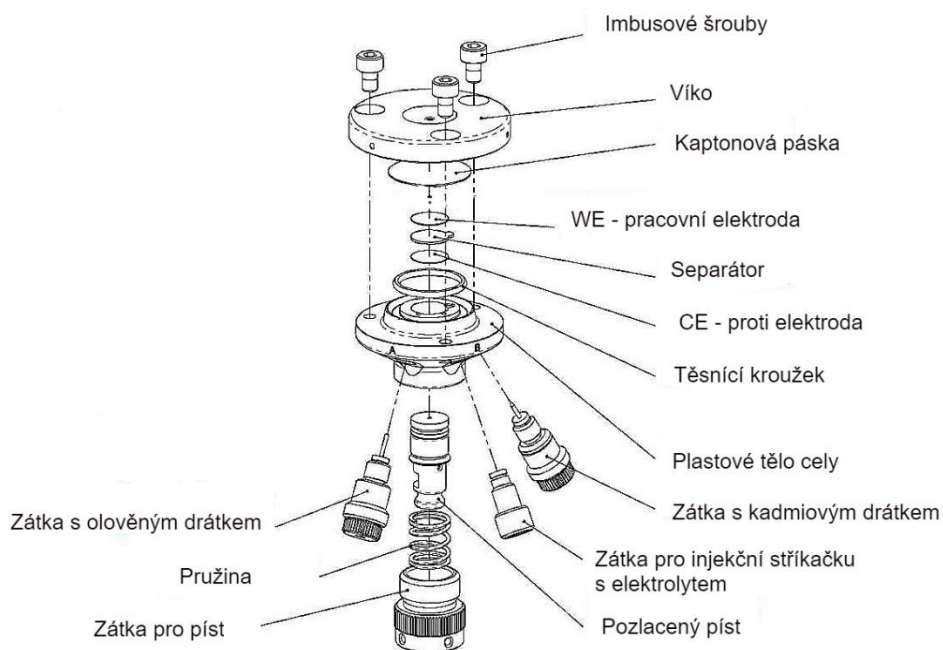
Elektrochemická In-situ cela je aparatura pomocí které můžeme provádět experimenty v reálných podmínkách. V našem případě byla cela využita k měření oloveného článku akumulátoru, který byl připojen k potenciostatu a vložen do rentgenového difraktometru.

Cela je složena z několika částí, kde hlavní je plastové tělo a ocelové horní víko, které je uchyceno k plastovému tělu pomocí 3 šroubů. V horním víku se nachází 10 mm otvor, který je přelepen polymerním materiálem. Tento materiál vymezuje pracovní prostor cely. Mezi víkem a plastovým tělem se nachází samotný článek, který se skládá z pracovní elektrody (WE), separátoru a proti-elektrody (CE). Uvnitř plastového těla se nachází pozlacený píst, který slouží ke stlačení elektrod a k nakontaktování proti-elektrody. Po obvodu plastového těla jsou zátky (A, B, REF), kde se nacházejí drátky sloužící pro nakontaktování (měření potenciálu) elektrod a elektrolytu. Tato elektrochemická in-situ cela je pomocí uložených těsnění mezi víkem a tělem + těsnění

na pístu vzduchotěsně uzavřená. Takto sestavená cela je vložena do držáku umístěného v komoře rentgenového difraktometru. Princip spočívá v průchodu rentgenového záření skrze otvor ve víku a chemicky odolného polymerního materiálu, přímo na pracovní elektrodu, od které se záření odráží a informace je zaznamenána detektorem. Na Obr. 5.3 a Obr. 5.4 lze pozorovat detailní složení cely.



Obr. 5.3 Ukázka složené elektrochemické cely [29]

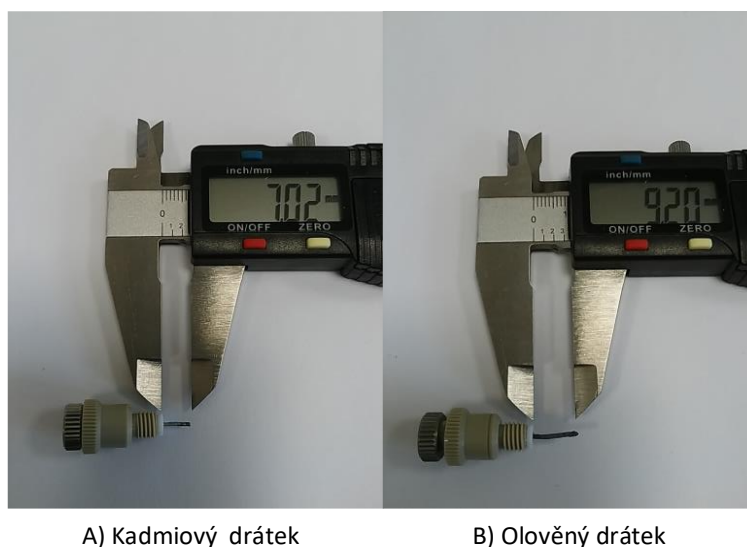


Obr. 5.4 Ukázka rozložené elektrochemické cely [30]

### 5.3.1 Skládání In-situ cely

V první fázi byla In-situ cela rozebrána a řádně vyčištěna od zbylých nečistot z předchozích měření. Cella byla vyčištěna pomocí isopropylalkoholu, poté byla opláchnuta v destilované vodě, vysušena laboratorními utěrkami a v sušárně na 90 °C po dobu 2 hodin.

V dalším kroku bylo nutné celu připravit pro měření, což představovalo řadu operací. V první fázi přípravy byl nachystán kontaktovací drátek (A – olověný) a referenční elektroda (B - kadmiová). Tento drátek a referenční elektroda byly očištěny, zarovnaný a vloženy do zátek. Důležitá byla zde délka jednotlivých drátků. Délka kadmiového drátku byla zarovnána se spodní hranou plastového těla a tento drátek slouží k měření potenciálu elektrolytu (referenční elektroda). Délka olověného drátku musela být přibližně o 2 mm delší a to proto, aby byla nakontaktována pracovní elektroda. Nutno podotknout, že olověný kontaktovací drátek musel doléhat na část plochy elektrody, kde se nenacházel krycí epoxid. Jakmile byly tyto délky drátků optimalizovány, byly poté těsnicí fitinky pro jistotu dodatečně utěsněny, aby nedošlo k prosakování kyseliny sírové mimo celu. Takto připravené zátky s kontaktovacím olověným drátkem a referenční kadmiovou elektrodou lze pozorovat na Obr. 5.5.

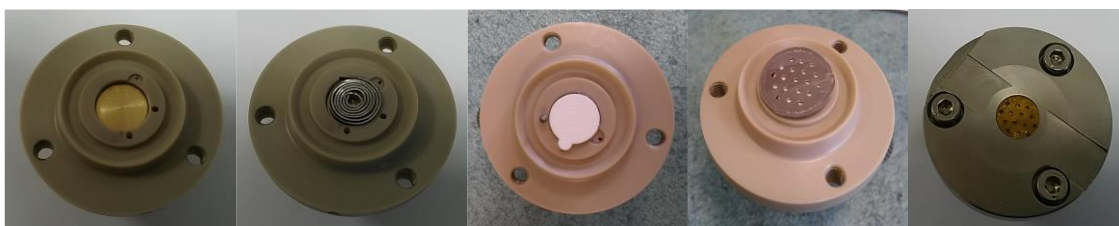


Obr. 5.5 Připravená referenční elektroda a olověný kontaktovací drátek se zátkami

V další fázi následovalo složení elektrochemické cely. Nejprve byla vložena zavínutá proti-elektroda a to tak, aby byla zároveň s hranou plastového těla. Poté na tuto proti-elektrodu byl položen separátor se skelnými vlákny a nakonec byla na tento separátor položena vhodně orientovaná pracovní elektroda.

V třetím kroku byla cely uzavřena přišroubováním víka s těsnícím kroužkem. Nutno podotknout, že práce musela být provedena s opatrností a to proto, aby nedošlo k posunu elektrod a separátoru. Pokud by se tak stalo, elektrody by nemusely být správně nakontaktovány nebo mohlo dokonce dojít ke zkratu mezi elektrodami.

V posledním kroku bylo potřeba připravit elektrolyt do injekční stříkačky typu Luer-lock, která byla připojena na poslední zátku (REF). Byla zvolena 30 ml injekční stříkačka, ve které bylo obsaženo 5 ml kyseliny sírové. Větší injekční stříkačka byla zvolena záměrně proto, aby bylo možné dosáhnout co největšího podtlaku při odsátí vzduchu z komory cely. Celkovou přípravu a skládání cely lze pozorovat na Obr. 5.6.



Obr. 5.6 Ukázka skládání In-situ cely

### 5.3.2 Píst v elektrochemické in-situ cele

Jednou z hlavních částí elektrochemické cely je píst, který slouží k přitlaku elektrod olověného článku a také k nakontaktování proti-elektrody. Výrobce přikládá spolu s celou měděný píst, který byl následně na fakultě pozlacen. Nutno říct, že při opakovaném měření v kyselině sírové vlivem oxidačně redukčních chemických reakcí začal výrazně oxidovat (viz píst vpravo na Obr. 5.7). K nízké životnosti pístu vlivem oxidace mohlo také přispět měděné jádro pístu, ze kterého byl vyroben.



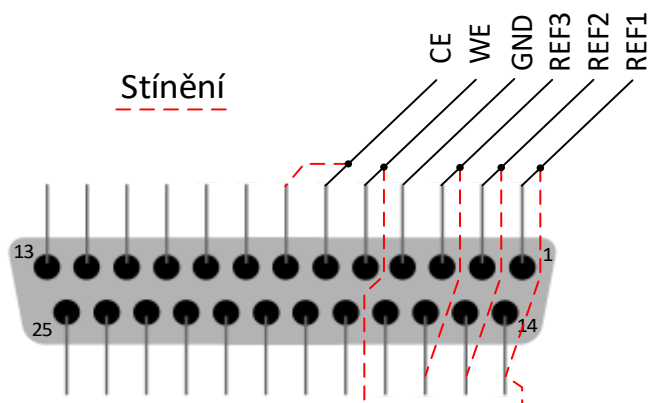
Obr. 5.7 Ukázka zlatých pístů před (vlevo) a po (vpravo) anodické oxidaci

## 5.4 Výroba redukce pro připojení In-situ cely k potenciostatu

V této experimentální části bylo úkolem navrhnout a vyrobit redukční krabičku pro připojení in-situ cely k potenciostatu, pomocí kterého jsme schopni nastavovat

potenciály mezi jednotlivými elektrodami v cele a tak provádět nabíjení / vybíjení olověného článku.

Hlavním kritériem bylo, aby redukce mohla být připojena k výstupu z rentgenového zařízení, čímž byl konektor CAN 25 (25 pinový konektor). Aby redukcí bylo možné připojit k téměř jakémukoliv zařízení, které se v laboratořích používá, bylo zapotřebí zakoupit jednotlivé komponenty. V první fázi bylo zjištěno, jakým způsobem je realizováno zapojení v konektoru, který je vyveden z XRD zařízení. Při sejmutí krytu konektoru bylo zjištěno, že se jedná především o stíněné kabely k připojení pinů REF1, REF2, REF3, GND, WE, CE. Zapojení jednotlivých pinů lze pozorovat na Obr. 5.8 a v Tab. 5.1.

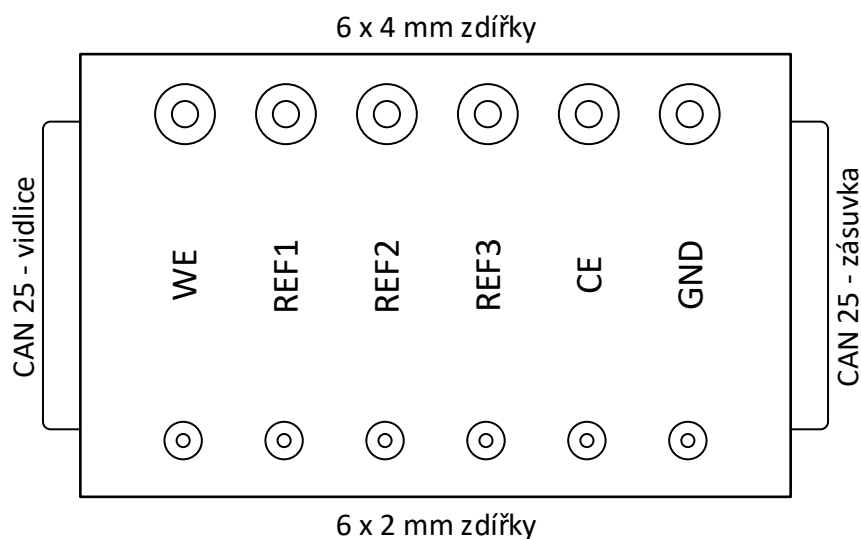


Obr. 5.8 Zapojení jednotlivých pinů v konektoru

Tab. 5.1 Tabulka zapojení jednotlivých pinů včetně stínění a barev

Název pinu	PIN	PIN – stínění	Barva
<b>REF1</b>	1	14	Červená
<b>REF2</b>	2	15	Bílá
<b>REF3</b>	3	16	Modrá
<b>GND</b>	4	-	Černá
<b>WE</b>	5	14	Červená
<b>CE</b>	6	7	Modrá

Po zjištění zapojení byla navržena krabička, která má na bočních stěnách konektor CAN 25 – vidlice a CAN 25 – zásuvka. Na horní stěně se nacházejí dvě řady zdířek a to 4 mm a 2 mm pro možnost výběru připojovacích banánků. Návrh redukce je patrný z Obr. 5.9.



Obr. 5.9 Návrh redukční krabičky

Po nakreslení návrhu krabičky byly zakoupeny veškeré potřebné materiály a mohlo se začít pracovat. V první řadě byl návrh překreslen na zakoupenou hliníkovou krabičku a následovalo vrtání děr na stolní vrtačce. Pro 4 mm panelové zdičky byl použit 7,5 mm vrták a pro 2 mm panelové zdičky 5 mm vrták. Jakmile byly díry vyvrtány, následovalo odstranění otřepů a ostrých hran vzniklých po vrtání a to za pomoci vrtáku o průměru 10 mm. Jakmile byly takto díry ošetřeny, bylo možné připevnit jednotlivé panelové zdičky ze spodní strany matkami.

V dalším kroku byly sundány boční plastové stěny z krabičky, do kterých bylo zapotřebí vyfrézovat přesný tvar pro CAN 25 konektory. Pro frézování byl použit frézovací vrták o průměru 2 mm. Po vyfrézování byly vyvrtány díry pro upevnění konektorů k plastovým bočnicím.

V této fázi bylo vše připraveno pro zapájení jednotlivých pinů a zdiček. Pro pájení byla použita trubičková pájka s tavidlem Sn60Pb40 a laboratorní pájecí stanice. Po zapájení veškerých spojů následovala kontrola správnosti a proměření konektorů pomocí multimetru, kdy všechny měřené cesty byly „propípany“. Jakmile byla provedena kontrola zapojení, byly veškeré zapájené spoje zaizolovány pomocí kaptonové pásky, aby se předešlo případným zkratům, při odpadnutí kabelu uvnitř krabičky.

V posledním kroku byla krabička složena, připojena ke konektoru z XRD a pro jistotu znovu proměřena pomocí multimetru. Návrh a celkovou realizaci lze pozorovat na Obr. 5.10.

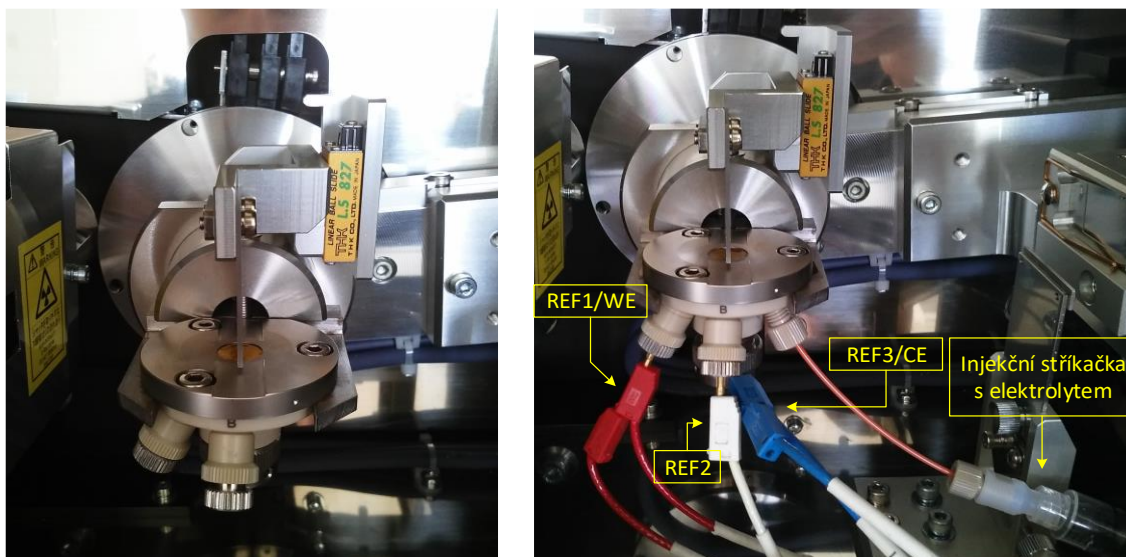


Obr. 5.10 Ukázka postupu výroby redukční krabičky

## 5.5 Příprava pracoviště pro měření anodické oxidace záporné elektrody v elektrochemické In-situ cele

V této části diplomové práce bylo úkolem připravit pracoviště pro měření anodické oxidace záporné elektrody v elektrochemické in-situ cele, která byla sestavena, jak je podrobně popsáno v kapitole 5.3.1.

V první fázi bylo potřeba nachystat potřebné zařízení a pracoviště seskupit. Mezi hlavní přístroje patří rentgenový difraktometr Rigaku Miniflex HR 600, Autolab – PG stat 12, redukční krabička a PC s programem Nova v2.0, kdy tyto zařízení byly navzájem propojeny. Po seskupení pracoviště, byla in-situ cela vložena do rentgenového difraktometru. Cela byla vložena do držáku a byla pootočena tak, aby byl snadný přístup ke kontaktovacím pinům. Následovalo přišroubování držáku na patřičné místo v difraktometru pomocí imbusového šroubu. Nutno podotknout, že cela musela být v přesné vodorovné poloze po celou dobu prováděných experimentů a to proto, aby paprsek rentgenového záření dopadal na okýnko cely pod stejným úhlem. Po těchto přípravách následovalo připojení cely k potenciostatu přes redukční krabičku. Takto připravenou celu lze pozorovat na Obr. 5.11.



Obr. 5.11 Ukázka připevněné in-situ cely do XRD (vlevo) a in-situ cely po připojení kontaktů k potenciostatu (vpravo)

Po přípravě in-situ cely následovala práce v programu Nova v2.0, kde byly nastavovány jednotlivé parametry (potenciály) a procedury pro měření. Program pracuje na základě vytvořených procedur, které buďto sestavíme svépomocí nebo použijeme předem nastavenou a upravujeme nastavení a pořadí příkazů. V našem případě bylo využito připravených procedur, které byly částečně upraveny pro požadovaná měření. Příprava procedur, nastavení měření a vyhodnocení je podrobněji popsáno v následující kapitole 5.6.

