



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

STUDIE MATERIÁLŮ PRO LI-ION AKUMULÁTORY POMOCÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

STUDY OF MATERIALS FOR THE LI-ION BATTERIES BY ELECTRON MICROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Hujňák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2020

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Jan Hujňák

ID: 174313

Ročník: 2

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Studie materiálů pro Li-ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte historii a vývoj Li-ion akumulátorů, typy materiálů v těchto akumulátorech využívaných a jejich vlastnosti. Ve spolupráci s firmou Thermo Fisher Scientific navrhnete systém, který by mohl sloužit k pozorování dějů probíhajících na elektrodách Li-ion akumulátorů během jejich činnosti.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle pokynů vedoucího

Termín zadání: 17.2.2020

Termín odevzdání: 3.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

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 se zabývá problematikou lithno-iontových akumulátorů. V teoretické části jsou popsány elektrochemické zdroje obecně a jejich rozdělení. U jednotlivých druhů elektrochemických zdrojů jsou pak detailněji popsáni hlavní zástupci. V další části se práce zaměřuje konkrétně na lithno-iontové akumulátory, jejich historii, elektrochemické reakce probíhající uvnitř a materiály jednotlivých částí, ze kterých se akumulátor skládá. Dále se práce zaměřuje na elektronovou mikroskopii a její rozdělení na skenovací a transmisní. Jsou popsány základní části těchto elektronových mikroskopů a princip funkce. V praktické části je práce zaměřena na vytvoření malého článku pro zkoumání pod elektronovým mikroskopem.

Klíčová slova

Elektrochemické zdroje, lithno-iontový akumulátor, záporná elektroda, kladná elektroda, elektronová mikroskopie, SEM, TEM

Abstract

This work deals with problems of lithium-ion batteries. In the theoretical part are described electrochemical sources in general and their division. The main representatives of individual types of electrochemical sources are described in more detail. In the next part the thesis focuses specifically on lithium-ion accumulators, their history, electrochemical reactions taking place inside and materials of individual parts of which the accumulator consists. Next part focuses on electron microscopy and its division into scanning and transmission. Basic parts and the principle of operation are described. The practical part is focused on creating a small cell for examination under an electron microscope.

Keywords

Electrochemical sources, lithium-ion accumulator, negative electrode, positive electrode, electron microscopy, SEM, TEM

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE PRÁCE

HUJŇÁK, Jan. *Studie materiálů pro Li-ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127789>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Kazda.

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Studie materiálů pro Li-ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho 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 jsem si 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.

V Brně dne: 3.6. 2020

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za účinnou odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych rád poděkoval firmě Thermo Fisher Scientific za poskytnutí elektronových mikroskopů a zaměstnancům firmy Mgr. Liboru Novákovi, Ph.D. a Vojtěchu Mahelovi za odbornou pomoc a konzultaci při práci s elektronovým mikroskopem.

V Brně dne: 3.6. 2020

.....
podpis autora

Obsah

ÚVOD	8
1 Elektrochemické zdroje	9
1.1 Primární články	9
1.1.1 Zn – C (Leclanché) článek	10
1.1.2 Alkalický článek s MnO ₂	12
1.1.3 Článek na bázi Hg – Zn	13
1.2 Sekundární články	14
1.2.1 Olověný akumulátor	14
1.2.2 Ni – Cd akumulátor	16
1.2.3 Ni – MH akumulátor	17
1.2.4 Li – ion akumulátory	17
2 Lithno-iontové akumulátory	18
2.1 Lithium jako chemický prvek.....	18
2.2 Historie.....	19
2.3 Elektrochemické reakce	20
2.4 Elektrolyt.....	21
2.5 Separátor	22
2.6 Materiály záporné elektrody	22
2.6.1 Na bázi uhlíku	22
2.6.2 Na bázi lithiového titanátu (LTO)	23
2.6.3 Na bázi křemíku.....	24
2.7 Materiály kladné elektrody	24
2.7.1 Oxid kobalto-lithný LiCoO ₂	25
2.7.2 Oxid nikelnato-lithný LiNiO ₂	26
2.7.3 Oxid manganičito-lithný LiMn ₂ O ₄ (LMO).....	26
2.7.4 Lithium-železo fosfát LiFePO ₄ (LFP)	27
3 Elektronová mikroskopie	28
3.1 Interakce elektronů se vzorkem	28
3.1.1 Pružný rozptyl.....	28
3.1.2 Nepružný rozptyl	31
3.2 Vakuový systém	32
3.3 Elektronové zdroje.....	33
3.4 Elektronové čočky	36
3.4.1 Vady elektromagnetických čoček	38
3.5 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	40
3.5.1 Konstrukce a funkce TEM	41
3.5.2 Proces zobrazení vzorku v TEM	42
3.5.3 Způsoby zobrazení v TEM	43

