

Diagnostika projevu stárnutí zinkových elektrod elektrochemických zdrojů elektrické energie

P. Čudek¹, E. Flodrová², D. Pléha¹

¹ Ústav elektrotechnologie, FEKT VUT v Brně,
Technická 10, Brno

² Ústav přístrojové techniky, AV ČR v Brně,
Královopolská 147, Brno

E-mail : pavelcudek@phd.feec.vutbr.cz, flodr@isibrno.cz, david.pleha@phd.feec.vutbr.cz

Anotace:

Práce se zabývá diagnostikou projevu stárnutí elektrod elektrochemických zdrojů elektrické energie a vlivu složení elektrolytu na povrchovou strukturu elektrod používaných v elektrochemických zdrojích založených na systému nikl-zinek. Diagnostickými metodami umožňujícími reprodukovat změny morfologie elektrod byly rastrovací elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil.

This work deals with surface diagnostic of the aging process and electrolyte composition influence on the surface morphology in the electrochemical power sources based on nickel - zinc cell system. The scanning electron microscopy and the atomic force microscopy were used as fundamental diagnostic methods.

ÚVOD

Nikl-zinkové (Ni-Zn) elektrochemické zdroje elektrické energie patří do kategorie alkalických akumulátorů se vyznačují dobrými elektrickými vlastnostmi a díky snadné recyklovatelnosti představují slibnou náhradu za nikl-kadmiové (Ni-Cd) akumulátory. Komerčnímu rozšíření Ni-Zn akumulátorů však brání nízká životnost způsobená převážně degradací zinkové elektrody v elektrolytu hydroxidu draselného (KOH). Degradace Ni-Zn elektrod v průběhu nabíjecích a vybíjecích procesů má za následek pokles celkové kapacity Ni-Zn článku a povrchové změny Zn elektrody, které se projevují tvorbou tzv. dendritů a vedou až k mezielektrodovému zkratu. Životnost Ni-Zn akumulátorů může být prodloužena potlačením tvorby dendritů např. modifikací aktivní hmoty Zn elektrod, úpravou morfologie elektrod v průběhu nabíjecích procesů na základě změn ve složení elektrolytu, případně použitím separátorů [1].

Vliv aditiv v elektrolytu na funkci baterií byl nejdříve studován pomocí cyklické voltametrie. Princip metody umožňuje kvantitativní zhodnocení vlivu rozdílných příměsí v použitém elektrolytu na elektrické vlastnosti Zn elektrody.

Degradace elektrod se projeví nejen změnou elektrických vlastností článku, ale také změnou morfologie povrchu zinkové elektrody. Diagnostika morfologických změn Zn elektrod byla realizována metodami rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM).

Hlavním přínosem práce je studium základních projevů degradace Zn elektrod v různých typech elektrolytů nejen z elektrického hlediska, ale také na základě popisu morfologie povrchu. Získané výsledky přispějí k zisku nových poznatků o změnách

vlastností KOH elektrolytu modifikovaného rozdílnými aditivy a jeho vlivu na strukturu povrchu elektrod.

EXPERIMENT

Sledované elektrody byly připraveny z měděného válcovaného plechu tloušťky 0,15 mm stříhaného na vzorky čtvercového tvaru o ploše 100 mm². Následoval sled technologických úprav spočívající v leštění povrchu, kontaktování přívodních vodičů (Cu, Ø 0,1 mm) a galvanostatickém nanášení zinku. Připravené elektrody byly umístěny v 50 ml tří typů elektrolytů rozdílného složení, pracovně označených E-lyt 2, E-lyt 2.1.2 a E-lyt 4.1. Příměsí byly voleny s cílem zabránit degradaci Zn elektrod, zlepšit elektrické vlastnosti elektrolytu a tím prodloužit životnost Ni-Zn baterií.

Složení elektrolytů

- E-lyt 2 - 5,6 mol/l KOH + 4 hmotnostní procenta ZnO.
Dle [3] bylo použito 5,6 mol/l KOH. 4 hmotnostní procenta ZnO byly zvoleny s cílem potlačit rozpouštění zinku z elektrody. Použití ZnO dále umožní nárůst vodivosti elektrolytu.
- E-lyt 2.1.2 - 5,6 mol/l KOH + 0,1 g Anilinu
Dle [4] byl do roztoku elektrolytu přidán Anilin, který byl použit pro minimalizaci růstu dendritů v průběhu jednotlivých cyklů, což mělo zajistit prodloužení životnosti baterie.
- E-lyt 4.1 - 5,6 mol/l KOH + 0,2 mol/l ZnCl₂ + 0,2 mol/l NH₄Cl + 0,01 hmotnostní procenta Triton X

Triton X byl do elektrolytu přidán pro zvýšení smáčivosti povrchu elektrody, což by podle [4] mělo vést k prodloužení životnosti baterie.