## 5.6 Vyhodnocení naměřených výsledků v in-situ cele

Tato část diplomové práce byla zaměřena na zhodnocení naměřených výsledků v elektrochemické in-situ cele, která byla vložena do rentgenového difraktometru Rigaku Miniflex HR 600. Na sestaveném článku byly provedeny následující měření:

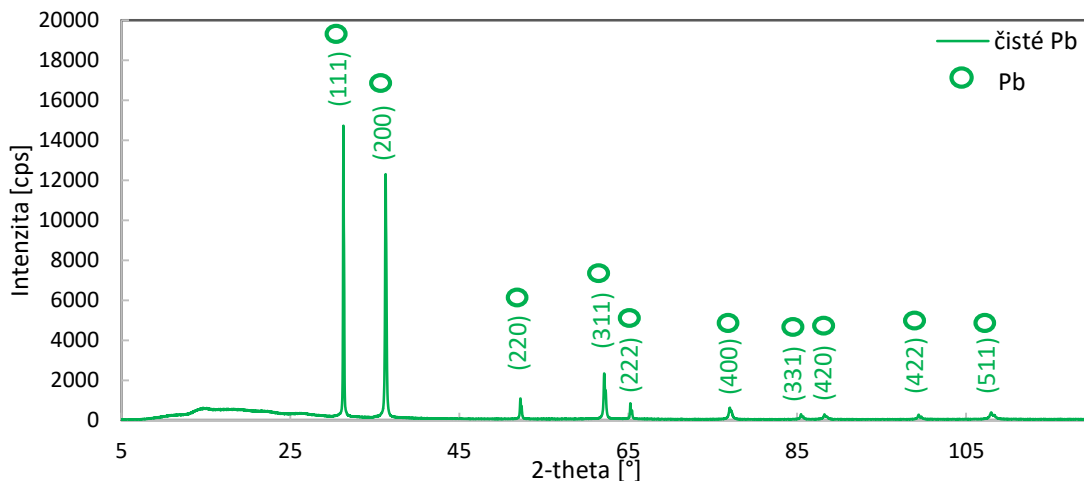
- Analýza povrchu čistého olova
- Analýza povrchu při potenciálu OCV – sledování vývoje růstu  $PbSO_4$ 
  - OCV měřeno 20x od  $23^\circ$  do  $32,9^\circ$
  - OCV měřeno 1x po 6 hodinách stání v elektrolytu od  $23^\circ$  do  $32,9^\circ$
  - OCV měřeno 1x po 7 hodinách stání v rozsahu od  $5^\circ$  do  $120^\circ$
- Přejít do nabitého stavu ( $-50$  mV vs. Kadmiová referenční elektroda)
- Přejít do vybitého stavu ( $0,3$  V vs. Kadmiová referenční elektroda)
- Analýza povrchu po cyklování článku – 1, 5 a 10 cyklů v rozsahu od  $5^\circ$  -  $120^\circ$

Tato měření probíhala za stejných podmínek, týkajících se v nastavení přístroje. Byla použita divergentní clona (Divergence Slit)  $DS = 0,1^\circ$ . Dále pro potlačení  $K\beta$  záření byl použit filtr  $K\beta = 0,003$  mm, horizontální rentgenové záření bylo ořezáno štěrbinou IHS = 5 mm šířky, aby se zabránilo nežádoucí interakci rentgenového záření s víkem cely. Všechna měření byla zpracována Rietveld analýzou, která vyšetřuje mnoho strukturálních parametrů, jako jsou mřížkové konstanty, přednostní orientace krystalů a jejich velikost. Rietveld analýza byla prováděna s odchylkou pod  $R_{WP} < 16$  %. Tato hodnota představuje zbytkovou odchylku naměřeného difrakčního obrazce od obrazce simulovaného. V ideálním případě, za účelem publikace se všeobecně přijímají simulace, kdy  $R_{WP} < 10$  %.

### 5.6.1 Vyhodnocení měření čistého olova

V prvním kroku byla změřena odezva čistého olova. Cela při tomto měření nebyla napuštěna elektrolytem a proběhlo měření na sucho v rozsahu  $5^\circ - 120^\circ$  s krokem  $0,01^\circ$  a rychlostí  $0,5^\circ/\text{min}$ . Jakmile byl průběh změřen (doba měření okolo 4 hodin), byla provedena korekce difraktogramu (úprava pozadí - „Background“), určení fází a Rietveldova analýza v programu PDXL 2. Po srovnání s difraktogramy z databáze PDF2 byla zjištěna největší shoda s difrakčními obrazci čistého kovového olova (Card No. 03-065-2873). Z informací v kartách jednotlivých materiálů můžeme zjistit, že olovo krystalizuje v kubickém systému v prostorové skupině  $Fm-3m(225)$ . Při fitování (matematické simulování naměřených dat) průběhu nám olověný plech vykazoval přednostní orientaci růstu krystalů, která nejlépe vychází při orientaci rovin  $hkl (3\ 2\ 0)$  a *March coefficient* 3,86 (hodnota koeficientu je  $> 1$ , tedy dochází k potlačení výskytu rovin  $hkl$ ). Tato přednostní orientace růstu krystalů není ideální a může být způsobena řadou faktorů. Jedním z faktorů může být průběh zpracování olověného plechu. Elektrody byly připraveny úpravou válcování na potřebnou tloušťku viz kapitola 5.1, kdy dochází k roztahování a deformaci zrn v materiálu, což může výrazně ovlivnit přednostní orientaci růstu krystalů celé experimentální části v kapitole 5.6. Tento jev přednostní orientace bude dále řešen v kapitole 5.7. Rietveldova analýza byla provedena s odchylkou  $R_{WP} < 9,82$  %. Tato hodnota představuje zbytkovou odchylku naměřeného difrakčního obrazce od obrazce simulovaného. Naměřený difraktogram lze pozorovat na Obr. 5.12.

Na difraktogramu byl zpozorován v úhlech  $5^\circ - 25^\circ$  strmý nárůst s poměrně vysokou intenzitou. Tento jev je zapříčiněn odezvou polymerního materiálu nalepeného na otvoru cely a neudává nám žádnou informaci o naměřeném olovu, pouze zkresluje pozadí průběhu, které bylo následně upraveno v programu PDXL 2.



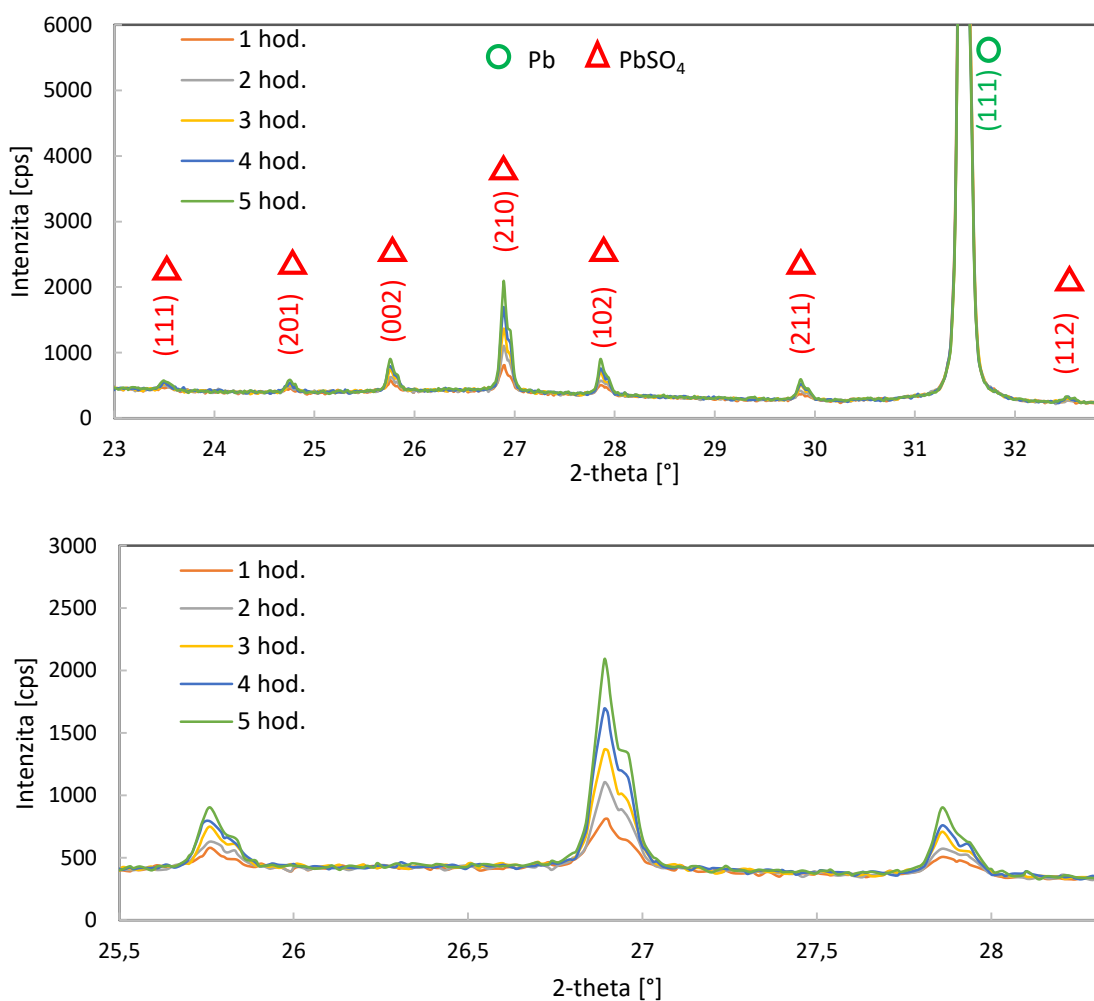
Obr. 5.12 Naměřený průběh s vyznačenými rovinami  $hkl$  čistého olova v XRD bez elektrolytu

### 5.6.2 Měření článku na potenciálu OCV – Open Circuit Voltage

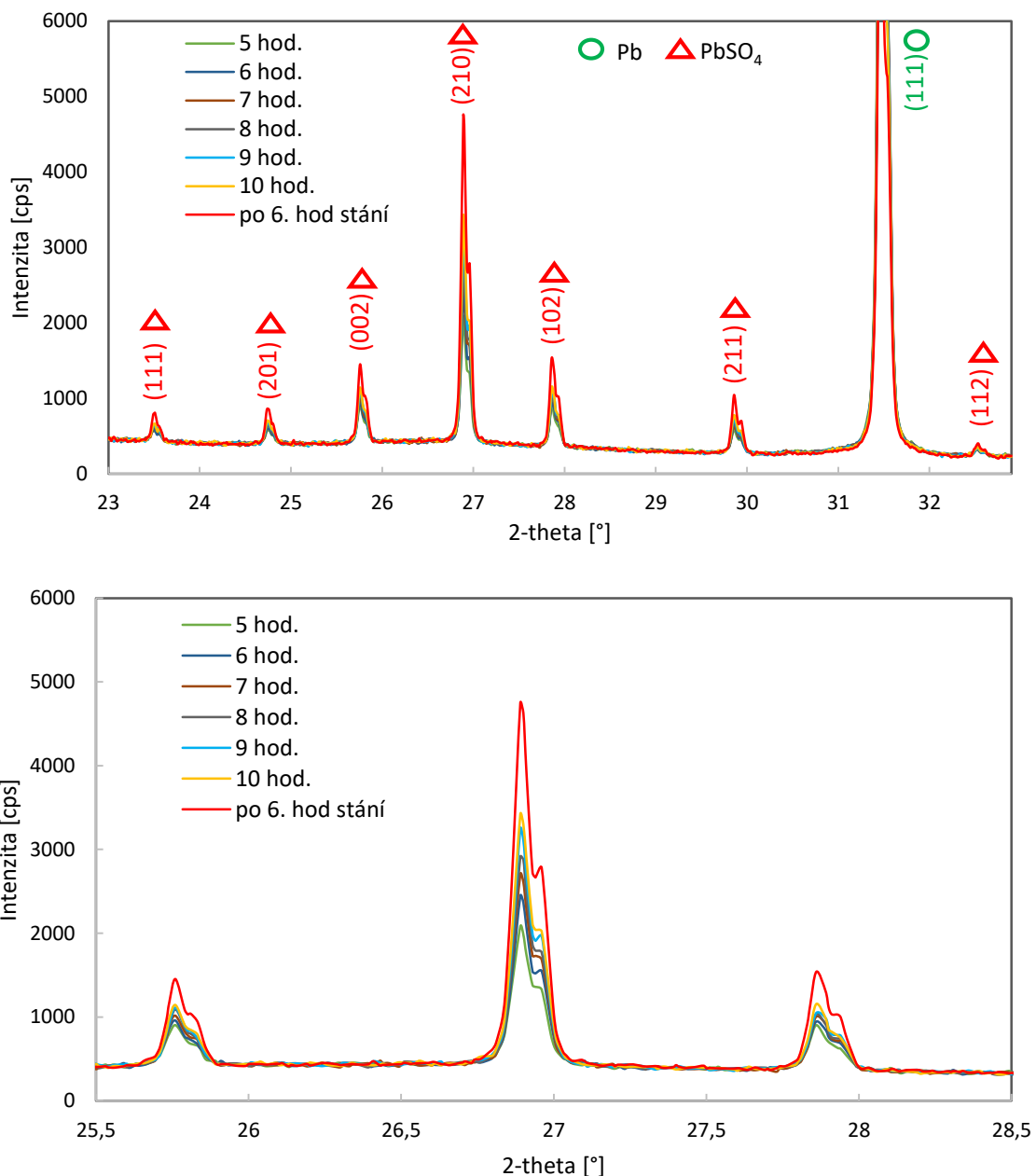
Tato část je věnována měření v elektrochemické in-situ cele s olověným článkem na potenciálu OCV. Díky tomuto měření můžeme zkoumat postupný pomalý vývin krystalů síranu  $PbSO_4$ . V první fázi byla cela připojena k potenciostatu Autolab PGstat 12 a napuštěna elektrolytem. Po napuštění cely následovala příprava procedury pro měření OCV. Měřením bylo zjištěno, že hodnota potenciálu OCV činí 0,127 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup> referenční elektroda. Po takto nachystané elektrochemické cele bylo nutné část elektrolytu z cely odsát a to tak, aby polymerní materiál tvořil rovinu s měřenou elektrodou. Na potenciálu OCV bylo provedeno 20 opakovaných měření v rozsahu 23° - 32,9° s krokem 0,01° a rychlostí 0,5°/min (jeden průběh změřen přibližně za 30 minut). Z dřívějších zkušeností víme, že nejvýraznější peaky  $PbSO_4$  a první peak olova se vyskytují ve zvoleném rozsahu 23° - 32,9° a proto byl měřen takto krátký úsek difraktogramu. Po naměření difraktogramů následovalo vyhodnocení v programu PDXL 2. Jak bylo předpokladem, mimo olovo byla zjištěna i další fáze a to fáze síranů  $PbSO_4$ . Po srovnání s difraktogramy z databáze PDF2 byla největší shoda s difrakčními obrazci síranu olovnatého Card No. 01-073-6403. Z informací získaných v kartě databáze můžeme zjistit, že síran olovnatý krystaluje v orthorhombické struktuře a v prostorové skupině Pnma(62). Při fitování průběhu byla přednostní orientace olova stejná, jako při měření čistého olova viz kapitola 5.6.1. Pro krystaly síranů bylo přednostní orientaci obtížné zvolit, protože při různých kombinacích rovin  $hkl$  docházelo k většímu nebo menšímu potlačení peaků, kdy peaky s vysokou intenzitou byly potlačeny a peaky s nižší intenzitou zvýrazněny a naopak. Proto byla zvolena nejideálnější cesta a to s přednostní orientací rovin  $hkl$  (2 1 0) a *March coefficient* 0,424 (hodnota koeficientu je < 1, tedy

dochází k výraznějšímu výskytu rovin v uvedeném směru  $hkl$ ). Rietveldovy analýzy byly provedeny u všech naměřených 20 průběhů s odchylkou  $R_{WP} < 15,34 \%$ , kdy nejnižší odchylka činí  $6,82 \%$  a nejvyšší  $15,34 \%$ .

Na Obr. 5.13 a Obr. 5.14 lze sledovat postupný nárůst krystalů síranů  $PbSO_4$  po dobu 10 hodin v elektrolytu při potenciálu  $OCV = 0,127 \text{ V vs. Cd/Cd}^{2+}$  ref. el. V grafech pro přehlednost není všech 20 měřených průběhů, ale pouze 10. Na Obr. 5.13 lze pozorovat růst krystalů síranů při potenciálu  $OCV$  po dobu 1, 2, 3, 4, 5 hodin a na Obr. 5.14 po dobu 5, 6, 7, 8, 9, 10 hodin + naměřený difraktogram po 6 hodinovém stání v elektrolytu od posledního měření. U těchto obrázků je vždy zachycen detail třech důležitých peaků síranů, na kterých lze růst nejlépe pozorovat. Jak bylo předpokládáno, dochází k postupnému nárůstu krystalů síranů a procentuálního zastoupením při různých dobách oxidace. Peak olova, který se nachází okolo úhlu  $31,5^\circ$  se mírně snižuje, což je dle předpokladů.



Obr. 5.13 Snímky difraktogramů s detailem pro doby 1 až 5 hodin oxidace v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu  $H_2SO_4$

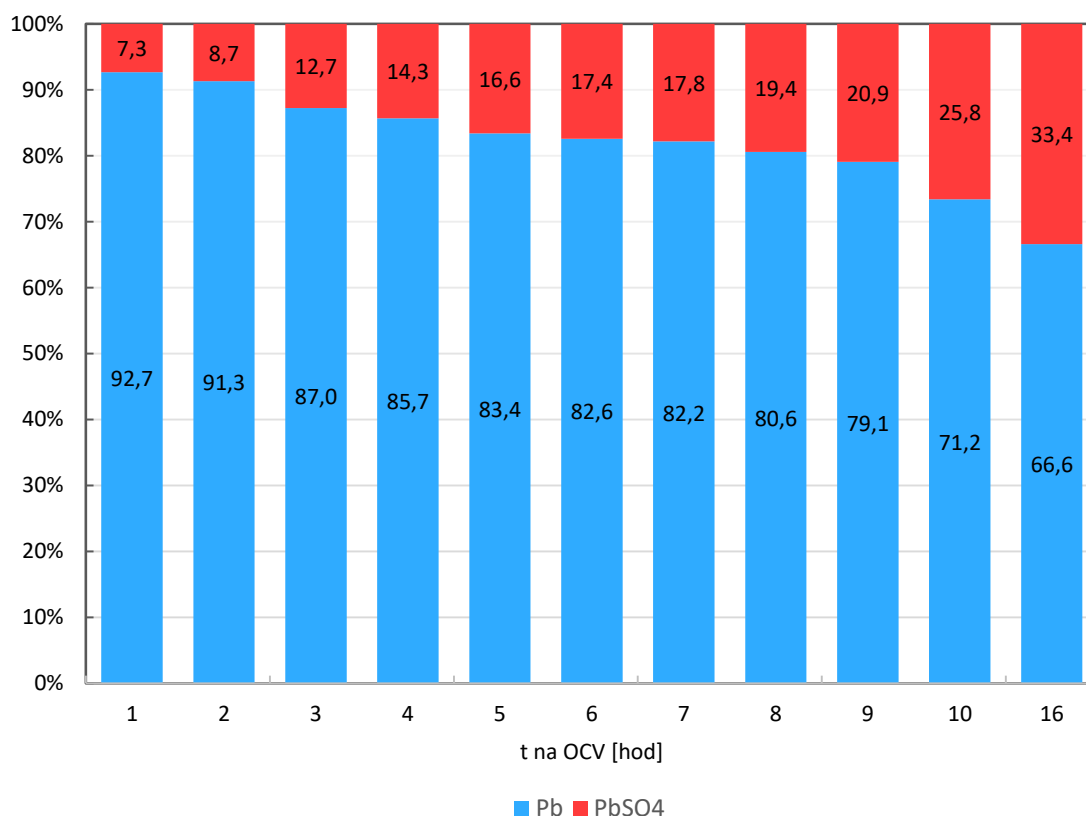


Obr. 5.14 Snímky difraktogramů s detailem pro doby 5 až 10 hodin oxidace v elektrochemické cele a po 6 hod. stání v 33% elektrolytu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Po takto naměřených všech průběhů nás zajímalo procentuální zastoupení síranů pro různé doby anodické oxidace záporné elektrody. Abychom zachovali přesnost, musela Rietveldova analýza probíhat za stejných podmínek pro všechny naměřené průběhy. Důležitými parametry pro zachování přesnosti byla přednostní orientace rovin olova  $hkl$  (3 2 0) s koeficientem potlačení rovin 3,86 a u síranů  $hkl$  (2 1 0) a koeficient zvýraznění rovin 0,424. Tyto parametry byly v programu PDXL 2 fixovány, tudíž se nemění. Po provedení analýzy byly výsledky uspořádány do tabulky Tab. 5.2 a do sloupcového grafu Obr. 5.15.