3.5.4	Difrakční mód TEM	44
3.5.5	Vznik kontrastu v TEM.....	45
3.6	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	46
3.6.1	Konstrukce SEM.....	46
3.6.2	Elektronové detektory	49
3.6.3	Prvková analýza.....	50
4	Praktická část.....	52
4.1	Iontová kapalina	53
4.1.1	Test iontové kapaliny	54
4.2	MEMS čip pro vyhřívání.....	55
4.3	Zprovoznění malého článku	56
4.3.1	Práce s lithiem.....	56
4.3.2	Test MEMS čipu	59
4.3.3	Vytváření elektrod pro článek	60
4.3.4	Kompletace článku	62
5	Závěr.....	66
	Použitá literatura	67
	Seznam obrázků.....	70
	Seznam tabulek.....	72
	Seznam symbolů a zkratek.....	73

ÚVOD

Akumulátory jsou elektrochemické zdroje stejnosměrného elektrického proudu. Patří mezi sekundární články, které charakterizuje schopnost opakovaného nabíjení a vybíjení. Základní části akumulátoru jsou kladná a záporná elektroda, elektrolyt, separátor a obal. Základní parametry akumulátoru pak jsou napětí, kapacita, vnitřní odpor, životnost a vybíjecí proud.

V současné době přenosných elektrických zařízení a elektromobility, rostou požadavky na akumulátory, které slouží jako jejich zdroj elektrické energie. Nové vynálezy jsou často limitovány právě baterií, která by sloužila k jejich pohánění. Požadavky na nové baterie jsou zejména co nejmenší velikost a co největší kapacita.

Největší podíl na současném trhu elektrochemických zdrojů mají lithno-iontové akumulátory. Tyto akumulátory disponují vysokým jmenovitým napětím, vysokou hustotou energie, nízkým samovybíjením, neobsahují žádné toxické materiály a dají se několikanásobně krát nabíjet (několik tisíc cyklů). První komerčně dostupná lithno-iontová baterie byla uvedena na trh firmou Sony roku 1991. Od tohoto roku docházelo ke zdokonalování používaných technologií, až se v dnešní době nacházíme na hranici fyzikálních limitů. Proto se dále experimentuje s novými materiály pro jednotlivé části akumulátoru, zejména pro kladnou a zápornou elektrodu.

Tato práce se nejprve zabývá obecně elektrochemickými zdroji, jejich rozdělením na primární a sekundární články. Tyto dva druhy článků jsou dále charakterizovány a jsou detailněji popsáni jejich hlavní zástupci. Po obecné charakteristice elektrochemických zdrojů se práce více zaměřuje na jednu skupinu sekundárních článků – lithno-iontové akumulátory. Dále práce popisuje základy elektronové mikroskopie a její rozdělení na skenovací a transmisní elektronovou mikroskopii. V praktické části je pomocí skenovacího elektronového mikroskopu vytvořen malý článek, díky kterému je možné sledovat děje odehrávající se v něm pod elektronovým mikroskopem.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE

Elektrochemické zdroje elektrické energie jsou zařízení, ve kterých dochází k řízené nebo spontánní přeměně chemické energie na energii elektrickou pomocí elektrochemických oxidačně redukčních reakcí. [1][2]

Základní jednotkou elektrochemických zdrojů je článek. Tento článek je složen ze čtyř hlavních částí:

- Anoda (záporná elektroda) – elektroda odevzdávající záporně nabitě částice (elektrony), při elektrochemické reakci dochází k její oxidaci
- Katoda (kladná elektroda) – elektroda přijímající záporně nabitě částice, při elektrochemické reakci dochází k její redukci
- Elektrolyt – vnitřní prostředí článku, které slouží k přenosu iontů mezi elektrodami
- Separátor – pórovitá membrána, která se umísťuje mezi elektrody, pokud nejsou od sebe dostatečně vzdálené, aby se zabránilo vnitřním zkratům [1][2]

Článek má všechny požadované vlastnosti elektrochemického zdroje energie, avšak velikost jeho napětí a výkonu je omezená. Z tohoto důvodu se v praxi jednotlivé články paralelně nebo sériově spojují, takové spojení umístěné v pouzdře se pak nazývá baterie. [1][2]