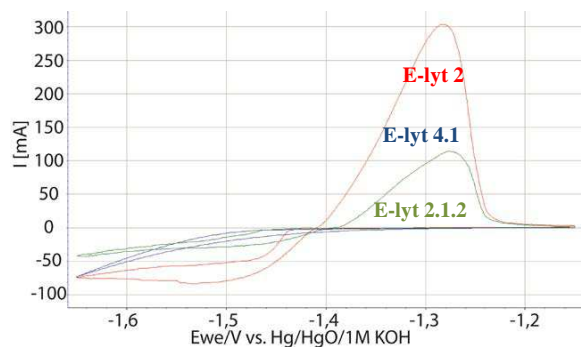
CYKLIČKÁ VOLTAMETRIE

Metoda cyklické voltametrie byla použita pro simulaci dobíjecích procesů zásadních pro funkci akumulátorů a pro kvantifikaci vlivu rozdílných příměsí elektrolytů na elektrické vlastnosti testovaných systémů.

Princip metody spočívá v měření závislosti proudu protékajícího soustavou na přiloženém potenciálu, který je lineárně zvyšován od počátečního stavu k tzv. zlomovému neboli „vertex“ potenciálu v průběhu dopředného scanu a poté je snižován ke konečnému potenciálu v tzv. zpětném scanu. Dopředný a zpětný scan tvoří jeden cyklus, přičemž počáteční potenciál bývá většinou shodný s konečným potenciálem. Rychlost změny potenciálu definuje časové okno experimentu a počet cyklů je volen dle typu experimentu [2].

Měření cyklickou voltametří bylo provedeno v klasickém tříelektrodovém uspořádání skládajícím se z pomocné elektrody tvořené platinovým drátem, Hg/HgO referenční elektrody a pracovní elektrody, kterou byla připravená experimentální Zn elektroda. Životní cyklus Zn elektrody v rozdílných elektrolytech byl sledován v průběhu 50. cyklů, při kroku potenciálu 1 mV/s a v rozsahu potenciálu od -1,650 V do -1,150 V.

Výstupní data cyklické voltametrie umožnily studium průběhu nabíjecích procesů ve zkoumaných systémech. Na základě pozice a velikosti píku ve voltamogramu (Obr. 1) byl stanoven vliv elektrolytických dopantů na vlastnosti pracovní elektrody. Po ukončení cyklické voltametrie bylo zkoumáno množství zinku rozpuštěného v použitých elektrolytech a míra depozice rozpuštěného zinku na pomocnou elektrodu. Změna morfologie Zn elektrody a nárůst dendritů byly následně pozorovány diagnostickými metodami SEM a AFM.



Obr. 1: Třicátý cyklus cyklické voltametrie. Výsledky reprezentované rozdílnými píky ukazují výrazný vliv aditiv v elektrolytu na funkci elektrodového systému.

Již z třicátého cyklu cyklické voltametrie (Obr. 1) je patrný výrazný rozdíl mezi použitými elektrolyty.

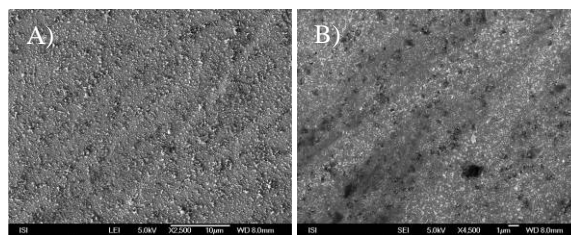
Nejlépeších výsledků bylo dosaženo s použitím elektrolytu E-lyt 2, který obsahoval pouze saturovaný ZnO, což zajistilo jeho dobrou vodivost. Přidáním materiálu TritonX v případě elektrolytu E-lyt 4.1 nastal pokles vodivosti a redukčního píku. Nejhorší výsledky vykazoval elektrolyt E-lyt 2.1.2. Kombinace KOH s anilinem bez přítomnosti saturovaného ZnO způsobila pokles vodivosti elektrolytu na minimum a během měření nebyl zaznamenán žádný redukční pík. Pozitivní vliv anilinu potlačující formování dendritů tedy nebyl potvrzen.

RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

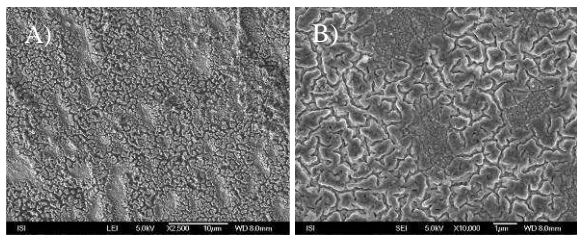
Technika rastrovací elektronové mikroskopie umožňuje studium topografie a materiálové kompozice širokého spektra vzorků. Vysokoenergie primární elektrony (PE) emitované z katody jsou urychlovány směrem k anodě a následně prochází elektronově optickou částí mikroskopu tvořenou soustavou elektromagnetických čoček zajišťujících fokusaci PE. Interakcí primárního svazku s povrchem vzorku dochází k emisi řady signálů, z nichž jsou pro diagnostiku morfologie vzorku podstatné především sekundární elektrony (SE) nesoucí topografickou informaci a zpětně odražené elektrony (BSE) poskytující převážně materiálovou informaci [2].

Obraz sekundárních elektronů je možno získat více typy detektorů vzájemně se lišících v umístění v mikroskopu. Pro zobrazení povrchu elektrod byly použity Everhart-Thornley detektor (LEI) umístěný v komoře vzorku a In-Lens detektor (SEI) umístěný v tubusu mikroskopu. Výstupy z obou detektorů se vzájemně doplňují. Obraz získaný SEI detektorem poskytuje větší množství informací o vzorku, je schopen mimo jiné zobrazit přítomnost velmi tenkých vrstev a jemných povrchových nečistot, které jsou LEI detektorem při stejných pozorovacích podmínkách nedostupné [5].

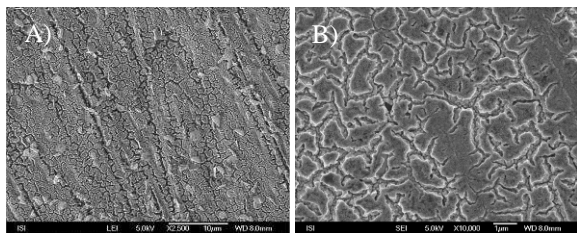
Změny struktury povrchu experimentálních elektrod stárnutých v různých typech elektrolytů byly pozorovány vysokorozlišovacím rastrovacím elektronovým mikroskopem Jeol 6700F s autoemisní katodou. Obrázky 2 - 5 (A) byly snímány s použitím LEI detektoru sekundárních elektronů. Lepšího rozlišení v obrázcích 2 - 5 (B) bylo dosaženo použitím SEI detektoru.



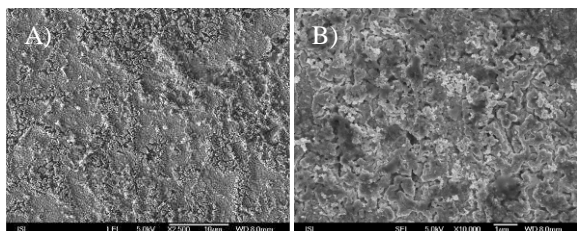
Obr. 2: Povrch Zn elektrod před vložením do elektrolytu. A – Obraz získaný LEI detektorem. B – Obraz získaný SEI detektorem.



Obr. 3: Povrch Zn elektrod stárnutých v elektrolytu E-lyt 2.
A – Obraz získaný LEI detektorem.
B – Obraz získaný SEI detektorem.



Obr. 4: Povrch elektrod stárnutých v elektrolytu E-lyt 4.1.
A – Obraz získaný LEI detektorem.
B – Obraz získaný SEI detektorem.



Obr. 5: Povrch elektrod stárnutých v elektrolytu E-lyt 2.1.2.
A – Obraz získaný LEI detektorem.
B – Obraz získaný SEI detektorem.