Tab. 5.2 Tabulka procentuálního zastoupení olova a síranů při různých dobách oxidace na potenciálu OCV:

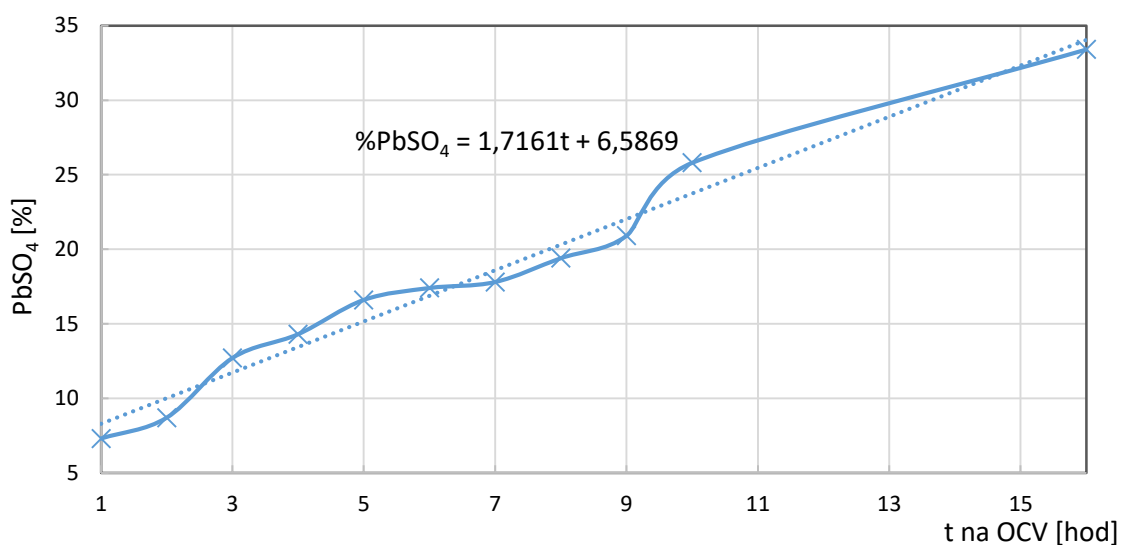
t na OCV [hod]	čisté Pb	1	2	3	4	5
Pb [%]	99,9	92,7	91,3	87	85,7	83,4
PbSO <sub>4</sub> [%]	0,1	7,3	8,7	12,7	14,3	16,6
t na OCV [hod]	6	7	8	9	10	16
Pb [%]	82,6	82,2	80,6	79,1	71,2	66,6
PbSO <sub>4</sub> [%]	17,4	17,8	19,4	20,9	25,8	33,4



Obr. 5.15 Sloupcový graf procentuálního zastoupení olova a síranů při různých dobách oxidace na potenciálu OCV

Jak lze zaznamenat, hodnota procentuálního zastoupení síranů roste s časem oxidace při potenciálu OCV, což odpovídá teoretickým předpokladům. V některých případech není růst krystalů na povrchu olověného plechu až tak markantní, jako například v časech 5, 6, 7 hodin na OCV, ale potvrdilo se, že sírany na povrchu elektrody vykazují postupný nárůst. Zajímavá rychlá změna růstu byla zaznamenána při přechodu z 9 na 10 hodin, kdy hodnota procentuálního zastoupení byla téměř třikrát vyšší než v ostatních časech (změna o 5 %). Předpokládaná vyšší změna byla také zaznamenána při

6 hodinovém stání v elektrolytu, kdy hodnota krystalů síranu se zvýšila o téměř 8 %. Z těchto výsledků plyne, že i při potenciálu OCV – Open circuit voltage (napětí naprázdno) dochází k pomalému nárůstu krystalů síranů a dochází tak k sulfataci elektrody. Dále byl pro představivost vytvořen graf závislosti procentuálního zastoupení síranů na čase, který lze sledovat na Obr. 5.16. Růst krystalů síranů olovnatého je v závislosti na čase téměř lineární, kdy částečně vzniklá chyba (0,618 % - průměrná hodnota převzata z programu PDXL 2) se může vyskytnout z důvodu náročných analýz. Křivka byla proložena a byla zobrazena rovnice.

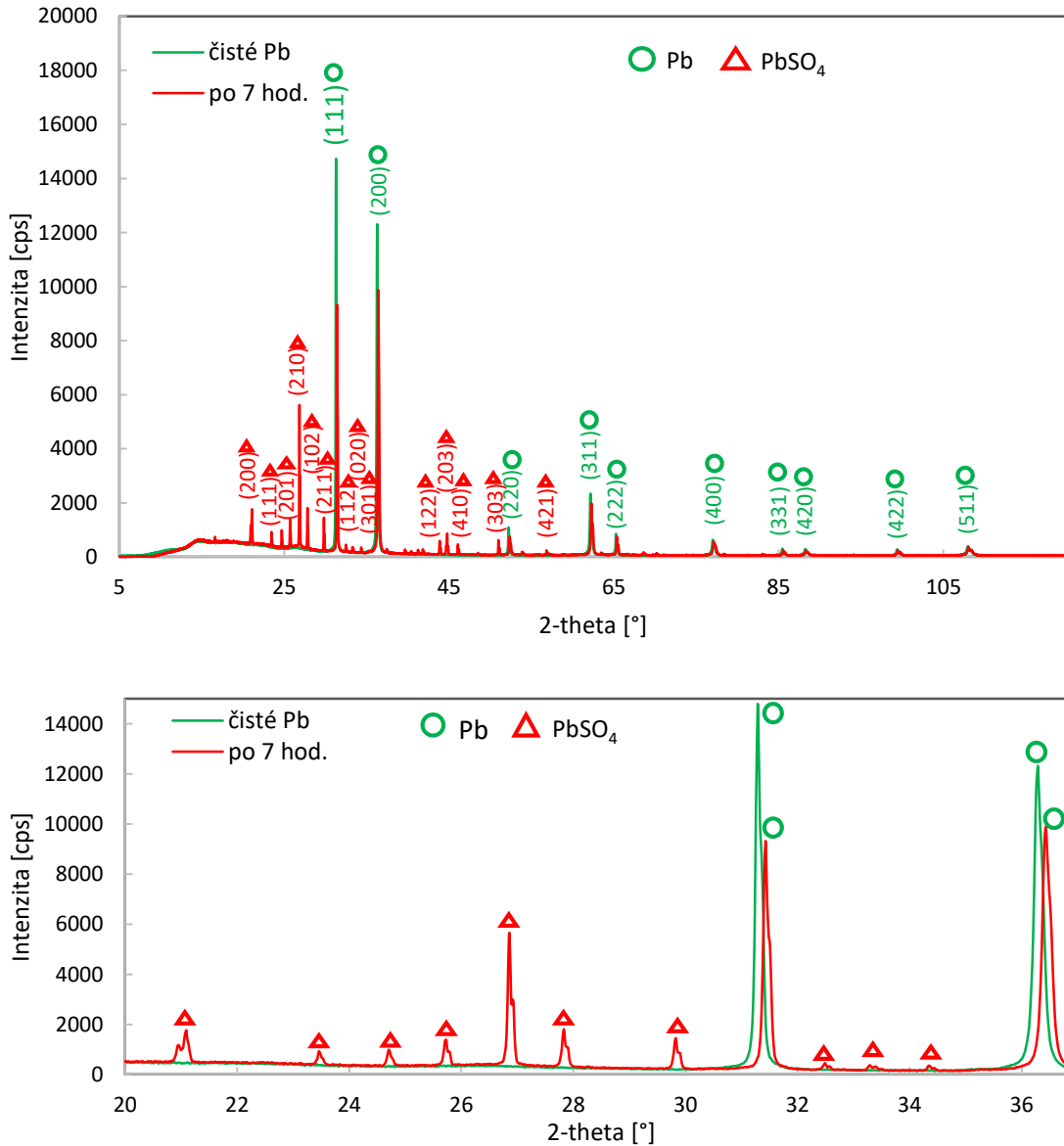


Obr. 5.16 Graf závislosti procentuálního zastoupení krystalů síranů na čase při OCV

V této fázi by bylo vhodné zmínit analýzu velikost krystalů, s využitím programu PDXL 2. Předpokladem bylo, že využijeme jednu z možných metod, jako jsou Halder – Wagnerova analýza, Williams - Hallova metoda nebo jinou metodu, která by nám přinesla informaci o velikosti krystalů. Bohužel nebylo předpokládáno, že velikost krystalů síranu olovnatého  $PbSO_4$  budou rozměrově větší než 200 nm, což je hranice, kterou přístroj Rigaku Miniflex HR 600 je schopen změřit s dostatečnou přesností. Uvedené analýzy poukazují na vysoké hodnoty velikosti krystalitů, které jsou však zatíženy velkou chybou, a proto nejsme schopni analýzu velikosti částic provést.

V poslední řadě byl změřen průběh při OCV po 7 hodinách stání v elektrolytu v celém rozsahu od 5° po 120° s krokem 0,01° a rychlostí 0,5°/min. Pro viditelné srovnání nárůstu krystalů síranů byl tento průběh spolu s průběhem čistého olova vložen do Obr. 5.17, kde je zachycen detail od 20° do 39°, na kterém je patrný největší rozdíl. Jak si lze všimnout, průběh se zcela liší od čistého olova. Nejen že přibýly peaky síranu olovnatého, ale taky se snížily peaky čistého olova. Dále došlo k posunu těchto peaků,

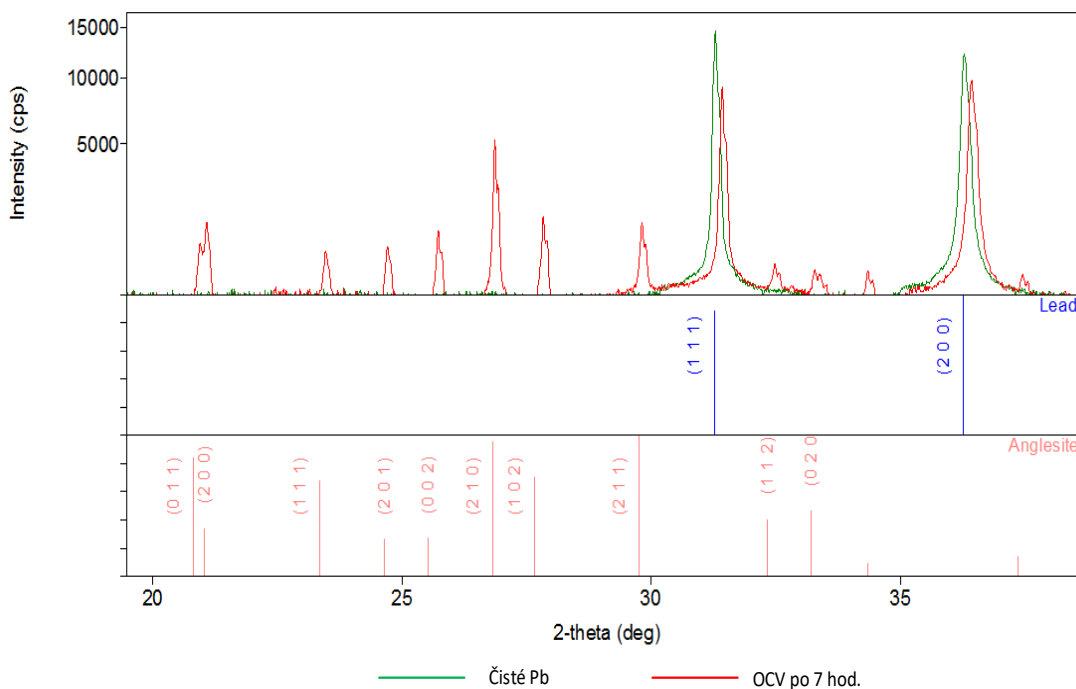
což je způsobeno změnou množství elektrolytu nad měřenou elektrodou nebo drobným posunem elektrody. Tato chyba je korigována v programu PDXL 2. Dále byla zjištěna i hodnota procentuálního zastoupení olova a síranu olovnatého, kdy olovo činí 58,7 % a  $PbSO_4$  41,3 %. Tyto parametry nejsou zaznamenány ve vyhodnocení výše, ale nárůst se projevuje stejným způsobem podle předpokladů.



Obr. 5.17 Snímky difraktogramů s detailem pro čisté olovo a po 7 hodinách anodické oxidace v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu  $H_2SO_4$

Na Obr. 5.18 lze pozorovat ukázkou (převzato z PDXL 2) jednoho difrakčního obrazce od 20° do 39° úhlu 2-theta, který je jen částí profilu čistého olova a naměřeného celého průběhu při OCV. Na těchto obrázcích můžeme sledovat všechny výše zmíněné fáze. U každé fáze jsou zmíněny roviny  $hkl$  a jsou to roviny, od kterých při daném úhlu

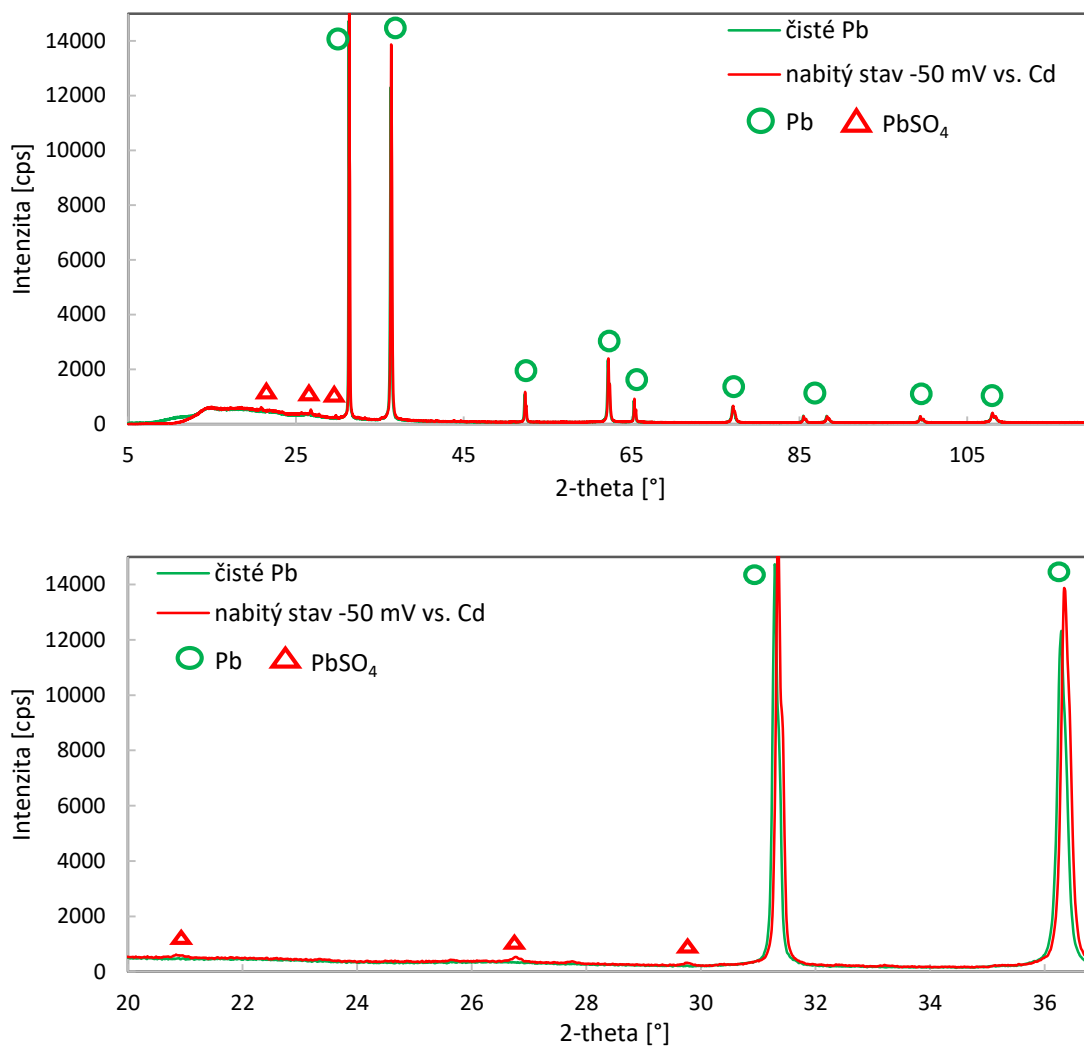
dochází k interferenčnímu odrazu rentgenových paprsků a vzniku lokálního maxima. Peak, který protíná modrou čáru je peak olova a který červenou je peak síranu olovnatého.



Obr. 5.18 Detailní zobrazení jednotlivých fází pro čisté olovo a pro 7 hodinové stání v 33% elektrolytu  $H_2SO_4$

### 5.6.3 Přechod do nabitého stavu

Tato část experimentální části je zaměřena na přechod z OCV do nabitého stavu při potenciálu -50 mV vs. Cd/Cd<sup>2+</sup> referenční elektroda. Při přechodu do nabitého stavu se předpokládá, že dojde k redukci krystalů síranů olovnatého na čisté olovo, jak je z teoretických poznatků známo. V první fázi byla cela napuštěna elektrolytem a dále byla připravena procedura (LSV – Linear Sweep Voltametry), pomocí které přejdeme z potenciálu OCV 0,127 V na potenciál -50 mV s rychlostí přechodu 1 mV/s. Jakmile přechod proběhl a hodnota se na potenciostatu ustálila na -50 mV, elektrolyt mohl být vypuštěn do roviny s elektrodou a mohlo začít měření na XRD. Změřen byl celý rozsah od 5° do 120° s krokem 0,01° a rychlostí 0,5°/min. Naměřený průběh spolu s detailem, kde se nacházejí zbytkové peaky síranů lze sledovat na Obr. 5.19.

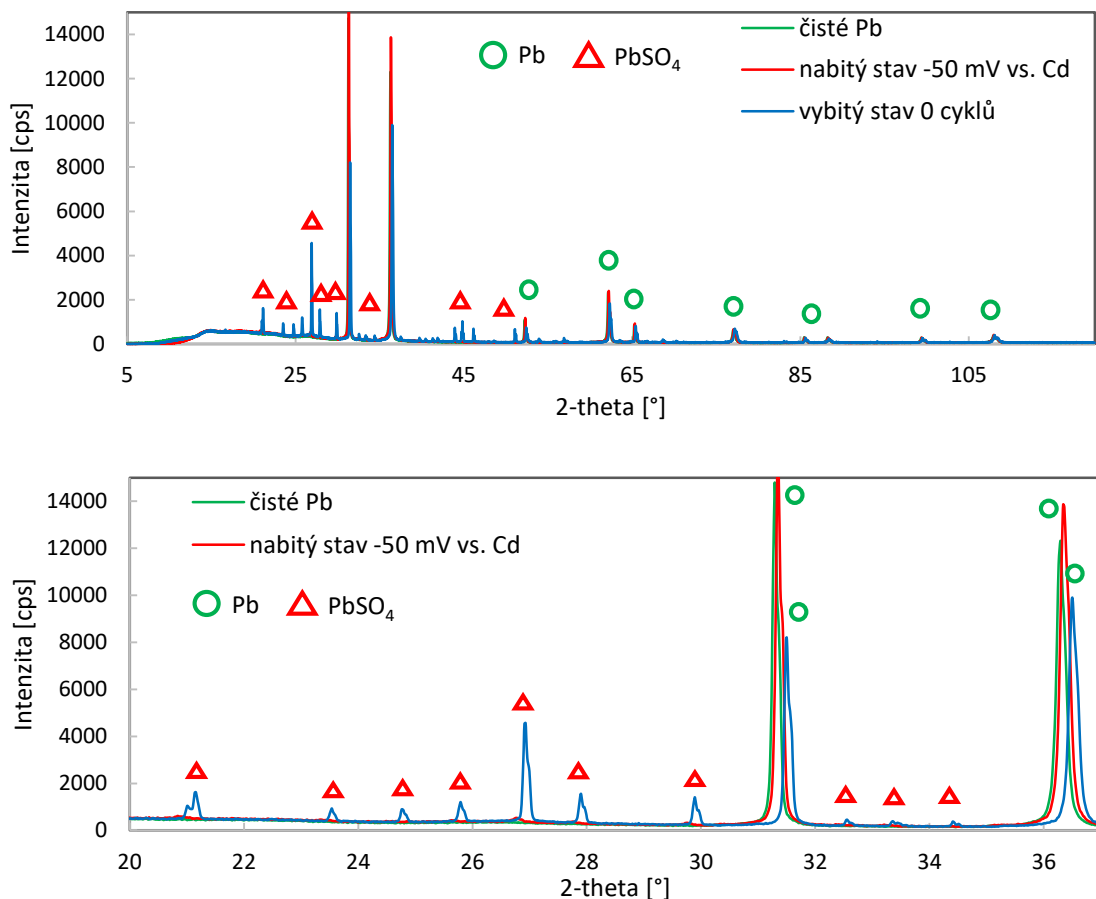


Obr. 5.19 Difraktogram celého a detailního průběhu pro čisté olovo a nabitý stav při potenciálu -50 mV vs. Cd/Cd<sup>2+</sup> ref. el. v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Z těchto snímků lze zpozorovat, že průběh v nabitém stavu obsahuje malé stopy síranu olovnatého, které jsou na snímku v detailním zobrazení patrné. Lze říct, že došlo k téměř úplné redukci krystalů síranů olovnatého, což bylo předpokládáno. Z Rietveldových analýz bylo zjištěno, že procentuální zastoupení olova činí 97,3 % a síranu olovnatého 2,66 %. Tyto Rietveldové analýzy byly provedeny ve stejném nastavení přednostní orientace a koeficientu zvýraznění / potlačení rovin jako v kapitole 5.6.2. Peaků olova lehce nabraly vyšších intenzit oproti měření na čistém olovu. Posun peaků vlivem nerovností povrchu byl opět zkorigován v programu PDXL 2. Rietveldova analýza pro nabitý stav při potenciálu -50 mV byla provedena s přesností  $R_{WP} = 10,3 \%$ .

### 5.6.4 Přejchod do vybitého stavu

Tato část vyhodnocení byla věnována přechodu do vybitého stavu oloveného článku. V tuto chvíli se nacházíme v nabitém stavu na potenciálu  $-50 \text{ mV vs. Cd/Cd}^{2+}$  referenční elektroda. Nyní opět pomocí procedury LSV – Linear Sweep Voltametry přejdeme na potenciál  $0,3 \text{ V vs. Cd/Cd}^{2+}$ . Zde je důležité, aby přechod do stavu vybitého prošel s dostatečně jemným krokem a ne skokově. Pokud bychom nezvolili dostatečně plynulý přechod (rychlost přechodu  $1 \text{ mV/s}$ ), elektroda by nestihla dostatečně zoxidovat a krystaly síranu by se nemusely vytvořit nebo by se vytvářely v průběhu měření v difraktometru. Předpokladem tohoto měření je, se dostat na druhou stranu nabíjecí a vybíjecí charakteristiky, kde dochází k oxidaci olova, tedy ke změně z *Pb* na *PbSO<sub>4</sub>*. Jakmile byla procedura připravena, opět byl vypuštěn elektrolyt z cely tak, aby byl v rovině s měřicí elektrodou. Poté bylo nastaveno měření obdobně jako při přechodu do nabitého stavu, tedy  $5^\circ - 120^\circ$  s krokem  $0,01^\circ$  a rychlostí  $0,5^\circ/\text{min}$ . Následovalo spuštění měření na XRD. Naměřený difraktogram spolu s detailem lze pozorovat na Obr. 5.20.