Elektrochemické články (baterie) se pak podle schopnosti nabíjení dělí na primární (po vybití není možné znovu dobít), sekundární (pomocí reverzní reakce je možné články po vybití znovu dobít) a na palivové (speciální typ článků, kde při tvorbě elektrické energie dochází k tzv. „studenému spalování“ paliva). [1]

1.1 Primární články

Jsou to elektrochemické zdroje elektrické energie, které jsou kvůli jejich neschopnosti znovu se dobít určeny na jednorázové použití. Při vybití dochází k elektrochemické reakci a spotřebě chemických látek, což má za následek právě neschopnost opětovného nabití. [2]

Primární baterie jsou z uživatelského pohledu velmi pohodlné, levné, mají nízkou hmotnost a vysokou hustotu energie. V dnešní době jsou často nahrazovány sekundárními bateriemi, přesto je stále můžeme najít v menších přenosných elektronických zařízeních, hračkách apod. [1][2]

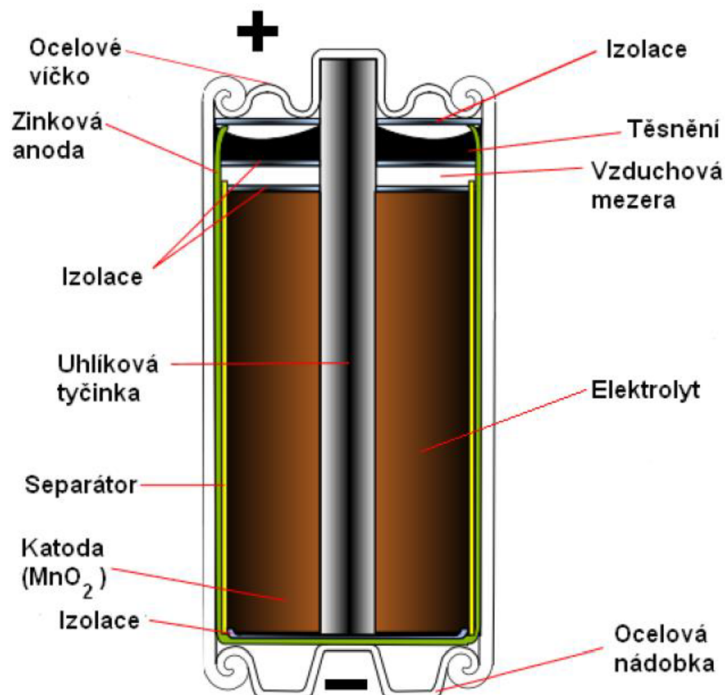
Velkou část primárních článků tvoří tzv. „suché články“. Toto označení se pro ně používá, protože jejich elektrolyt je zahuštěn a má konzistenci pasty nebo gelu. Při vybíjení dochází na elektrodách ke vzniku tuhých a plyných látek. Tuhé látky zůstávají na elektrodách, plyné látky postupně unikají do okolí. Zpětný proces (tedy nabíjení) není možný, protože plyné látky již nejsou k dispozici. [2]

Suché články většinou mívají válcový nebo knoflíkový tvar. Anoda bývá nejčastěji ze zinku, dále se může použít také hořčík nebo kadmium. Zinkové anody se vyrábějí lisováním prášku, stáčením plechu nebo jako lisované nádoby. Hořčíkové se vyrábějí podobně, jen se ve skutečnosti nepoužívá čistý hořčík, ale jeho slitiny s jinými kovy. Kadmiové anody se vyrábějí lisováním prášku. Nejpoužívanějším materiálem pro katodu bývá oxid manganičitý MnO_2 . Její výroba probíhá elektrolyticky, chemicky nebo se získává přímo jako přírodní materiál. Pro zvýšení elektrické vodivosti katody se práškový oxid manganičitý míchá s dobrým vodičem (např. grafit). Méně používaná je pak rtuťová katoda, kterou tvoří oxid rtuťnatý a aditivum pro zvýšení elektrické vodivosti. V praxi bývá katodového materiálu více, pak je limitujícím prvkem pro životnost článku anoda. [1][2]

U většiny suchých článků dochází během skladování i činnosti k uvolňování plynů. Tyto plyny musí být uvolňovány do okolí, aby nedošlo ke vzniku přetlaku a poškození článku. S postupem času docházelo k vyvíjení různých typů suchých článků. Velká část z nich se však neosvědčila z ekonomických, provozních nebo ekologických důvodů. Mezi nejpoužívanější suché články v současnosti patří články na bázi Zn – C, alkalické články s MnO_2 a články na bázi Hg – Zn. [2]