Snímky pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem zobrazují výrazný vliv příměsí elektrolytu na povrch experimentálních Zn elektrod. Pro možnost porovnání strukturálních změn jsou uvedeny i snímky nestárnutých elektrod před proměřením cyklickou voltametří (Obr. 2). Povrchy elektrod stárnutých v rozdílných typech elektrolytů vykazují různý stupeň degradace povrchu v některých případech spojený s růstem artefaktů.

Aditiva obsažená v elektrolytu E-lyt 2.1.2 způsobila překryv aktivní plochy elektrody nežádoucími produkty (Obr. 5). Množství a složení vzniklých produktů má negativní vliv na elektrické vlastnosti elektrody, což je patrné i z voltamogramu na Obr. 1. Při použití elektrolytů E-lyt 2 a E-lyt 4.1 bylo dosaženo uspokojivých výsledků. Aktivní plocha elektrod (Obr. 3 a 4) je bez výrazného množství kontaminantů.

MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

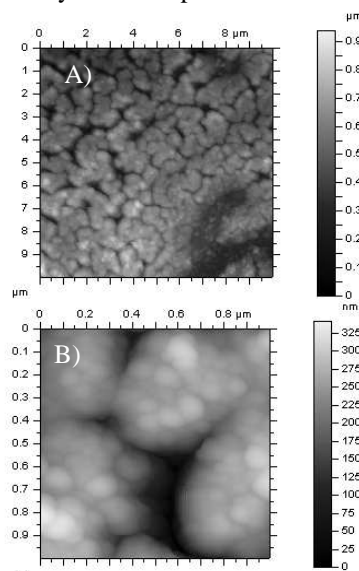
Mikroskopie atomárních sil je diagnostickou metodou poskytující 3D vizualizaci ultrastruktury na povrchu vzorku. Princip AFM je založen na použití speciálního hrotu velikosti několika nanometrů, jímž je v závislosti na použité metodice rastrováno kontaktně nebo bezkontaktně v těsné vzdálenosti nad povrchem vzorku.

Množství deponovaného zinku a tloušťka strukturálních změn morfologie vzorku experimentální Zn elektrody byly diagnostikovány v bezkontaktním akustickém AC módu (AAC) při použití hrotů ze silicon-carbidu a rezonanční frekvenci 300 kHz.

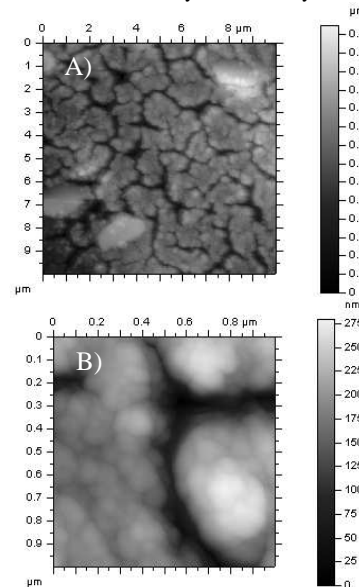
V AAC módu osciluje hrot mikroskopu na frekvenci blízké se rezonanční frekvenci hrotu a dané amplitudě nad povrchem vzorku. Změny amplitudy hrotu způsobené proměnlivou morfologií povrchu jsou zaznamenávány a vyhodnocovány jako topografická informace o povrchu vzorku.

Množství zinku a tloušťka strukturálních změn na povrchu experimentálních Zn elektrod byla stanovena s použitím mikroskopu AFM Agilent 5500.

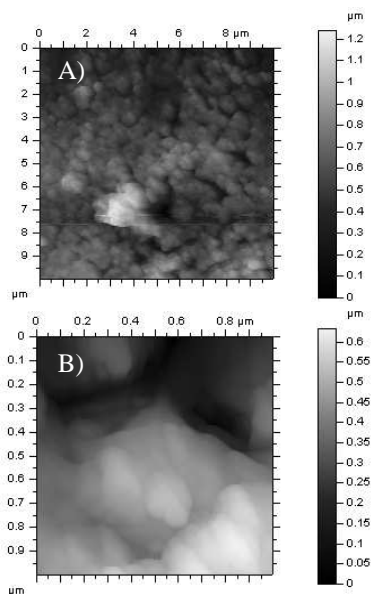
Snímky na Obr. 6 - 8 ukazují povrch vzorku (A) a jeho ultrastrukturu (B). Měřítka umístěná na pravé straně snímků umožňují orientačně stanovit tloušťky vrstev vytvořených během procesu stárnutí.