Obr. 5.20 Difraktogram celého a detailního průběhu pro čisté olovo, nabitý a vybitý stav při potenciálu  $0,3 \text{ V vs. Cd/Cd}^{2+}$  ref el. V elektrochemické cely a v 33% elektrolytu  $\text{H}_2\text{SO}_4$

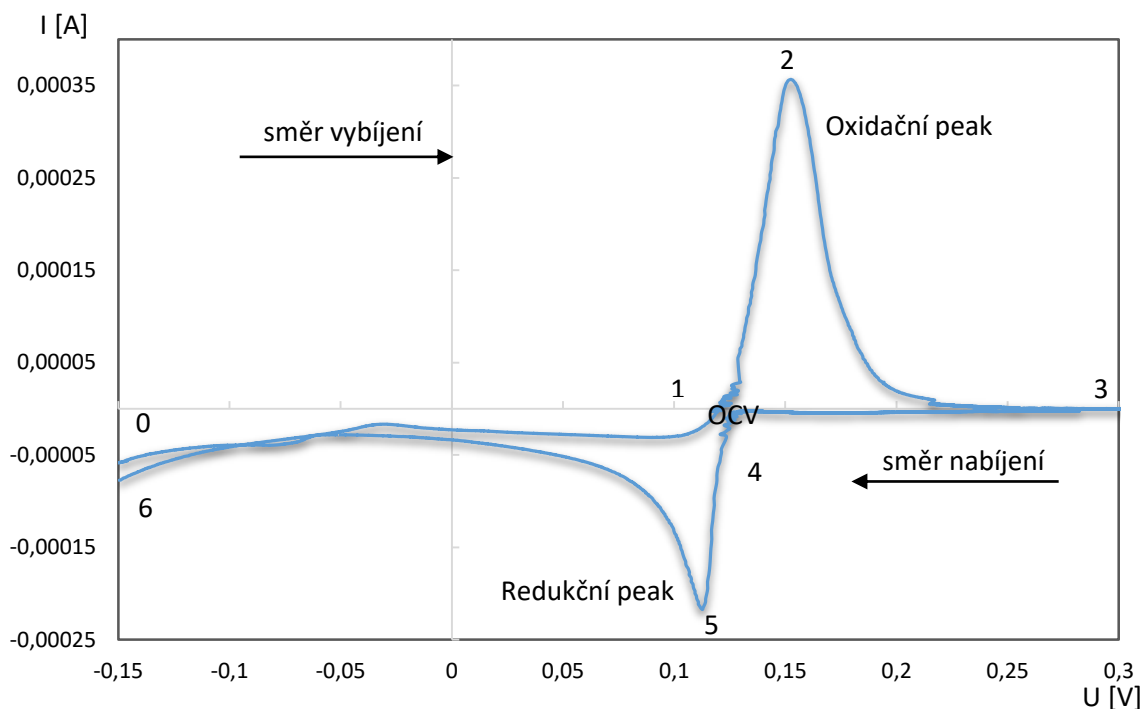
Z těchto snímků lze pozorovat markantní rozdíl mezi čistým olovem, olovem nabitým a ve vybitém stavu. U vybitého stavu, lze pozorovat strmý nárůst peaků síranu olovnatého, což odpovídá teoretickým předpokladům, které říkají, že při přechodu do vybitého stavu dochází k růstu síranů na olovenou elektrodu. Dále bylo z Rietveldových analýz zjištěno procentuální zastoupení jednotlivých fází. Při vybitém stavu je procentuální zastoupení olova 56,2 % a síranů 43,8 %. Tyto Rietveldové analýzy byly provedeny ve stejném nastavení přednostní orientace a koeficientu zvýraznění / potlačení rovin jako v kapitole 5.6.2. Co se týče peaků olova, intenzita byla výrazně potlačena a zůstává otázkou, čím je tento problém způsoben. Posun peaků vlivem nerovností povrchu byl opět zkorigován v programu PDXL 2. Rietveldova analýza pro vybitý stav při potenciálu 0,3 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup> byla provedena s přesností  $R_{WP} = 16,6 \%$ .

### 5.6.5 Měření cyklování elektrod pomocí CV – Cyclic Voltametry

Tato část vyhodnocení je věnována měření cyklické voltametrie oloveného článku měřeného v elektrochemické In-situ cele. Principem cyklické voltametrie je průchod proudu skrze zkoumanou soustavu. Při cyklické voltametii dochází k vnucení potenciálu pracovní elektrodě (vůči elektrodě referenční, pokud je přítomna), která je ponořena do roztoku. V první fázi byla cela plně napuštěna elektrolytem a byla připravena procedura pro měření CV. V našem případě byl počáteční bod na potenciálu  $OCV = 0,127 \text{ V vs. Cd/Cd}^{2+}$  a poté byl zajištěn pomocí metody LSV přechod do vybitého stavu na potenciál 0,3 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup> (počáteční bod). Z tohoto bodu byl přechod do stavu nabitého, který tvořil zlomový bod o potenciálu -0,15 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup> a posléze byl potenciál vrácen zpět na počátečních 0,3 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup>. Tímto způsobem byl zajištěn jeden cyklus, kdy rychlost přechodu byla 1 mV/s. V našem případě byl průběh vždy měřen na XRD ve vybitém stavu v opět celém rozsahu 5°- 120° s krokem 0,01° a rychlostí 0,5°/min. Před zahájením měření na XRD musel být z cely opět stáhnut elektrolyt do roviny a poté bylo měření zahájeno. Po naměření všech difraktogramů následovalo vyhodnocení v PDXL 2. Veškeré parametry analýzy jako jsou přednostní orientace rovin, koeficient zvýraznění / potlačení rovin, difrakční obrazce z databáze PDF2 byly nastaveny stejně jako v kapitole 5.6.2. Rietveldovy analýzy proběhly s odchylkou  $R_{WP} < 17,5 \%$ . Hodnoty odchylek  $R_{WP}$  jsou vyšší z důvodu obtížnosti určení přednostní orientace síranu olovnatého.

Na Obr. 5.21 byl zobrazen jeden průběh cyklické voltametrie (nabíjení a vybíjení) na záporné elektrodě oloveného článku. Jak lze pozorovat, křivka je rozdělena na dvě poloviny, kdy jedna část vytváří přechod do vybitého stavu a druhá do nabitého stavu, kdy zlomový bod se nachází okolo OCV potenciálu. Při vybíjení lze pozorovat za OCV strmý nárůst proudu a poté podobně strmý pokles proudu až na potenciál vybití, tedy

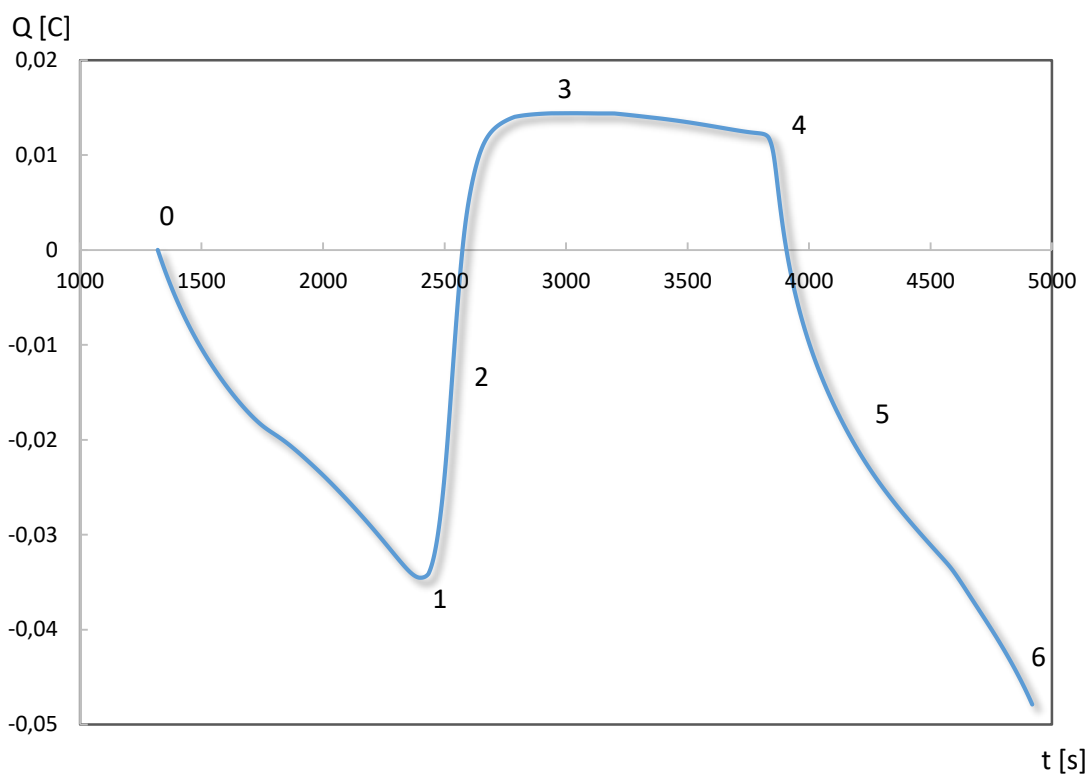
0,3 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup>. Tímto růstem / poklesem proudu vytváříme tzv. oxidační peak, kdy dochází k oxidaci záporné elektrody a na oloveném plechu se vytvářejí krystaly síranu olovnatého. Při nabíjení dochází k podobnému jevu jako při vybíjení, ale průběh je v opačném směru. Opět dochází k poklesu a k růstu proudu a v této fázi vytvářejí tzv. redukční peak, kdy dochází k redukci krystalů síranů olovnatého na čisté olovo.



Obr. 5.21 Ukázka jednoho cyklu záporné elektrody v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

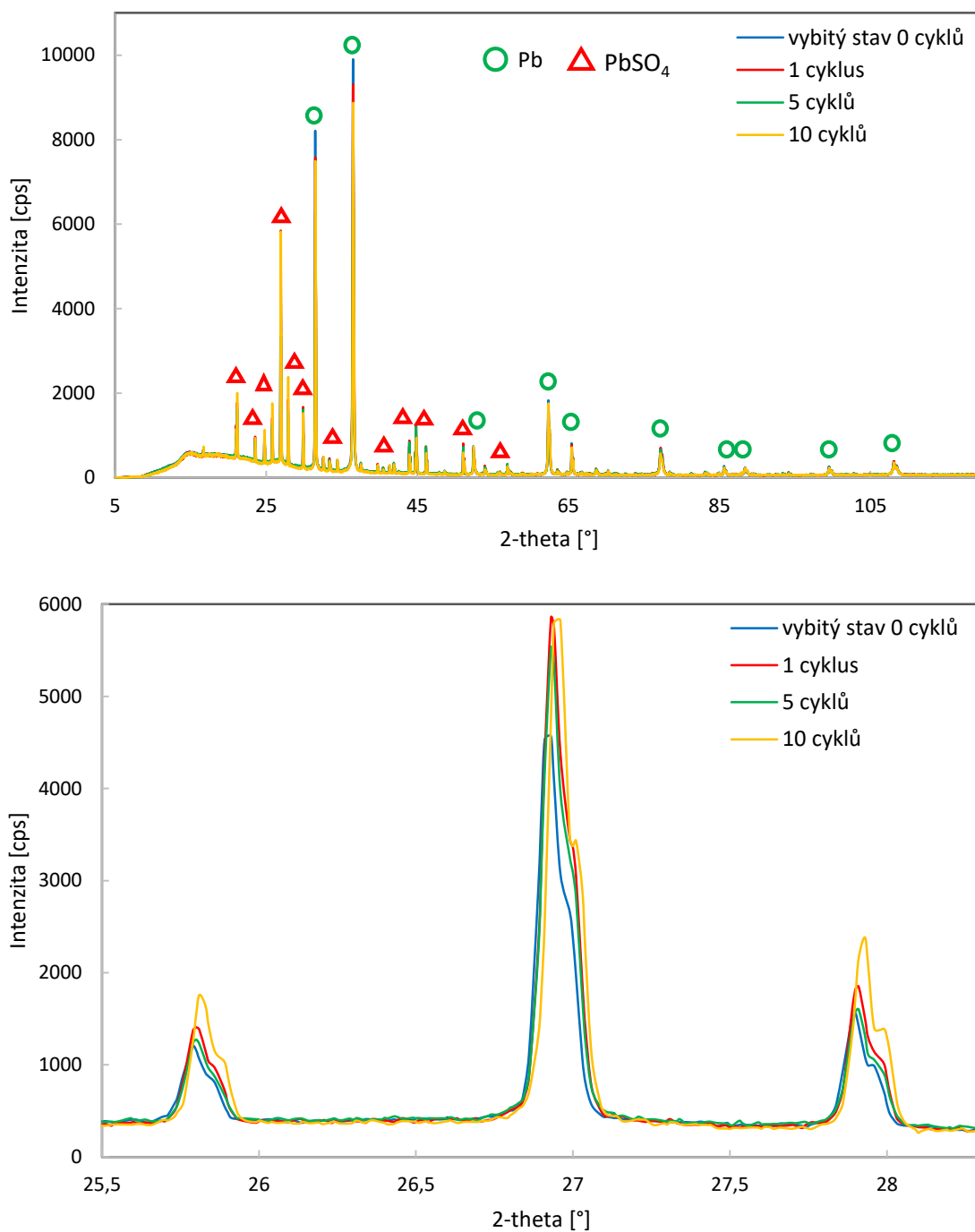
Jak si lze všimnout, na výše zmíněném grafu lze sledovat očíslované jednotlivé body na křivce. Díky těmto bodům lze pozorovat na Obr. 5.22 chování změny náboje na záporné elektrodě. Při přechodu z bodu 0 na 1 se náboj na záporné elektrodě snižuje. Jakmile dojde k nárůstu / poklesu proudu mezi body 1,2 a 3 až do stavu vybití 0,3 V vs. Cd/Cd<sup>2+</sup>, záporná elektroda přijímá náboj a pak se ustálí a nemění se. Od bodu 4 až 6 dochází k postupnému poklesu náboje na elektrodě díky nabíjení (dodává náboj kladné elektrodě).

Celková bilance náboje není zcela reverzibilní, to znamená, že nabíjení spotřebovává výrazně více proudu než vybíjení, což je jednak v souvislosti s vývinem vodíku v oblasti bodu 6, kde křivka proudu směřuje k záporným proudovým hodnotám, a také v souvislosti s procesem rozpouštění síranů v elektrolytu (rozpuštěnost není nulová).



Obr. 5.22 Graf závislosti náboje na čase při jednom cyklu záporné elektrody v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu  $H_2SO_4$

Naměřené difraktogramy cyklické voltametrie lze pozorovat na Obr. 5.23. V grafech je zobrazen průběh ve vybitém stavu bez cyklování a poté průběhy po 1,5 a 10 cyklech. Jak lze pozorovat v detailním zobrazení, dochází ke změně intenzity a šířky jednotlivých peaků s počtem cyklování. Z teorie vyplývá, že životnost baterie a počet cyklů závisí především na hloubce vybití akumulátoru. Čím baterie bude méně vybitá a bude se udržovat v nabitém stavu, tím bude její životnost v počtech cyklů vyšší a naopak. Pokud v našem případě dochází k pomalému nárůstu krystalů síranů ve vybitém stavu s počtem cyklování, může zde existovat spojitost s životností akumulátoru, kdy může docházet ke změně kapacity akumulátoru vlivem cyklování. K tomuto jevu dochází tím způsobem, že některé krystaly síranů se při opětovném nabíjení nezúčastňují chemických reakcí a nedochází tak k jejich uvolňování od olovené elektrody (zaryty v pórech olova). Tímto dochází k pomalé sulfataci a baterie ztrácí životnost a kapacitu. Proto se doporučuje baterii pravidelně udržovat v nabitém stavu.



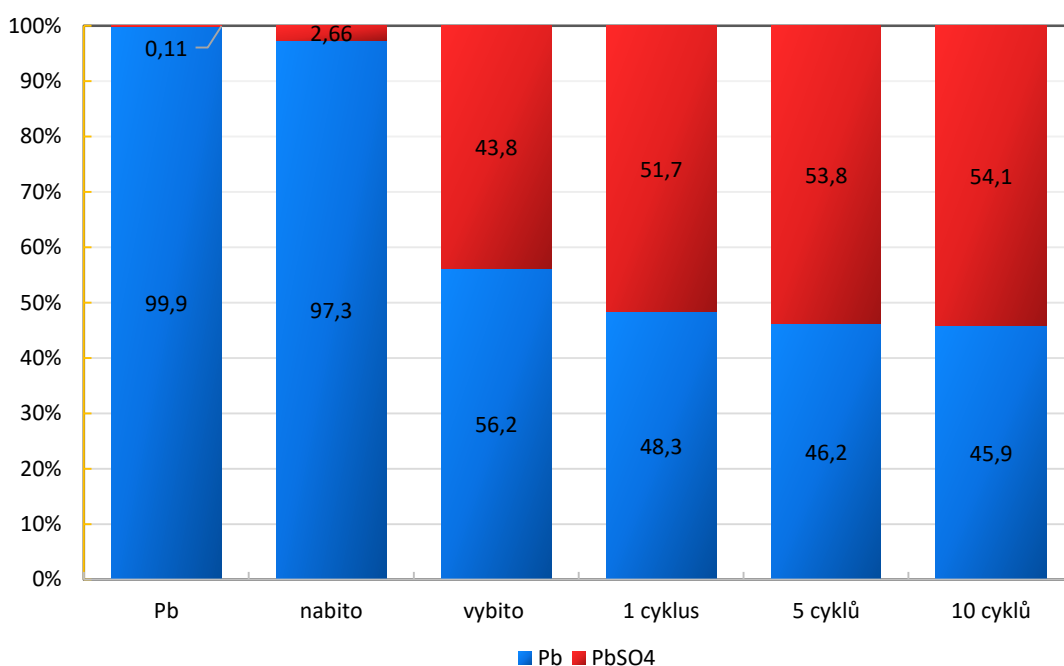
Obr. 5.23 Snímky difraktogramů s detailem po 0, 1, 5 a 10 cyklech ve vybitém stavu v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Po změření nás opět zajímalo procentuální zastoupení jednotlivých fází po cyklické voltametrii. Abychom byli schopni výpočet provést, musely být splněny stejné podmínky (přednostní orientace, koeficient zvýraznění / potlačení rovin, atp.), pro všechny měření CV, obdobně jak bylo zmíněno v kapitole 5.6.2. Po provedení analýz byla vytvořena tabulka Tab. 5.3 a sloupcový graf viz Obr. 5.24, kde se nachází

procentuální zastoupení jednotlivých fází. Pro informaci a lepší porovnání byly do tabulky přidány i hodnoty ve stavu nabitém a vybitém.

Tab. 5.3 Tabulka procentuálního zastoupení olova a síranů olovnatého při nabitém, vybitém stavu a při 1, 5 a 10 cyklech v in-situ cele a v 33% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

STAV	čisté Pb	nabito	vybito	1 cyklus	5 cyklů	10 cyklů
Pb [%]	99,9	97,3	56,2	48,3	46,2	45,9
PbSO <sub>4</sub> [%]	0,11	2,66	43,8	51,7	53,8	54,1



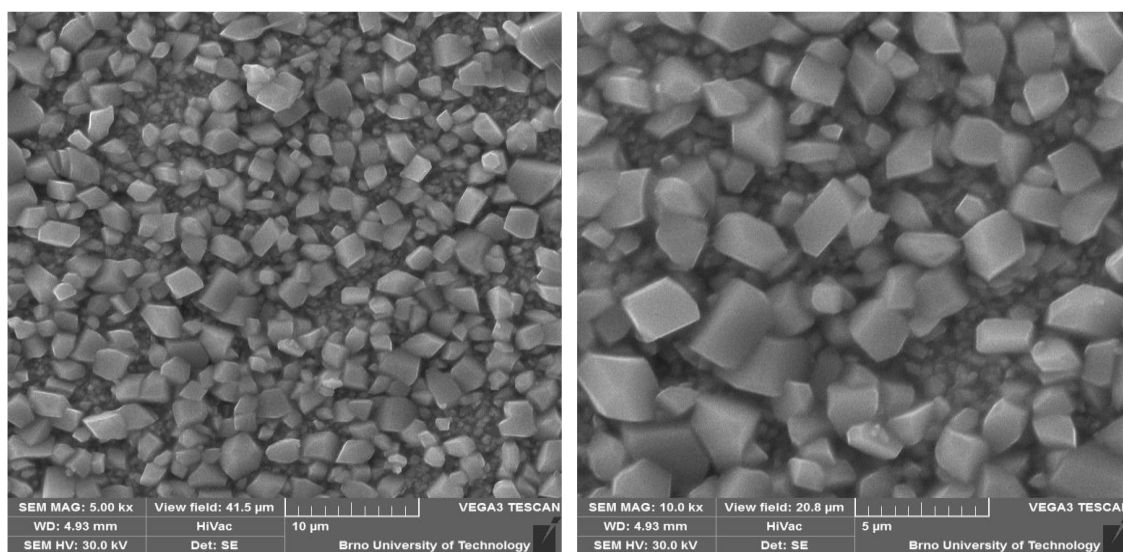
Obr. 5.24 Sloupcový graf procentuálního zastoupení olova a síranů olovnatého při nabitém, vybitém stavu a při 1, 5 a 10 cyklech v elektrochemické cele a v 33% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Jak lze pozorovat, hodnota procentuálního zastoupení při cyklické voltametii pro 1, 5 a 10 cyklů se mění jen o velice malé procento. Při přechodu ze stavu vybitého do stavu jednoho cyklu došlo k nárůstu síranu olovnatého téměř o 8 %. Poté už krystaly síranu olovnatého nerostou v tak silné míře, ale dochází k malému nárůstu okolo 1 %. Se zvyšujícím se počtem cyklování lze tedy předpokládat, že krystaly síranu ve vybitém stavu budou neustále navyšovat svoje zastoupení. Při nabití takového akumulátoru bude i v nabitém stavu malé procento síranů, které se bude vlivem cyklování zvyšovat. Síraný jako takové nejsou škodlivé, ale škodlivá je zejména jejich velikost, která omezuje životnost akumulátoru.