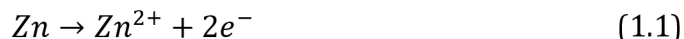
1.1.1 Zn – C (Leclanché) článek

Anoda (záporný pól) je zde tvořena zinkovou nádobkou, katodu (kladný pól) představuje oxid manganičitý MnO_2 rozpuštěný v elektrolytu. Jako sběrač katodového proudu slouží chemicky inertní uhlíková tyčinka. Elektrolyt je tvořen roztokem salmiaku NH_4Cl , chloridu zinečnatého $ZnCl_2$ a sazí nebo grafitového prášku. Elektrolyt spolu s MnO_2 je zahuštěn do gelové nebo pastózní formy pomocí zahušťovadel. Jako zahušťovadlo se používá savý papír, pšeničná mouka, sádra nebo škrobové látky. Leclanché nebo také zinko-uhlíkový článek se používá už více jako 100 let. Napětí naprázdno se pohybuje okolo 1,5 V. V minulosti byl nejčastěji využíván kvůli jeho nízkým nákladům a relativní spolehlivosti. V dnešní době však dochází k jeho nahrazování na trhu novějšími primárními články s lepší výkonnostní charakteristikou. [1][2]

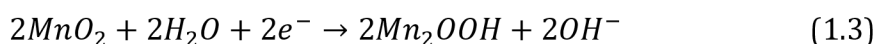
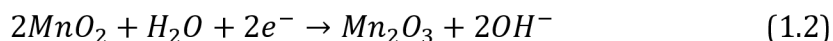


Obr. 1-1: Základní schéma článku Zn - C [2]

Na anodě probíhá jednoduchá oxidace atomů zinku: [2]



Uvolněný kationt zinku z anody se rozpouští v elektrolytu, uvolněné elektrony se díky rozdílu potenciálů pohybují ke katodě, kde se podílí na redukčním procesu: [2]

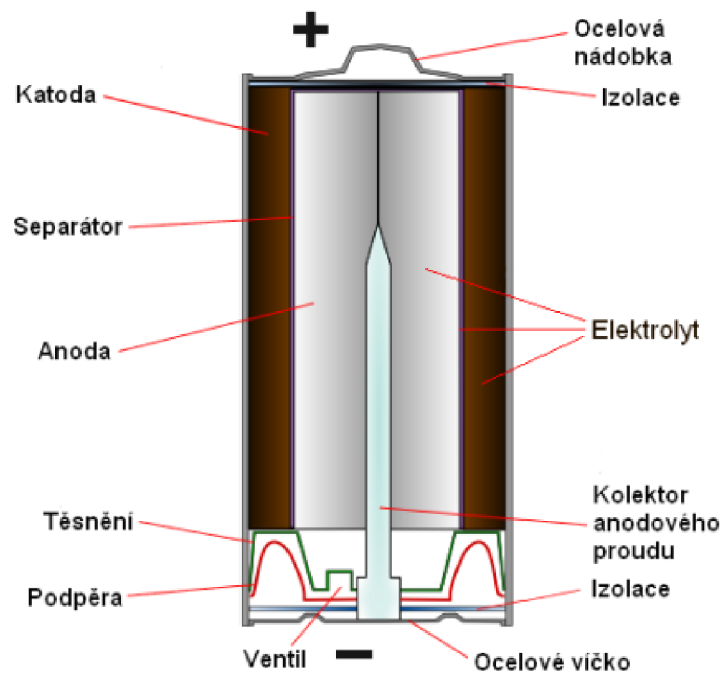


Během vybíjení článku vznikají špatně elektricky vodivé látky, jejichž objem se postupně zvětšuje. Tím dochází k nárůstu vnitřního odporu článku, který pak způsobuje pokles napětí. Článek se považuje za vybitý, jakmile jeho napětí klesne z původních 1,5 V pod 0,9 V. [1]

Problémem Zn - C článků je možný únik agresivního elektrolytu a rychlý pokles napětí, tedy i krátká doba životnosti. Proto existuje vylepšená verze – zinko-chloridový článek, kde je elektrolyt tvořen chloridem zinečnatým ZnCl_2 (někdy smíchaný s NH_4Cl), anoda a katoda zůstává stejná jako u zinko-uhlíkového článku. Tento typ s vylepšeným elektrolytem je méně náchylný k úniku, čímž dochází k prodloužení životnosti baterie, avšak za vyšší cenu. [1][2]