Obr. 6: Povrch elektrod stárnutých v elektrolytu E-lyt 2



Obr. 7: Povrch elektrod stárnutých v elektrolytu E-lyt 4.1



Obr. 8: Povrch elektrod stárnutých v elektrolytu E-lyt 2.1.2

Snímky na Obr. 6 a 7 zobrazují povrch elektrod umístěných v elektrolytech E-lyt 2 a E-lyt 4.1 jejichž povrch a tloušťka pokryvu je téměř totožná. Maximální naměřený rozdíl v tloušťce vrstvy čítající cca 100 nm lze při daných podmínkách zanedbat. Vliv rozdílných aditiv v elektrolytu na morfologii elektrody je v tomto případě minimální.

Na Obr. 8 je zobrazen povrch experimentální elektrody stárnuté v elektrolytu E-lyt 2.1.2 na němž je patrná výrazná degradace zinkové vrstvy. Použití aditiv v elektrolytu vedlo na povrchu elektrody k tvorbě specifických struktur a výrazným morfologickým změnám. Vrstva kryjící aktivní plochu elektrody dosahovala v případě vzorku stárnutého v elektrolytu E-lyt 2.1.2 až dvojnásobné tloušťky oproti vrstvám vzniklým na vzorcích elektrod stárnutých v elektrolytech E-lyt 2 a E-lyt 4.1

ZÁVĚR

Kombinací diagnostických metod SEM a AFM byla provedena kompletní diagnostika morfologie povrchu experimentálních Zn elektrod. Výsledky obou použitých metod zobrazily výrazné morfologické změny na povrchu elektrod lišící se v závislosti na typu použitého elektrolytu.

Diagnostická metoda SEM umožňuje získat rychlý přehled o topografii povrchu vzorků, zatímco trojrozměrný charakter metody AFM doplňuje získané informace i o tloušťce struktur vzniklých na povrchu experimentálních elektrod.

Výsledky diagnostiky morfologických změn vzorků elektrod byly doplněny o výstupy cyklické voltametrie.

Nejlepší výsledky byly během experimentů naměřeny při použití elektrolytu E-lyt 2 obsahujícího pouze doplňkové ZnO. Při měření cyklickou voltametrií bylo dosaženo nejvyššího proudu v píku, systém byl stabilní, změny morfologie a růstu nežádoucích

vrstev na povrchu elektrody pozorované metodami SEM a AFM dosahovaly minimálních hodnot. Oproti tomu zcela nevyhověl elektrolyt E-lyt 2.1.2 obsahující anilin, při jehož použití dosahovala vrstva vytvořená na povrchu elektrody až dvojnásobné tloušťky oproti vrstvám vzniklým na elektrodách stárnutých v ostatních elektrolytech. Rovněž výsledky cyklické voltametrie pro elektrodu stárnutou v elektrolytu E-lyt 2.1.2 byly naprosto nevyhovující. Diagnostické metody SEM a AFM poskytují cenné informace o morfologii povrchu, umožňují kvantifikaci rozdílů tlouštěk povrchových vrstev vznikajících v důsledku probíhajících elektrochemických procesů, což přispívá k popisu chování a vlivu změn složení elektrolytů na Zn elektrody.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena projekty CVVOZE CZ.1.05/2.1.00/01.0014, grantem GAČR GAP102/10/1410 a grantem FEKT-S-11-7.



LITERATURA

- [1] D. Linden, T. B. Reddy, Handbook of batteries, New York, NY, USA: McGraw-Hill Prof Med/Tech, 2002.
- [2] Ch. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: principles, methods, and applications, Oxford, UK: Oxford University Press, 1993.
- [3] M. Cenek, *Akumulátory od principu k praxi*, Praha: FCC PUBLIC, 2003, 248 s.
- [4] R. K. Ghavami, Z. Rafiei, "Performance improvements of alkaline batteries by studying the effects of different kinds of surfactant and different derivatives of benzene on the electrochemical properties of electrolytic zinc," J. Power Sources, vol. 162, pp. 893-899, 2006.
- [5] B. J. Griffin, "A Comparison of Conventional Everhart-Thornley Style and In-Lens Secondary Electron Detectors - A Further Variable in Scanning Electron Microscopy," Scanning, vol. 33, pp. 162-173, May/June 2006.