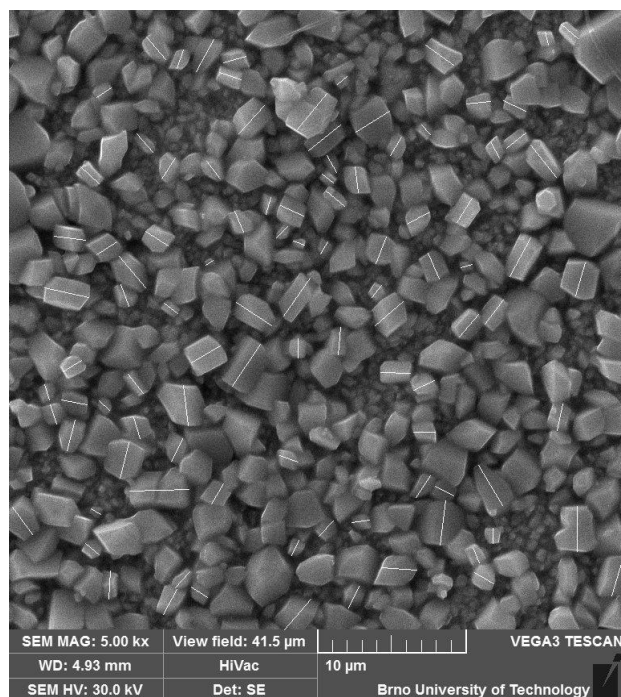
## 5.7 Diagnostika růstu $PbSO_4$ krystalů s využitím SEM mikroskopu

Tato část experimentu byla věnována zkoumáním krystalů  $PbSO_4$ , které doposud vyrůstaly na olověné elektrodě v in-situ cele. Protože jak už bylo zmíněno v kapitole 5.6.2, přístroj Rigaku Miniflex HR 600 je schopen měřit částice do 200 nm, což v našem případě byla tato hodnota s velkou pravděpodobností překročena. Pro ověření byla tedy po veškerých měření cyklické voltametrie olověná elektroda snímána elektronovým mikroskopem Tescan Vega 3.

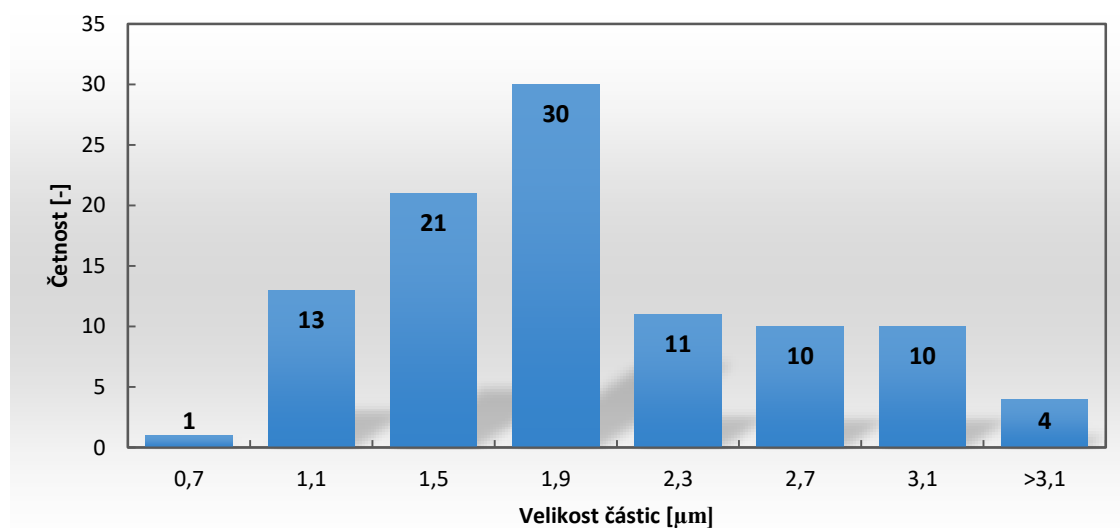
Olověná elektroda byla fixována na goniometr a vložena do komory elektronového mikroskopu. Dále byl celý proces řízený přes počítačový software, kde hlavními nastavovanými parametry bylo přiblížení, zaostření, kontrast, jas a intenzita paprsku. Po vložení vzorků elektrod proběhlo odčerpání komory na hodnotu  $10^{-3}$  Pa a poté mohlo být aktivováno vysoké napětí. Detekovány byly pouze sekundární elektrony - tyto elektrony jsou vyraženy z vnější elektronové slupky atomů ve vzorku a nesou informaci o morfologii povrchu. Bylo pozorováno, že povrch se skládá z krystalů  $PbSO_4$  o rozměrech okolo  $1\ \mu\text{m} - 3\ \mu\text{m}$ , které vytvářejí kompaktní vrstvu na povrchu olověné elektrody, ale lze zpozorovat i podkladový materiál z olova, jak je zaznačeno na Obr. 5.25. Pro přesnější charakterizaci byla distribuce velikosti částic změřena v programu Fiji – Image J, kdy bylo náhodně vybráno 100 částic a měřeny byly jejich rozměry, viz Obr. 5.25 (konkrétně délky). Tyto vzdálenosti byly poté rozděleny do 8 intervalů od  $0,7\ \mu\text{m}$  do  $3,1\ \mu\text{m}$ . Z těchto dat byl vytvořen graf četnosti, jak lze sledovat na Obr. 5.26.



Obr. 5.25 Ukázka depozice  $PbSO_4$  na olověné elektrodě po měření cyklické voltametrie



Obr. 5.26 Vyznačené kóty 100 naměřených částic PbSO<sub>4</sub>



Obr. 5.27 Velikost a množství distribuovaných částic síranu olovnatého PbSO<sub>4</sub>

Z těchto dat byla zjištěna průměrná velikost částic síranů, která vychází 1,8 µm. Ze snímků je patrné, že krystaly síranů zcela zaplňují jednotlivé póry olovené elektrody. Otázkou zůstává, zda by se krystaly síranů dále zúčastňovaly chemických reakcí, anebo by došlo k tzv. tvrdé sulfataci, kdy krystaly v průběhu nabíjení nepřechází zpět na olovo, zůstávají v elektrodě v oxidovaném stavu a tvoří tzv. neaktivní složku elektrodové hmoty. Při zpracování snímků, bylo rozlišení 768 x 858 pixelů (110 DPI), skutečná velikost 5000

krát přibližného snímku je 41,29 x 46,16  $\mu\text{m}$ , z čehož plyne velikost jednoho pixelu přibližně na 53,7 nm. Tato velikost pixelu může v malé míře ovlivnit naše měření délek (nepřesné kótování) krystalů  $\text{PbSO}_4$  a způsobit tak chybu měření.

## 5.8 Odstranění přednostní orientace vlivem žíhání olova

Cílem kapitoly je příprava olověného plechu bez přednostní orientace. Kapitola popisuje vliv tepelného zpracování na přednostní orientaci. Hlavní část bude věnována odstraňování této přednostní orientace vlivem žíhání olova při různých teplotách a to: 270, 280, 290, 300 a 310  $^{\circ}\text{C}$ . Jak už bylo nastíněno v kapitole 5.6, materiál z olověného plechu vykazuje při fitování průběhu přednostní orientaci rovin. Tato přednostní orientace má poté i vliv na růst krystalů síranů olovnatého. Přednostní orientace ovlivňuje především intenzitu a šířku peaku, nikoliv pozici peaku. V našem případě vykazoval materiál olova přednostní orientaci rovin  $hkl$  ( $3\ 2\ 0$ ) a *March coefficient* 3,86 (hodnota koeficientu je  $> 1$ , tedy dochází k potlačení výskytu rovin  $hkl$ ). Tato přednostní orientace může být ovlivněna řadou faktorů. V našem případě byly elektrody připraveny metodou válcování, což je jeden z důvodů, který přednostní orientaci může ovlivnit. Další faktory mohou být přenášeny ze samotné výroby surového pásu olova, jeho zpracování, rovinnost atp.

### 5.8.1 Příprava elektrod a pracoviště

V první fázi bylo potřeba připravit nové vzorky pro měření. Olověné kolektory byly připraveny opět metodou válcování na tloušťku přířezu 0,4 mm. Na olověný vyválcovaný plech byly narýsovány kolektory o průměru 20 mm pomocí výsečnicku a dále byl zaznačen i směr válcování olověného plechu. Poté byly elektrody vystřiženy a očištěny (leštěny) od případných mastnot suchou papírovou utěrkou. Nutno podotknout, že při leštění muselo proběhnout s velkou opatrností, aby povrch elektrod nebyl nijak porušen (poškrábání, strhávání vrstvy).

V dalším kroku bylo třeba zvolit dostatečný počet vzorků, abychom měli představu o reprodukovatelnosti (opakovatelnosti) měření. Metoda spočívala v přípravě dvou elektrod pro každou teplotu žíhání v peci, pro žíhání na teplotu 270  $^{\circ}\text{C}$  byly elektrody tři. Tedy bylo dohromady 11 elektrod, které byly nejdříve proměřeny na rentgenovém difraktometru vždy poznačenou stranou směrem nahoru. Měření probíhalo v rozsahu  $29^{\circ}$  -  $90^{\circ}$  s krokem  $0,01^{\circ}$  a rychlostí  $4^{\circ}/\text{min}$ , kdy měření jednoho vzorku trvalo 17 minut. Tímto měřením byla zjištěna reprodukovatelnost měření olověného přířezu, kdy vyhodnocení reprodukovatelnosti bude věnováno kapitole 5.8.2.

Po naměření všech vzorků na XRD, byla vyhřáta pec na 270 °C. Po vyhřátí následovala 5 minutové stání, aby se teplota v celé peci ustálila a následovalo vložení první elektrody do pece. Po 8 minutách zahřívání byla elektroda v co možná nejrychlejším čase vyjmuta a ochlazena na Petriho misce. Po vytáhnutí vzorku došlo ke snížení teploty v peci a muselo se vyčkat, než se pec znovu ohřála na nastavenou teplotu a byl vložen druhý vzorek. Takto bylo měření opakováno pro všechny měřené teploty 270, 280, 290, 300 a 310 °C. Po takto připravených elektrodách následovalo vložení elektrod do držáku, kde byly fixovány lepící gumou a zarovnány s hranou držáku působením tlaku přes skleněnou Petriho miskou, jak lze pozorovat na obrázku Obr. 5.28. Po zarovnání proběhlo měření na XRD ve stejném rozsahu 29° - 90° s krokem 0,01° a rychlostí 4°/min. Jakmile byly vzorky změřeny, následovalo vyhodnocení měření, které je popsáno v následující kapitole 5.8.2.



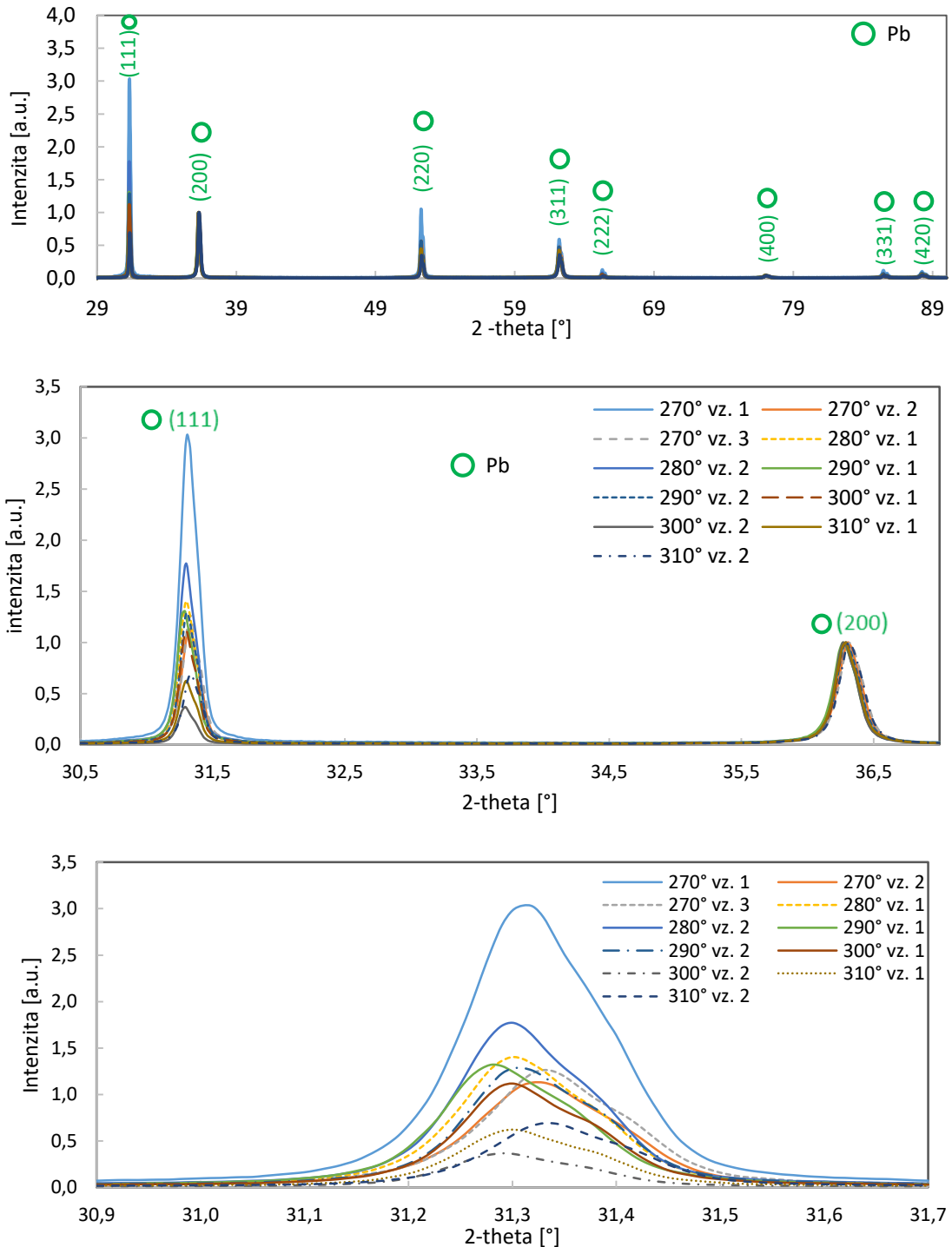
Obr. 5.28 Připravená olověná elektroda v držáku (holderu)

### 5.8.2 Vyhodnocení výsledků měření reprodukovatelnosti

V této části diplomové práce se zaměříme na vyhodnocení naměřených výsledků z 11 měřených elektrod. Jak už bylo zmíněno, elektrody byly vyrobeny z jednoho přířezu, vyválcovaného na tloušťku 0,4 mm, jak je popsáno podrobněji v kapitole 5.8.1. Po změření jednotlivých vzorků elektrod následovalo vyhodnocení v programu PDXL 2 pomocí Rietveldových analýz. Z Rietveldových analýz bylo patrné, že krystaly olova se orientují především ve směru rovin  $hkl$  (2 0 0) s koeficientem 0,399 nebo 1,452 a  $hkl$  (3 2 0) s koeficientem 3,6. Z toho plyne, že jsou tyto roviny přednostně orientovány v různých směrech, což je nežádoucí.

Po Rietveldových analýzách bylo provedeno zhodnocení měření 11 vzorků. Abychom byli schopni porovnávat jednotlivé difraktogramy, bylo zapotřebí pro lepší orientaci provést normování naměřených spekter, a to vůči hodnotě druhého peaku. V tomto případě bude druhý peak v difraktogramu nabírat vždy hodnoty 1 a ostatní peaky se mění v poměru k našemu druhému normovanému peaku. Na následující obrázku Obr. 5.29, lze pozorovat difraktogramy těchto 11 vzorků, kde byly detailně zobrazeny

hodnoty prvního a druhého peaku a poté jen prvního peaku. Tyto peaky  $hkl$  (1 1 1) a  $hkl$  (2 0 0) jsou pro nás nejdůležitější, protože jsou největší a tedy mají i největší zastoupení ve struktuře materiálu.



Obr. 5.29 Naměřené difraktogramy 11 olověných vzorků před žíháním, s normovaným druhým peakem a se zachycenými detaily změn prvního peaku

Z těchto difraktogramů lze říct, že reprodukovatelnost není ideální. Předpokladem bylo, že při měření budou difraktogramy téměř shodné, a tím pádem i struktura (vlivem válcování) bude stejná na celém přířezu. Naměřená data nesouhlasí s předpoklady a jednotlivé peaky (především první peak) jsou rozdílné jak v jejich šířce, tak i v jejich výšce. Šířka peaku udává velikost krystalů olova a výška intenzity odraženého záření od povrchu a od dané krystalografické roviny. Z tohoto měření lze usoudit, že vyválcovaný nežíhaný olověný přířez může mít v různých místech odlišnou přednostní orientaci rovin, (koeficient potlačení / zvýraznění rovin), tak i různou velikost krystalů olova. Z Halder – Wagnerových analýz (bez použití standardu) byly zjištěny velikosti krystalů olova pro jednotlivé vzorky. Velikosti těchto krystalů lze sledovat v tabulce Tab. 5.4.

Tab. 5.4 Tabulka velikosti krystalů olova pro jednotlivé vzorky před žiháním:

	Před žiháním										
Vzorek	270 vz. 1	270 vz. 2	270 vz. 3	280 vz. 1	280 vz. 2	290 vz. 1	290 vz. 2	300 vz. 1	300 vz. 2	310 vz. 1	310 vz. 2
Velikost [ang.]*	555 (128)	567 (123)	563 (124)	583 (147)	606 (163)	587 (155)	579 (137)	627 (169)	685 (192)	604 (160)	581 (149)

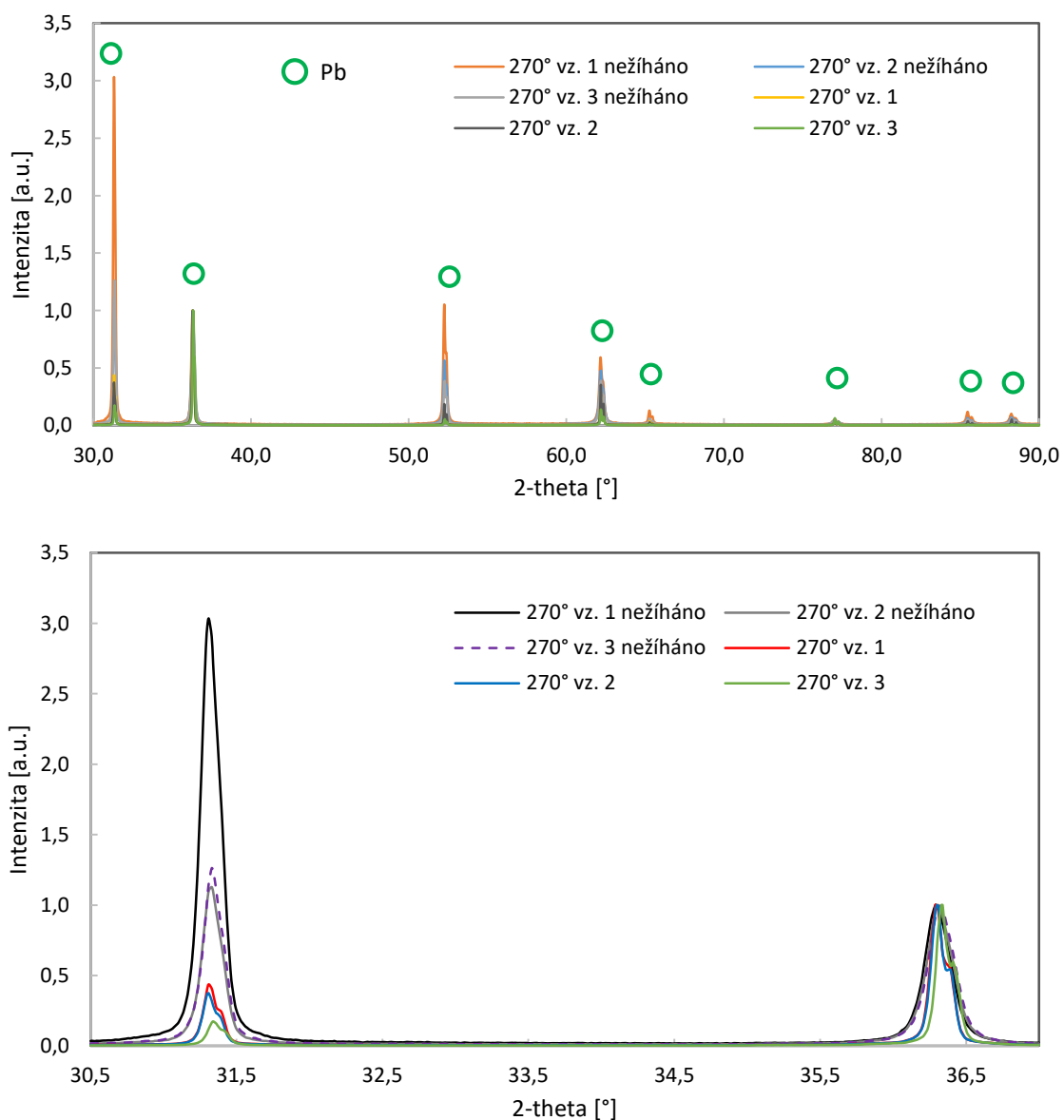
\* Hodnoty v kulatých závorkách udávají chybu k poslednímu číslu

### 5.8.3 Vyhodnocení naměřených výsledků při žihání olověných elektrod

V této části diplomové práce budou vyhodnoceny výsledky naměřených dat žíhaných olověných elektrod. Jak už bylo zmíněno v předchozí kapitole, tyto olověné elektrody podstupovaly žihání v peci na různé teploty. Olovo má teplotu tavení 327 °C, jelikož obsahuje i stopy antimonu hodnota teploty tavení je snížena (eutektická slitina), a proto byla zvolena maximální teplota 310 °C. Vlivem žihání se značně měnily difraktogramy všech vzorků, ale vykazování přednostní orientace zůstala v některých případech neměnná nebo se mírně zlepšila. Proto můžeme říct, že vlivem žihání se olověný plech přednostní orientace úplně nezbaví, ale dokáže ji ve většině rovin *hkl* odstranit. Tyto výsledky budou vyhodnocovány postupně pro každou teplotu zvlášť pro lepší přehlednost a orientaci v grafech. Nutno podotknout, že grafy byly opět normovány podle druhého peaku, tedy nabývá vždy hodnoty 1.

## Teplota žihání olověných elektrod při 270 °C

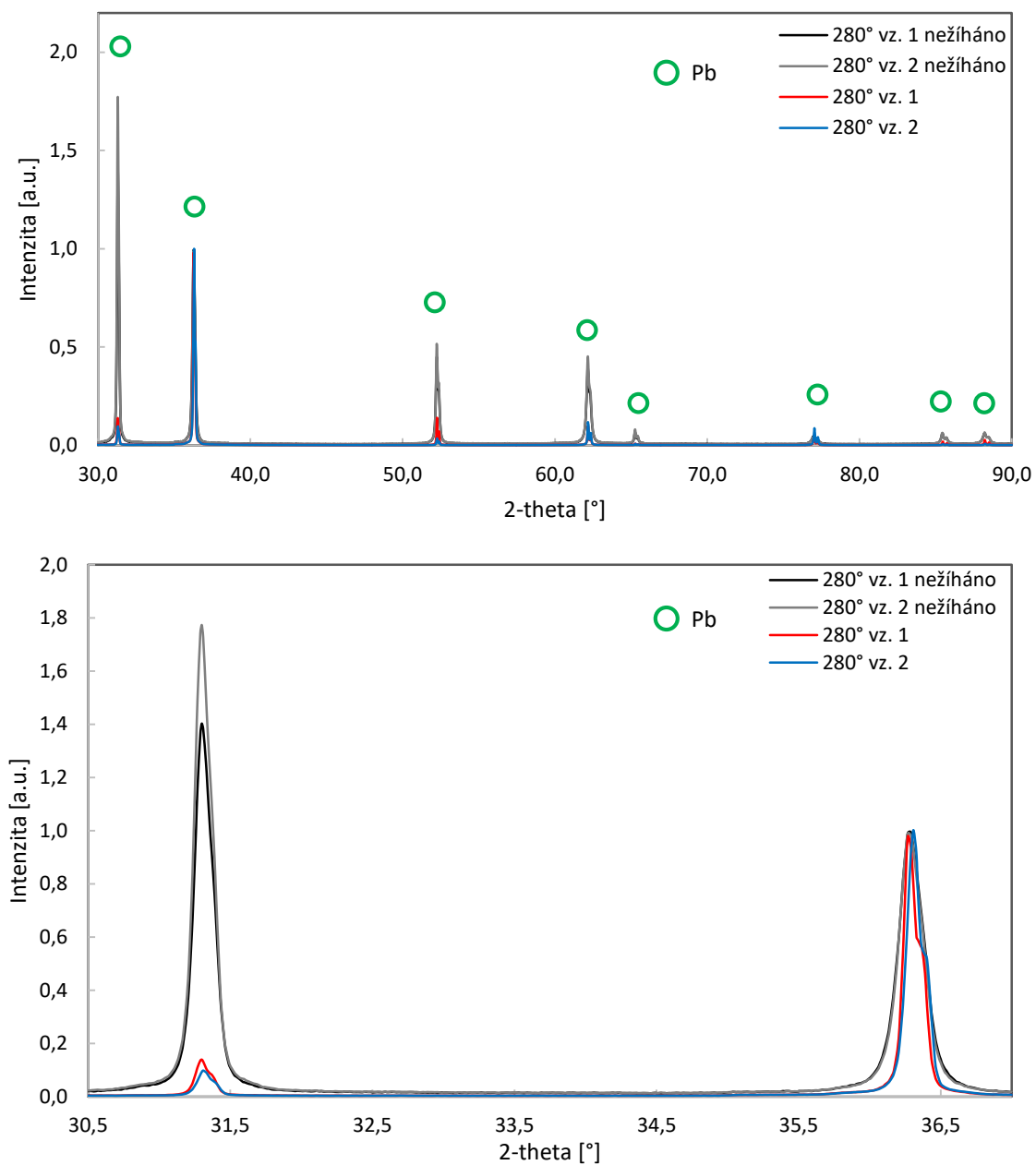
Při nežiháných elektrod, byly naměřené průběhy difraktogramů téměř náhodné, kdy jednotlivé peaky se nepřekrývaly a vykazovaly pokaždé jinou šířku a intenzitu. Procesem žihání došlo k výraznému potlačení prvního peaku a to téměř až na polovinu a u vzorku 3 až na třetinu oproti normovanému peaku. Dále se peaky zúžili, z čehož plyne, že jednotlivé krystaly pravděpodobně nabývali na své velikosti oproti nežiháným elektrodám. Takto naměřené difraktogramy lze pozorovat na Obr. 5.30, kde se nachází celý průběh a detailní průběh fází před žiháním a po žihání, aby byla jasně viditelná změna. Přednostní orientace krystalů vlivem žihání nebyla plně odstraněna.



Obr. 5.30 Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 270 °C

## Teplota žihání olověných elektrod při 280 °C

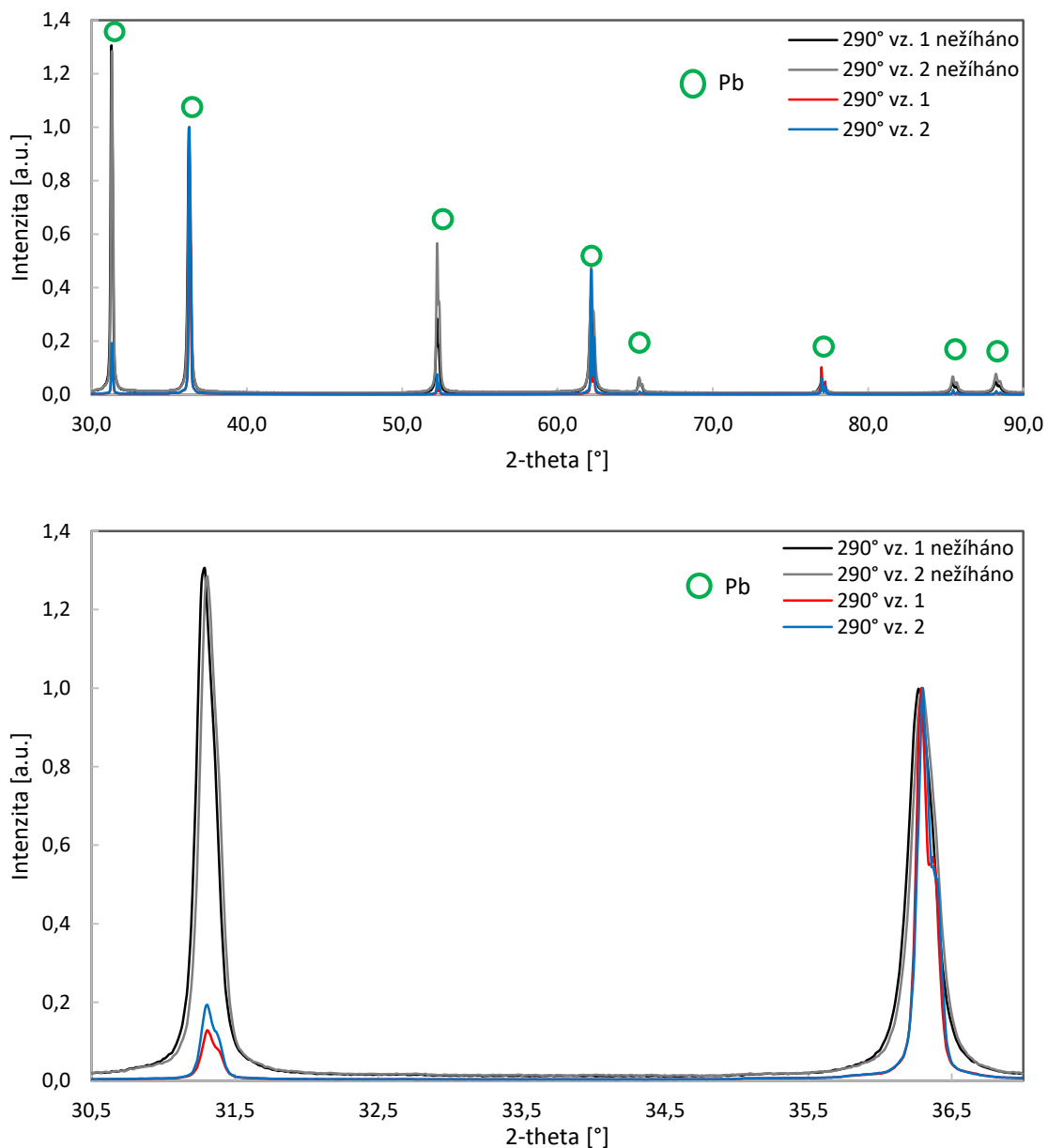
U těchto vzorků došlo k podobnému jevu jako při 270 °C, s výjimkou, že u nežiháných vzorků nebyl mezi nimi tak markantní rozdíl. Při žihání došlo opět ke zmenšení prvního peaku a k velkému zvětšení druhého peaku. Došlo také ke zmenšení šířky, tedy krystaly se opět zvětšovaly. Přednostní orientace krystalů byla pořád stejná a nedošlo k velkému rozdílu mezi žiháným a nežiháným vzorkem. Difraktogramy lze pozorovat na obrázku Obr. 5.31.



Obr. 5.31 Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 280 °C

## Teplota žihání olověných elektrod při 290 °C

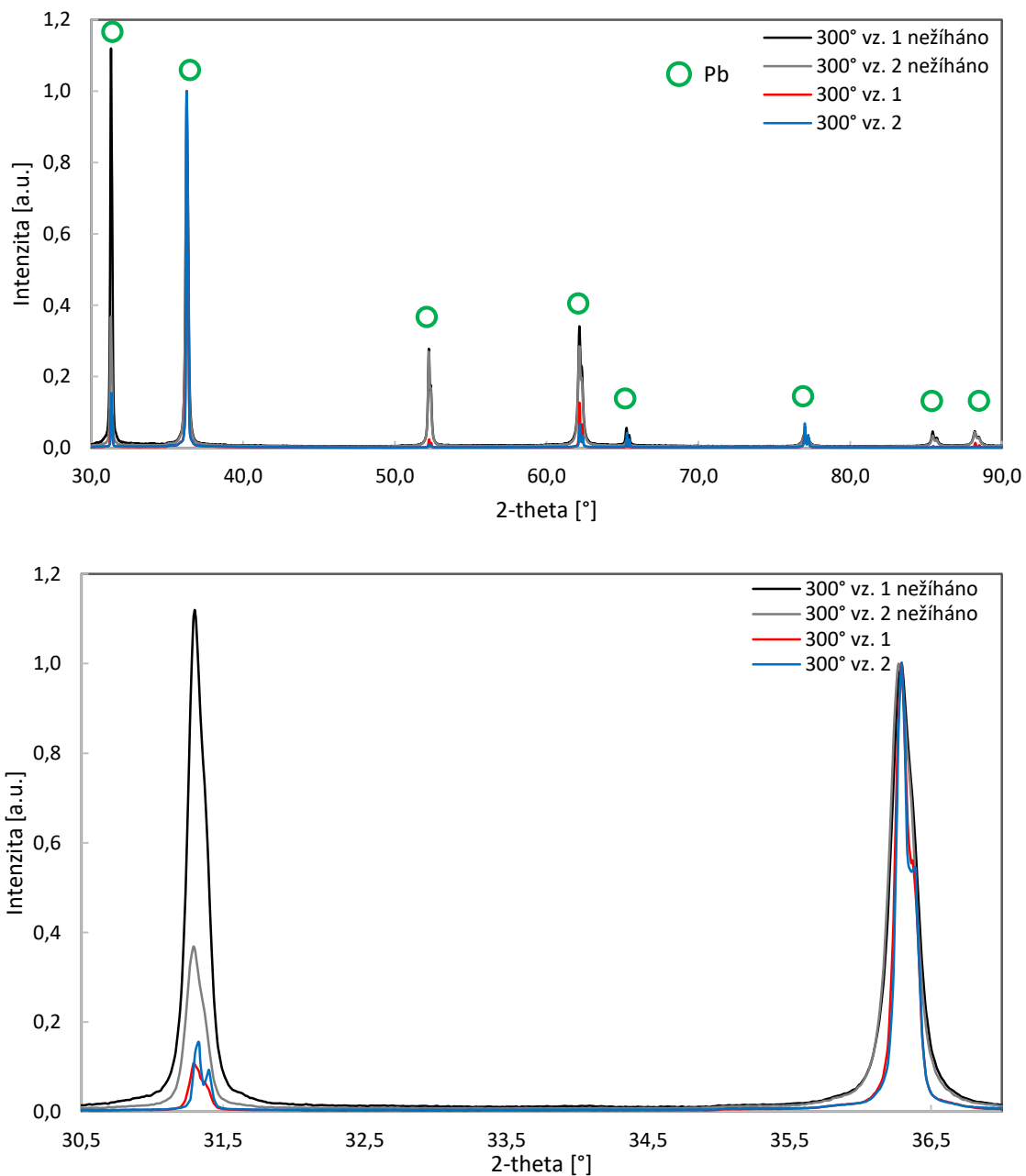
Přeměna mezi žihanými a nežihanými elektrodami je obdobná jako u předchozích měření, tedy dochází ke zmenšení prvního peaku a nárůstu druhého peaku. Opět se mění i šířka, dochází k zúžení peaků a mění se tedy i jejich velikost (roste). Přednostní orientace se téměř ani při 290 °C nemění, nedochází k jejímu odstranění. Jak si lze všimnout, šířka a výška prvního peaku nejsou úplně stejné a lze říct, že i při žihání je v některých místech jiná struktura olova. Graf průběhů difraktogramů lze sledovat na Obr. 5.32.



Obr. 5.32 Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 290 °C

## Teplota žihání olověných elektrod při 300 °C

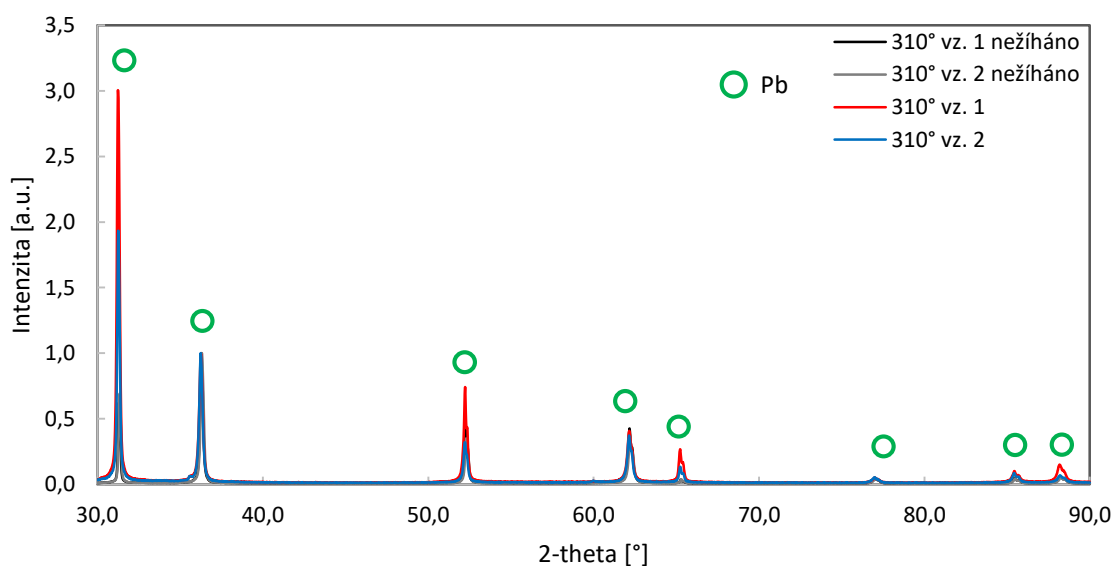
Při žihání na teplotu 300 °C se blížíme hodnotě přetavení olovného plechu. Změny v difraktogramech lze pozorovat na Obr. 5.33. Při této teplotě docházelo ke stejným jevům, jako v předchozích měření s tím, že přednostní orientace olova se začala mírně měnit. V rovinách  $hkl$  ( $3\ 2\ 0$ ) vykazuje velmi vysokou hodnotu koeficientu potlačení a to 6,82. V ostatních rovinách není přednostní orientace tak výrazná (blízko 1) a v některých případech rovin  $hkl$  je přednostní orientace odstraněna.

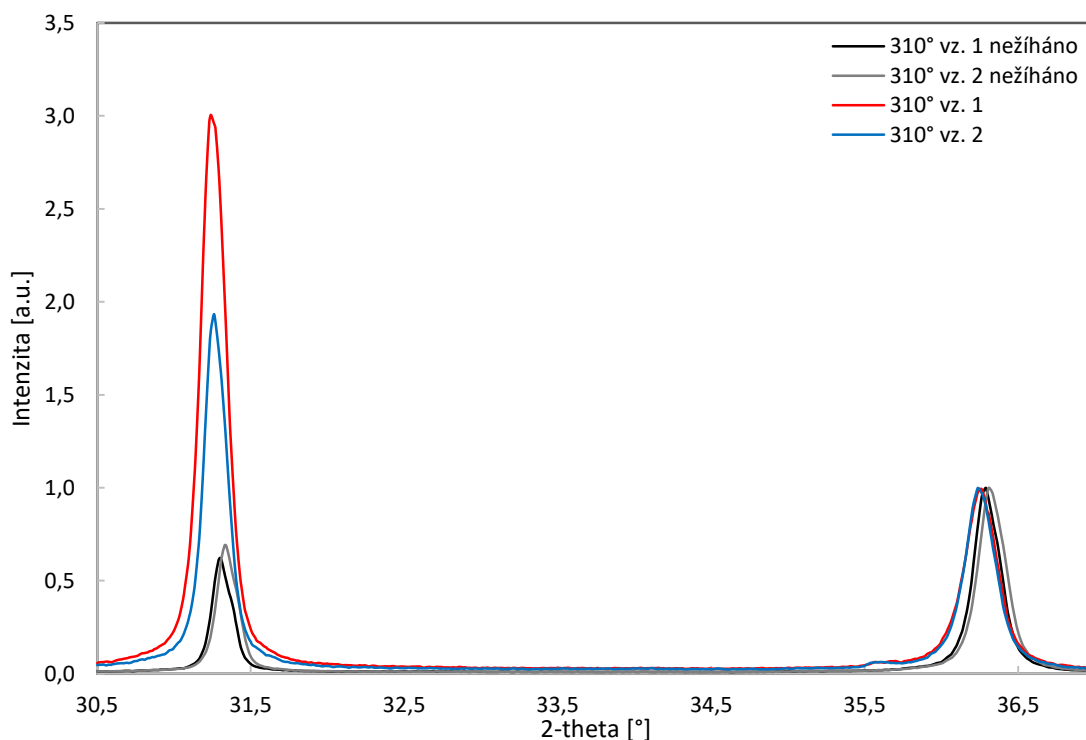


Obr. 5.33 Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 300 °C

## Teplota žhání olověných elektrod při 310 °C

U těchto elektrod došlo k výrazným změnám oproti měření při nižších teplotách. V první řadě došlo vlivem zahřívání na tak vysokou teplotu blízkou přetavení k nerovnostem na povrchu elektrod. Tyto nerovnosti byly po rychlém ochlazení ještě více zvýrazněné. Po vložení elektrod do rentgenového difraktometru došlo k naměření difraktogramu, ze kterého nelze vyvodit téměř žádný závěr. Jednak naměřený průběh se nepodobal předchozím a jeden vzorek vykazoval velice zanedbatelné peaky o malých intenzitách. Chyba, která mohla měření znehodnotit, byla velká nerovnost povrchu (na kterou je přístroj velice citlivý) a zoxidovaný povrch vlivem žhání na vysoké teploty. Proto nastalo měření z druhé strany elektrody, kdy povrch nebyl do takové míry znehodnocen a jeho povrch byl téměř rovný. Avšak naměřený průběh nebyl opět ideální a nepřibližoval se vůbec ostatním měřením. Po řadě konzultací, bylo rozhodnuto se pokusit nerovnou plochu elektrody zarovnat smirkovým papírem. Byly zvoleny různé drsnosti smirkových papírů, abychom povrch částečně zarovnali. Po smirkování byl povrch očištěn od zbytků prachu olova destilovanou vodou a ořen laboratorními utěrkami do sucha. Poté následovalo finální leštění utěrkami. Nutností bylo, abychom nepoškodili (nepoškrábali) vyleštěnou vrstvu elektrod. Jakmile byly elektrody takto upraveny, byly vloženy do XRD a proběhlo měření. Překvapením bylo, že tentokrát vzrostl razantně první peak oproti minulým případům, kdy byl vždy žháním ovlivněn růstem peak druhý. Také šířka peaků byla větší a došlo ke zmenšení krystalů olova vlivem rychlého zchlazení taveniny, precipitaci nových zrn a následnému zjemnění struktury. Naměřené průběhy lze pozorovat na Obr. 5.34.





Obr. 5.34 Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žíhání na 310 °C

Co se týká přednostní orientace, v tomto případě došlo k odstranění většiny přednostně orientovaných rovin  $hkl$ , ale v některých případech stále dochází k přednostně orientovanému směru např.:  $hkl (1 1 1)$  s koeficientem 1,33 a 0,79 a  $hkl (3 2 0)$  s koeficientem 5,6. Tedy lze říct, že vlivem přetavení dochází ke zrušení většiny rovin přednostní orientace, ale stále v některých případech přednostní orientaci nejsme schopni odstranit.

### Vývoj růstu krystalů olova při různých teplotách žíhání

V této části byla zhodnocena velikost krystalů olova při různých teplotách žíhání. Veškeré naměřené hodnoty velikostí byly vypočteny pomocí Halder – Wagnerových analýz (bez použití standardu). Tyto hodnoty lze pozorovat v tabulce Tab. 5.5. Z tabulky vyplývá, že se krystaly olova zvětšují ve většině případů spolu s teplotou žíhání. Oproti nežíhanému stavu dochází k nárůstu krystalů až okolo 200 – 300 Å. V posledním případě, kdy byl povrch elektrody zarovnan smirkováním, došlo ke zmenšení krystalů oproti nežíhanému stavu.

Tab. 5.5 Tabulka velikosti krystalů olova pro jednotlivé vzorky před žíháním a po žíhání

Vzorek [°C]	270 vz. 1	270 vz. 2	270 vz. 3	280 vz. 1	280 vz. 2	290 vz. 1	290 vz. 2	300 vz. 1	300 vz. 2	310 vz. 1	310 vz. 2
Velikost před žíháním [Å]*	555 (128)	567 (123)	563 (124)	583 (147)	606 (163)	587 (155)	579 (137)	627 (169)	685 (192)	604 (160)	581 (149)
Velikost po žíhání [Å]*	834 (25)	821 (11)	838 (24)	842 (26)	777 (17)	814 (36)	855 (26)	875 (33)	1122 (244)	393 (65)	451 (89)

\* Hodnoty v kulatých závorkách udávají chybu k poslednímu číslu

Tabulky Tab. 5.4 a Tab. 5.5, ve kterých se nacházejí velikosti krystalů olova, před a po žíhání byly měřeny, jak už bylo uvedeno, pomocí Halder – Wagnerovy metody, kdy nebylo využito externího a interního standardu a prokládacích funkcí, se kterými je program PDXL 2 schopen pracovat. Nutno však podotknout, že metod pro vyhodnocení velikostí krystalů je velké množství. Možnosti a validita analýzy velikosti krystalů je popsána v následující kapitole 5.9.

## 5.9 Analýza velikosti částic s využitím LTO Sigma

Kapitola popisuje různé možnosti vyhodnocení velikosti částic v programu PDXL 2 a diskutuje jednotlivé přístupy na základě měření vzorového materiálu LTO, jehož částicový profil byl analyzován ze snímků SEM mikroskopu TESCAN Vega 3 s autoemisní katodou.

Program PDXL 2 disponuje s širokými možnostmi vyhodnocení velikosti částic. Mezi hlavní metodu patří vyhodnocení při tzv. Rietveldově analýze (WPPF). Další běžně používaná metoda tzv. Size and Strain, která využívá vyhodnocení na základě Halder-Wagnerovy a Hallovy metody. Mimo tyto metody se dále liší jednotlivé funkce, pomocí kterých lze profil proložit Pseudo-Voightova, Pearsonova, CALSA nebo FP parametrická funkce. V naší práci se z těchto metod budeme především zajímat o FP metodu (Fundamental parameters). Poslední metodou, která bude v této kapitole zahrnuta, je metoda tzv. šířkového standardu naměřeného na referenčním materiálu LaB6 (standard 660C).

### 5.9.1 FP (Fundamental parameters) metoda

Účinky na konečnou velikost krystalitu a deformaci mřížky, lze pozorovat jako deformaci ve tvaru difrakční křivky, kdy informace mohou být získány zkoumáním jejich tvarů. Každá deformace se však projevuje nejen vlivem velkého namáhání, ale i vlivem

přístroje. Při konvenčním odhadu se používá pouze šířka peaků, nikoliv celý tvar peaku. Pro odstranění vlivu přístroje se v daném programu u této metody nastavují parametry měření, jako jsou divergentní clona,  $k\beta$  filtr, ořezání horizontálního rentgenového záření IHS štěrbinou, apod. [31].

Metoda odčítání však závisí na tom, zda je vrcholový tvar považován za Gaussův nebo Lorentzův. Kromě toho vrcholový tvar nevyjadřuje nutně Gaussovu nebo Lorentzovu funkci. Navíc jsou u vzorků se širší distribucí velikosti krystalitů hlášeny tzv. "Super Lorentziánské" tvary peaků. Na základě toho může mít korekce aplikované šířky omezenou platnost. Na rozdíl od výše uvedeného se FP metoda nedávno použila k analýze vlivu profilu vzniklého vlivem přístroje. V FP metodě se tvar peaku vypočítá konvolucí přístrojových profilů (při uvažování konkrétního modelu přístroje) a profilů pocházejících z velikosti krystalů a deformace mřížky. Tímto způsobem můžeme získat informace o velikosti krystalů a deformaci a eliminovat tak přístrojový efekt, bez měření standardních vzorků [31].

Při použití této metody lze z velké míry odstranit vliv přístroje na měření profilů. Mezi tyto vlivy patří zejména:

- X-ray emisní spektrum
- Axiální divergenční odchylka
- Funkce šířky přijímací štěrbin (receiving slit)
- Odchylka vzorků (rovinnost)
- Transparentnost vzorku
- Efektivní velikost zaostření

### 5.9.2 Williams – Hallova a Halder – Wagnerova metoda

Pomocí těchto nových metod lze určit velikost krystalů a mikrostrukturu z naměřeného profilu. Tyto metody Williams – Hall (WH) a Halder - Wagnerova (HW) jsou založeny na principu výpočtu pomocí integrální šířky (integral breadths)  $\beta$  každého peaku po provedení Rietveldových analýz. Příspěvky přístrojového rozšíření jsou odečteny pomocí analytických výsledků přístrojových standardů, které vykazují zanedbatelné rozšíření vzorků. Výsledné grafy jsou reprezentovány lineárním vztahem, kdy Williams – Hallova metoda má tvar  $\beta \cos\theta$  vs.  $\sin\theta$  a Halder – Wagnerova metoda má tvar  $(\beta/\tan\theta)^2$  vs.  $\beta/(\tan\theta \sin\theta)$ . Vzniklé odchyly lze jednoduše sledovat pomocí grafů lineárních závislostí [32].

Obě tyto metody vycházejí ze součtu Lorentzovy  $\beta_L$  a Gaussovy  $\beta_G$  složky

$$\beta = \beta_L + \beta_G \quad (5.1)$$

Po dosazení jednotlivých rovnic vzniká

$$\beta = C\varepsilon \tan\theta + \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \quad (5.2)$$

kde:  $C$  je poměrná konstanta

$\varepsilon$  je hodnota mikrostruktury vycházející z izotropní struktury, související s integrální šířkou distribučního rozdělení

$K$  je tvarový faktor (bezrozměrná veličina)

$\lambda$  vlnová délka záření vycházející z Braggova zákona  $\lambda = 2d \sin\theta$

$D$  je velikost krystalitů  $D = \frac{K\lambda}{rX}$

Po úpravách dostaneme z této rovnice tvar pro Williams – Hallovu metodu, která pracuje s následující rovnicí

$$\beta \cos\theta = C\varepsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{D} \quad (5.3)$$

a Halder – Wagnerova s patrně odlišnou upravenou rovnicí

$$\left(\frac{\beta \cos\theta}{\sin\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \cdot \frac{\beta \cos\theta}{\sin^2\theta} + 16\varepsilon^2 \quad (5.4)$$

I přes veškeré aproximace a předpoklady pro odvození těchto rovnic (5.3) a (5.4), má Halder – Wagnerova analýza výhodu, protože data pro reflexe při nízkých a mezilehlých úhlech mají větší váhu, než u vyšších difrakčních úhlů, které se jeví jako méně spolehlivé. Dalším rozdílem je, že rovnice (5.4) neobsahuje konstantu  $C$ , což je další výhoda Halder – Wagnerovy metody nad Williams – Hallovou [32].

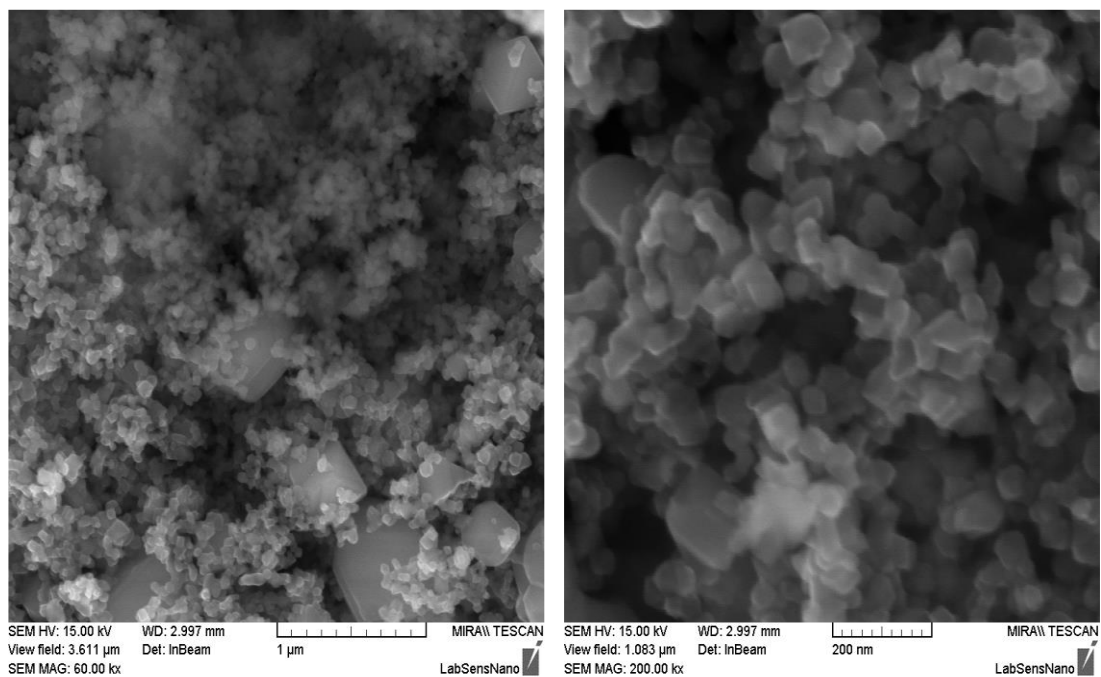
### 5.9.3 Metoda s šířkovým externím standardem (external standard)

Měření s externím standardem, lze provádět pouze tehdy, pokud standard máme předem naměřený. Tento standard má velké krystaly a tedy šířka peaků je ovlivněna

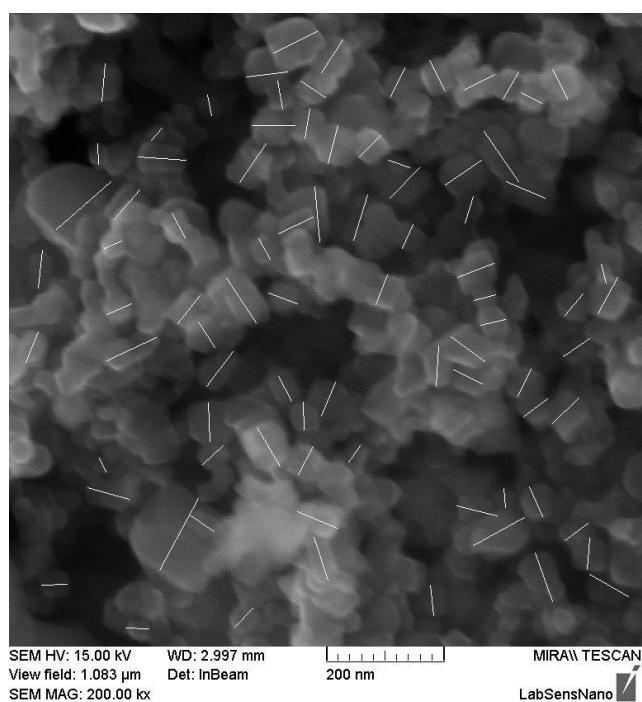
pouze vlivem přístroje a nikoliv velikostí krystalitů. Tím se prakticky naměří přístrojový profil, který se následně odečítá od změřeného vzorku. Tento externí standard je nutné v programu PDXL 2 otevřít a vybrat jej v položce „*Data set management -> set width external standard*“. Poté se automaticky při Rietveldových analýzách přepočítávají odchylky vůči standardu.

#### **5.9.4 Vyhodnocení analýzy velikosti částic**

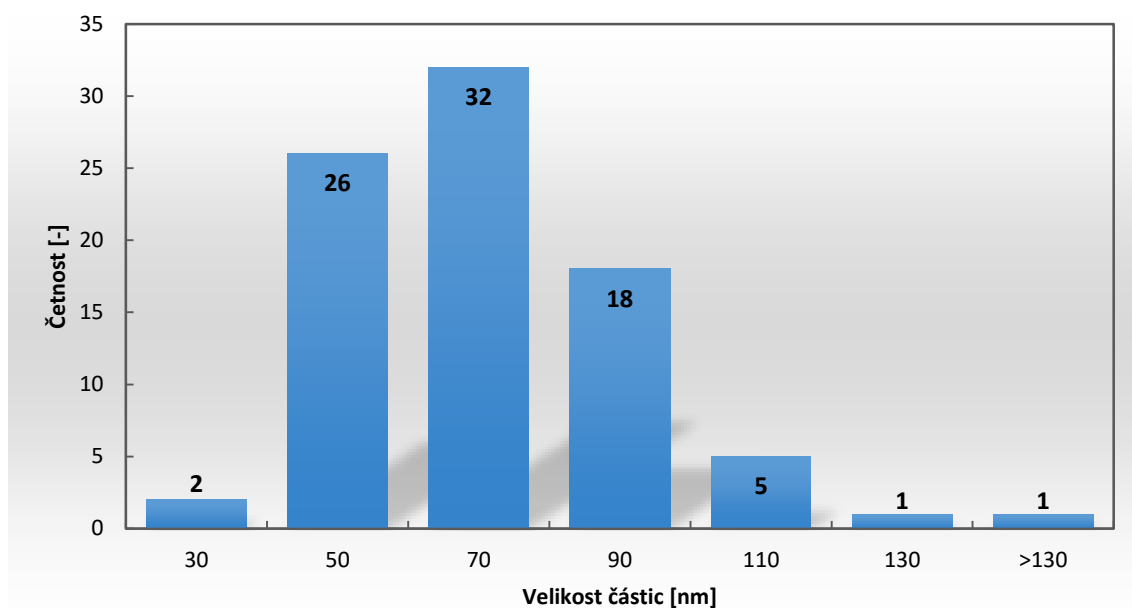
V této části budou vyhodnoceny a porovnány jednotlivé výsledky měření velikosti krystalitů, podle výše uvedených metod. Konkrétně bylo zaměřeno na validitu analýzy velikosti částic s využitím práškového materiálu LTO Sigma (lithium titanate)  $Li_4Ti_5O_{12}$ . Abychom byli poté schopni provést částečné porovnání s naměřenými hodnotami ze softwaru PDXL 2, byl tento materiál vložen do elektronového mikroskopu a byly vytvořeny snímky. Z těchto snímků byly získány manuálním měřením v programu Fiji – Image J velikosti jednotlivých krystalitů, kdy bylo vybráno 80 náhodných částic a měřeny byly jejich délky. Nutno podotknout, že krystaly nemusí vždy kopírovat tvar elementární buňky a na mikroskopu pozorujeme tzv. krystality, které mohou být složeny z více krystalů. Snímky lze pozorovat na Obr. 5.35. Naměřené vzdálenosti viz Obr. 5.36 byly rozděleny do 7 intervalů od 30 nm do 130 nm a z těchto hodnot byl proveden graf četnosti jednotlivých velikostí krystalů, který lze sledovat na Obr. 5.37, kdy průměrná hodnota velikosti krystalů je 60,108 nm. Nutno však podotknout, že při zpracování snímků bylo rozlišení 768 x 840 pixelů (96 DPI), skutečná velikost 200000 krát přiblíženého snímku je 1074 x 1184 nm, z čehož plyne velikost jednoho pixelu přibližně na 1,4 nm. Tato velikost pixelu může v malé míře ovlivnit naše měření délek (nepřesné kótování) krystalů LiO a způsobit tak chybu měření.



Obr. 5.35 Morfologie povrchu LTO Sigma při přiblížení 60 000 a 200 000



Obr. 5.36 Vyznačené kóty 80-ti naměřených částic LiO



Obr. 5.37 Velikost a množství distribuovaných částic Lithium titanium oxid LiO

Po měření na elektronovém mikroskopu následovalo měření na rentgenovém difraktometru. Po srovnání s difraktogramy z databáze PDF2 byla zjištěna největší shoda s difrakčními obrazci materiálu Lithium titanium oxid (Card No. 01-080-5514) a Rutile (Card No. 01-072-4819). Z informací v kartách jednotlivých materiálů, můžeme zjistit, že Lithium titanium oxid krystalizuje v kubickém systému v prostorové skupině  $Fd-3m(227)$  a Rutile v tetragonálním systému v prostorové skupině  $P42/mnm(136)$ . Z důvodu ne zcela dokonalého procesu syntézy je materiál Rutile parazitní fází.

Při přípravě bylo nutné tento bílý prášek rozdrtit na co nejmenější strukturu v hmoždíři. Po rozdrcení tohoto materiálu byl prášek vložen a zarovnán do in-situ cely a proběhlo měření v rozsahu od  $3^\circ$  do  $140^\circ$  s krokem  $0,02^\circ$  a rychlostí  $2^\circ/\text{min}$ . Jakmile byl vzorek naměřen, bylo zahájeno zpracování. Při zpracování bylo z kvantitativní analýzy zjištěno, že Lithium titanium oxid obsahuje 99,1 % zastoupení a Rutile, syn zbylých 0,9 %, proto bylo především zaměřeno na měření velikosti krystalitů pouze LiTiO. Vyhodnocení bylo provedeno s využitím šířkového externího standardu LaB6 (standard 660C), dále pomocí FP metody a nakonec bez jakékoliv korekce. Velikosti krystalitů byly měřeny z Rietveldových analýz, Halder – Wagnerovou metodou a Williams – Halloovou metodou. V Tab. 5.6 lze pozorovat veškeré naměřené výsledky s vyjmenovanými metodami, hodnoty jsou uvedeny v Ångströmech. Rietveldovy analýzy byly provedeny s přesností  $R_{WP} < 6 \%$ .

Tab. 5.6 Tabulka naměřených hodnot velikostí krystalitů LiO s využitím různých metod

	Velikosti krystalitů LiO podle vybraných metod [Å]		
	Halder - Wagner	WPPF	Williams - Hall
<b>Bez korekce</b>	514 (9)	442 (13)	502 (15)
<b>Šířkový externí standard</b>	895 (50)	1059 (22)	808 (68)
<b>FP (Fundamental parameters)</b>	653 (22)	763 (2)	653 (30)

\* Hodnoty v kulatých závorkách udávají chybu k poslednímu číslu

Z této tabulky vyplývá, že největší odchylka měření velikosti krystalitů vychází u metody WPPF, která se od HW a WH metod liší řádově až o 100 Å při dané metodě vyhodnocení. Pokud se zaměříme na metody HW a WH, lze pozorovat ne příliš velkou změnu v měření při využití metodě vyhodnocení. Pokud bychom měli porovnat průměrnou velikost částic změřenou v PDXL 2 viz Tab. 5.6 a poté ručně pomocí programu Fiji – Image J ze snímků z mikroskopu, je zde patrné, že nejvíce se hodnota přibližuje FP metodě, kdy HW a WH metoda (HW a WH = 65,3 nm) se liší minimálně od ručního měření (60,108 nm).

# ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá problematikou olověných akumulátorů, přesněji řečeno in-situ analýze složení záporné elektrody olověného sekundárního článku s využitím rentgenového difraktometru.

Teoretická část byla věnována základní problematice týkající se nabíjení a vybíjení olověných akumulátorů. Dále byla popsána konstrukce akumulátoru, jako je kladná elektroda, záporná elektroda, separátor a elektrolyt. Velká část projektu byla věnována degradačním mechanismům probíhajících v olověných akumulátorech, kde mezi tyto mechanismy patří sulfatace, koroze kladné mřížky elektrody, odpadávání aktivní hmoty kladné elektrody, zkratky, samovybíjení a vliv vysokých a nízkých teplot akumulátoru.

První část vypracování experimentální části byla věnována přípravě olověných elektrod a elektrolytu pro měření v in-situ cele. Pro sestavení článku bylo zapotřebí vyrobit pracovní zápornou elektrodu a proti-elektrodu, kdy tyto elektrody byly odděleny separátorem. Příprava elektrod pro in-situ celu je podrobně popsána v kapitole 5.1. Jako elektrolyt byla použita kyselina sírová  $H_2SO_4$  o koncentraci 33 % a hustotě  $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$ . Příprava elektrolytu je popsána v kapitole 5.2.

Druhá část experimentu se zabývala sestavením elektrochemické in-situ cely ECC-Opto-Std EL CELL a vytvoření redukce pro možnost připojení této cely k potenciostatu. Složení elektrochemické cely je popsáno v kapitole 5.3. Redukce byla vyrobena z kovové konstrukce, na které jsou zdířky pro připojení k potenciostatu a in-situ cele. Výroba proběhla bez komplikací a redukce plnila požadovanou funkci.

Hlavní část experimentu zahrnovala měření olověného článku v elektrochemické in-situ cele, připojené k potenciostatu. Bylo zjištěno, že při potenciálu OCV dochází k postupnému pomalému nárůstu krystalů síranu olovnatého. Nárůst těchto krystalů s dobou oxidace na potenciálu OCV (1 – 16 hodin) byl téměř lineární. V další části proběhla cyklická voltametrie, kdy článek v in-situ cele byl vystaven 1, 5 a 10 cyklům v okolí pracovního bodu. Procentuální zastoupení síranů se s počtem cyklování ve vybitém stavu mírně zvyšuje, což bylo předpokládáno. Při přechodu do nabitého stavu se sírany zredukovaly a na elektrodě zůstala pouze jejich nepatrná část. Tyto pozůstatky krystalů síranů olovnatého nejsou škodlivé, ale škodlivá je zejména jejich velikost, která ve velké míře ovlivňuje životnost akumulátoru. Po cyklické voltametii byl povrch elektrody snímán elektronovým mikroskopem, ze kterého byl vytvořen snímek. Na tomto snímku byly pomocí programu změřeny délky krystalů síranů, kdy průměrná velikost činí

1,8  $\mu\text{m}$ . Morfologii povrchu lze sledovat na Obr. 5.25, velikosti a množství distribuovaných částic na Obr. 5.27.

Další část experimentu v diplomové práci byla věnována kapitole 5.8, kdy byla snaha odstranit přednostní orientaci olověných elektrod žíháním, která s největší pravděpodobností vzniká při válcování olověného plechu na příslušnou tloušťku. Elektrody byly žíhány na teploty 270 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C a 310 °C. Při teplotách 270 °C – 300 °C nedocházelo k výrazným změnám přednostní orientace rovin *hkl* a koeficientu zvýraznění / potlačení výskytu rovin. Při hraniční teplotě přetavení olova 310 °C docházelo k výraznějším změnám přednostní orientace. Lze říct, že vlivem žíhání bylo možné přednostní orientaci potlačit u většiny rovin *hkl*, ale nebylo možné přednostní orientaci zcela odstranit. Přednostní orientace olova závisí na mnoho faktorech, které mohou vznikat při výrobě, zpracování plechu (válcování) atp.

Poslední část diplomové práce popisuje možnosti a validitu analýzy velikosti částic v in-situ XRD cele, která je popisována v kapitole 5.9. Měření proběhlo na vzorku LTO Sigma (lithium titanate)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Hlavní metody měření velikosti částic byly Halder – Wagner, Williams – Hall a Rietveldova analýza. Mimo tyto metody se dále liší jednotlivé funkce, pomocí kterých lze profil proložit. V naší práci bylo věnováno metodě FP – „Fundamental parameters“. Výsledky naměřených velikostí fáze *LiO* lze pozorovat v Tab. 5.6. Tyto hodnoty z tabulky byly porovnány s ručně měřenými hodnotami získané ze snímku z elektronového mikroskopu. Průměrná hodnota ručně měřených krystalů LTO Sigma činila 60,108 nm, kdy tato hodnota se nejlépe shoduje s funkcí proložení FP (HW, WH = 65,300 nm). Z teoretických poznatků plyne, že Halder – Wagnerova metoda má výhodu, protože data pro odrazy při nízkých a mezilehlých úhlech mají větší váhu, než u vyšších difrakčních úhlů, které se jeví jako méně spolehlivé. Dalším rozdílem je, že rovnice (5.4) neobsahuje konstantu *C*, což je další výhoda Halder – Wagnerovy metody nad Williams – Hallovou.

# LITERATURA

- [1] KALAŠOVÁ, Alžběta a Anežka TOUŠKOVÁ. *Chémia a fyzikálna chémia pre elektrotechnikov*. Bratislava: ALFA/SNTL, 1988.
- [2] MAREK, Jiří a Luděk STEHLÍK. *Hermetické akumulátory v praxi*. Vyd. 1. Praha: IN-EL, 2004. Elektro (IN-EL). ISBN 8086230341.
- [3] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. Brno: VUT FEKT, 2006.
- [4] LINDEN, David. a Thomas REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0071359788.
- [5] KŘIVÍK, Petr. *New findings in research, development and optimization of lead-acid batteries : zkrácená verze habilitační práce*. Brno: VUTIUM, 2015. ISBN 9788021451308.
- [6] MARCONI, . *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení: aneb letem světem startovacích olověných akumulátorů* [online]. b.r., **2008**, 61 [cit. 2016-12-04]. Dostupné z: [http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni\\_clanky/akumulatory.pdf](http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni_clanky/akumulatory.pdf)
- [7] GERJÁK, Rastislav. *Efekt přitlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami*. Brno, 2015. VUT FEKT. Vedoucí práce Do. Ing. Petr Bača, Ph.D.
- [8] ENDOH, H. Separators for automotive lead/acid batteries: selection of suitable types for different climate zones. *Journal of Power Sources* [online]. 1996, **59**(1-2), 51-55 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/0378-7753(95)02300-3. ISSN 03787753.
- [9] MCNALLY, Tim a Jim KLANG. Benefit of increasing the organic expander dosage on the high temperature performance of the negative electrode of lead–acid batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2003, **116**(1-2), 47-52 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00682-1. ISSN 03787753.
- [10] SKUNDIN, A. a Vladimír BAGOCKIJ. *Elektrochemické zdroje proudu*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [11] KRIVIK, Petr a Petr BAC. Electrochemical Energy Storage. *Energy Storage - Technologies and Applications* [online]. InTech, 2013 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.5772/52222. ISBN 9789535109518. Dostupné z: [http://www.intechopen.com/books/energy-storage-technologies-and-applications/electrochemical\\_energy\\_storage](http://www.intechopen.com/books/energy-storage-technologies-and-applications/electrochemical_energy_storage)
- [12] RUETSCHI, P. *Journal of Power Sources: the International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems*. Amsterdam: Elsevier B.V., 2004. ISSN 03787753.

- [13] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 8086534030.
- [14] YAN, J.H, W.S LI a Q.Y ZHAN. Failure mechanism of valve-regulated lead–acid batteries under high-power cycling. *Journal of Power Sources* [online]. 2004, **133**(1), 135-140 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.075. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303012242>
- [15] PAVLOV, Detchko. *Lead-acid batteries: science and technology : a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*. Singapore: Elsevier Science Ltd., 2011. ISBN 0444528822.
- [16] M. BHATT, Jaydeep. Effect of Temperature on Battery Life and Performance in Electric Vehicle. *International journal of scientific research*. 2013, (2), 3.
- [17] RUTTO, Daniel, Simon WANAMI a Peter OKEMWA. *Influence of Battery Charger Types on Batteries' Electrolyte Temperature during Charging*. Kenya, 2014, , 5.
- [18] ZVEI BATTERIEN, . Opportunity charging of lead acid traction batteries. *Zvei*. 2011.
- [19] TEMPERATURE EFFECTS ON SEALED LEAD ACID BATTERIES AND CHARGING TECHNIQUES TO PROLONG CYCLE LIFE. *SANDIA REPORT*. 2004, , 16.
- [20] SUOZZO, Christopher. *LEAD-ACID BATTERY AGING AND STATE OF HEALTH DIAGNOSIS*. The Ohio State University, 2008, , 142.
- [21] YAMAGUCHI, Yoshiaki, Masashi SHIOTA, Yasuhide NAKAYAMA, Nobumitsu HIRAI a Shigeta HARA. In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources* [-]. 2000, **85**(1), 22-28 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00377-8. ISSN 03787753.
- [22] BAČA, Petr. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA: Study of particular forms of the premature capacity loss in the VRLA accumulators : zkrácená verze habilitační práce*. Brno: VUTIUM, 2007. ISBN 9788021435193.
- [23] BUSHBERG, Jerrold T. *The essential physics of medical imaging*. Baltimore: Williams & Wilkins, 1994. ISBN 0683011405.
- [24] PECHARSKY, Vitalij K. a Peter Y. ZAVALIJ. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer, 2005. ISBN 0387245677.
- [25] DINNEBIER, Robert E. a Simon J. L. BILLINGE Subjet Index. *Powder Diffraction* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, p571 [cit. 2016-12-05]. DOI: 10.1039/9781847558237-00571. ISBN 9780854042319. Dostupné z: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781847558237-00571>

- [26] SPIEEB, Lothar, Gerd TEICHER a Herfried BEHNKEN. *Moderne Rontgenbeugung*. 2nd edition. Germany, 2009.
- [27] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. Skenovací rastrovací elektronová mikroskopie. *Centrum pro výzkum materiálů*. Olomouc, b.r., , 40.
- [28] *E-ChemBook: Exotermní reakce* [online]. b.r. [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/exotermni-a-endotermni-reakce>
- [29] EL-CELL: ECC-Opto-Std. In: *Electrochemical test equipment* [online]. b.r. [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std>
- [30] EL-CELL: ECC-Opto-Std. In: *Electrochemical test equipment* [online]. b.r. [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std#1489590870146-80461bed-122c>
- [31] HIMEDA, Akihiro. Size-strain analysis using the fundamental parameter (FP) method. *The Rigaku Journal: Application & Software Development Department, X-ray Analysis Division*,. 2012, , 28.
- [32] IZUMI, Fujio a Takuji IKEDA. *Implementation of the Williamson - Hall and Halder - Wagner methods into RIETAN-FP*. b.r., , 6.

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

$d$  – vzdálenost meziatomových rovin [nm]

$\theta$  – difrakční úhel [°]

$n$  – řád difrakce [-]

$\lambda$  – vlnová délka [nm]

$V$  – objem kyseliny sírové [l]

$m$  – hmotnost kyseliny sírové [kg]

$\rho$  – hustota elektrolytu [g/cm<sup>3</sup>]

$C$  – je poměrná konstanta

$\varepsilon$  – je hodnota mikrostruktury vycházející z izotropní struktury, související s integrální šířkou distribučního rozdělení

$K$  – je tvarový faktor (bezrozměrná veličina)

$\lambda$  – vlnová délka záření vycházející z Braggova zákona  $\lambda = 2d\sin\theta$

$D$  – je velikost krystalitů  $D = \frac{K\lambda}{rX}$

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1	Znázornění jednotlivých reakcí při nabíjení akumulátoru .....	10
Obr. 1.2	Průběhy nabíjení a vybíjení akumulátoru .....	11
Obr. 1.3	Znázornění jednotlivých reakcí při nabíjení akumulátoru .....	12
Obr. 3.1	Vliv koroze na kladnou elektrodu. Převzato z [11] .....	19
Obr. 3.2	Mechanismus vzniku koroze na kladných elektrodách během přebíjení.....	20
Obr. 3.3	Mechanismus koroze na kladné elektrodě - zapojení naprázdno.....	21
Obr. 3.4	Snímky z elektronového mikroskopu kde: a) nová elektroda obsahující $\alpha$ a $\beta$ $\text{PbSO}_4$ , b) při poruše - pouze $\beta$ $\text{PbSO}_4$ . Převzato z [8] .....	22
Obr. 3.5	Odpadávání aktivní hmoty na kladné elektrodě. Převzato z [8] .....	23
Obr. 3.6	Závislost stavu nabití baterie na době skladovatelnosti při 25 °C pro různé příměsi v mřížce elektrody. Převzato z [8] .....	25
Obr. 3.7	Závislost poklesu hustoty elektrolytu za den na teplotě akumulátoru. Převzato z [8] .....	25
Obr. 3.8	Vliv teploty na kapacitu, životnost a vývoj plynů elektrolýzou vody v elektrolytu akumulátoru. Převzato z [16] .....	26
Obr. 3.9	Závislost poklesu hustoty elektrolytu za den na teplotě akumulátoru. Převzato z [8] .....	27
Obr. 3.10	Zaplnění pórů síranem olovnatým na povrchu elektrody. Převzato z [8].....	27
Obr. 3.11	Vliv sulfatace na růst krystalů $\text{PbSO}_4$ .....	28
Obr. 3.12	Maximální hodnota napětí nabitého akumulátoru vlivem sulfatace.....	29
Obr. 3.13	Graf závislosti potenciálu na pH pro systém $\text{Pb} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ při 25 °C v přítomnosti síranových iontů. Převzato z [15].....	31
Obr. 4.1	Ukázka brzdného a charakteristického záření. Převzato z [22] .....	32
Obr. 4.2	Grafické znázornění Braggovy rovnice. Převzato z [28].....	34
Obr. 4.3	Přístroj Rigaku Miniflex HR 600. Převzato z [32] .....	34
Obr. 4.4	Ukázka rastrovacího elektronového mikroskopu a jednotlivé vzniklé signály po dopadu primárního svazku. Snímek mikroskopu převzat z [33] .....	36

Obr. 5.1	Řez článku vloženého v in-situ cele .....	38
Obr. 5.2	Ukázka přípravy pracovních elektrod .....	38
Obr. 5.3	Ukázka složené elektrochemické cely [29].....	40
Obr. 5.4	Ukázka rozložené elektrochemické cely [30].....	40
Obr. 5.5	Připravená referenční elektroda a olověný kontaktovací drátek se zátkami.	41
Obr. 5.6	Ukázka skládání In-situ cely .....	42
Obr. 5.7	Ukázka zlatých pístů před (vlevo) a po (vpravo) anodické oxidaci.....	42
Obr. 5.8	Zapojení jednotlivých pinů v konektoru .....	43
Obr. 5.9	Návrh redukční krabičky .....	44
Obr. 5.10	Ukázka postupu výroby redukční krabičky .....	45
Obr. 5.11	Ukázka připevněné in-situ cely do XRD (vlevo) a in-situ cely po připojení kontaktů k potenciostatu (vpravo) .....	46
Obr. 5.12	Naměřený průběh s vyznačenými rovinami <i>hkl</i> čistého olova v XRD bez elektrolytu .....	48
Obr. 5.13	Snímky difraktogramů s detailem pro doby 1 až 5 hodin oxidace v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	49
Obr. 5.14	Snímky difraktogramů s detailem pro doby 5 až 10 hodin oxidace v elektrochemické cele a po 6 hod. stání v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50
Obr. 5.15	Sloupcový graf procentuálního zastoupení olova a síranů při různých dobách oxidace na potenciálu OCV .....	51
Obr. 5.16	Graf závislosti procentuálního zastoupení krystalů síranů na čase při OCV	52
Obr. 5.17	Snímky difraktogramů s detailem pro čisté olovo a po 7 hodinách anodické oxidace v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	53
Obr. 5.18	Detailní zobrazení jednotlivých fází pro čisté olovo a pro 7 hodinové stání v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	54
Obr. 5.19	Difraktogram celého a detailního průběhu pro čisté olovo a nabitý stav při potenciálu -50 mV vs. Cd/Cd <sup>2+</sup> ref. el. v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	55

Obr. 5.20	Difraktogram celého a detailního průběhu pro čisté olovo, nabitý a vybitý stav při potenciálu 0,3 V vs. Cd/Cd <sup>2+</sup> ref el. V elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	56
Obr. 5.21	Ukázka jednoho cyklu záporné elektrody v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	58
Obr. 5.22	Graf závislosti náboje na čase při jednom cyklu záporné elektrody v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	59
Obr. 5.23	Snímky difraktogramů s detailem po 0, 1, 5 a 10 cyklech ve vybitém stavu v elektrochemické cele a v 33% elektrolytu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	60
Obr. 5.24	Sloupcový graf procentuálního zastoupení olova a síranů olovnatého při nabitém, vybitém stavu a při 1, 5 a 10 cyklech v elektrochemické cele a v 33% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	61
Obr. 5.25	Ukázka depozice PbSO <sub>4</sub> na olovené elektrodě po měření cyklické voltametrie .....	62
Obr. 5.26	Vyznačené kóty 100 naměřených částic PbSO <sub>4</sub> .....	63
Obr. 5.27	Velikost a množství distribuovaných částic síranu olovnatého PbSO <sub>4</sub> .....	63
Obr. 5.28	Připravená olovená elektroda v držáku (holderu).....	65
Obr. 5.29	Naměřené difraktogramy 11 olovených vzorků před žiháním, s normovaným druhým peakem a se zachycenými detaily změn prvního peaku .....	66
Obr. 5.30	Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 270 °C .....	68
Obr. 5.31	Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 280 °C .....	69
Obr. 5.32	Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 290 °C .....	70
Obr. 5.33	Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 300 °C .....	71
Obr. 5.34	Záznamy normovaných difraktogramů v celém a v detailním zobrazení před a po žihání na 310 °C .....	73
Obr. 5.35	Morfologie povrchu LTO Sigma při přiblížení 60 000 a 200 000.....	78

Obr. 5.36	Vyznačené kóty 80-ti naměřených částic LiO .....	78
Obr. 5.37	Velikost a množství distribuovaných částic Lithium titanium oxid LiO .....	79

## SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1	Přehled vybraných druhů separátorů, jejich výroba a vlastnosti [8]:.....	17
Tab. 5.1	Tabulka zapojení jednotlivých pinů včetně stínění a barev .....	43
Tab. 5.2	Tabulka procentuálního zastoupení olova a síranů při různých dobách oxidace na potenciálu OCV: .....	51
Tab. 5.3	Tabulka procentuálního zastoupení olova a síranů olovnatého při nabitém, vybitém stavu a při 1, 5 a 10 cyklech v in-situ cele a v 33% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :.....	61
Tab. 5.4	Tabulka velikosti krystalů olova pro jednotlivé vzorky před žiháním: .....	67
Tab. 5.5	Tabulka velikosti krystalů olova pro jednotlivé vzorky před žiháním a po žihání.....	74
Tab. 5.6	Tabulka naměřených hodnot velikostí krystalitů LiO s využitím různých metod .....	80