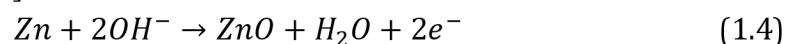
1.1.2 Alkalický článek s MnO₂

Anoda je v tomto případě tvořena práškovým zinkem ve formě gelu, katodou je oxid manganitý MnO₂ obsahující saze či práškový grafit. Elektrolyt je zde tvořen zahuštěným roztokem hydroxidu draselného KOH nebo hydroxidu sodného NaOH. Jako sběrač proudu slouží ocelová nebo mosazná trubička. [1]

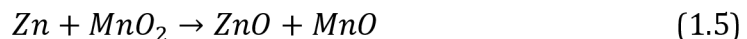


Obr. 1-2: Základní schéma alkalického článku s MnO₂ [2]

Na anodě probíhá reakce, kde dochází k reakci zinku se dvěma hydroxylovými skupinami podle rovnice: [2]



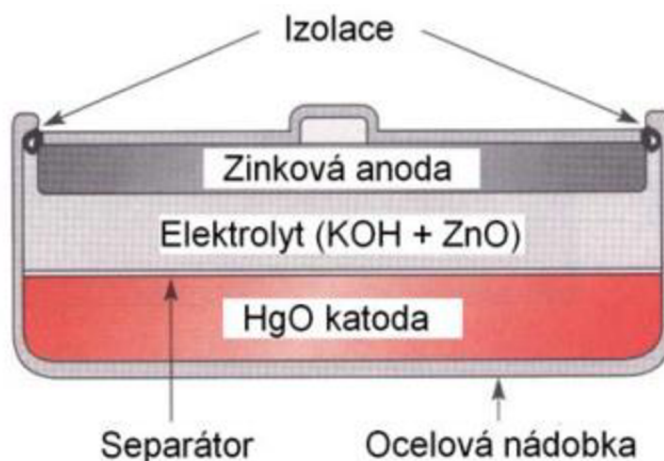
Vzniklý oxid zinečnatý ZnO se v alkalickém roztoku dále nerozpouští. Reakce na katodě se shoduje s reakcí na katodě u Zn – C článku (1.2) a (1.3), ale zde pak dále trojmocný mangan redukuje za vzniku MnO podle rovnice: [2]



Napětí naprázdno u alkalických článků s MnO₂ se pohybuje kolem 1,5 V. Oproti článkům Zn – C mají vyšší hustotu energie a delší životnost. Disponují sice vyšší cenou než články Zn – C z důvodu zabezpečení proti úniku velmi agresivního elektrolytu, ale i přesto jsou tyto články v dnešní době nejpoužívanější. [1][2]

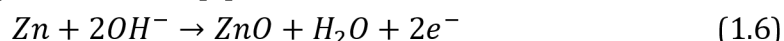
1.1.3 Článek na bázi Hg – Zn

Anoda je zde tvořena amalgamovaným zinkem, katoda z více než 90% HgO a necelých 10% koloidního grafitu. Elektrolytem je hydroxid draselný KOH zahuštěný derivátem celulózy, může se v něm vyskytovat příměs ZnO. Celý článek je uložen v konstrukci, kterou představuje miska a víčko. Tyto dvě části jsou odděleny vrstvou plastu, který má funkci izolace a těsnění. Obě části jsou vyrobeny z nerezavějící oceli a slouží jako sběrače proudu. [2]

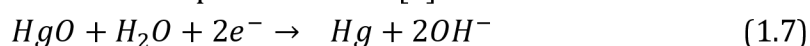


Obr. 1-3: Základní schéma článku na bázi Hg – Zn [2]

Na anodě opět probíhá oxidace zinku, kde dochází k reakci zinku se dvěma hydroxylovými skupinami podle rovnice: [2]



Na katodě probíhá redukce rtuti podle rovnice: [2]



Napětí rtuťového článku po výrobě se pohybuje kolem 1,4 V, avšak po krátké době skladování klesá na přibližně 1,345 V. Provozní napětí pak je 1,2 V a klesá až když je baterie téměř vybitá. Článek se považuje za vybitý, jakmile je hodnota napětí nižší než 0,9 V. Hustota energie článku dosahuje až 115 W/kg. Tyto články jsou velmi náchylné na okolní teplotu, špatně snášejí teplotu nad 50°C. [1][2]

Nevýhodou rtuťových článků je jejich negativní dopad na ekologii, protože rtuť je vysoce toxická. Další nevýhodou je nebezpečí destrukce při odběru nadměrných proudů, v důsledku kterých pak v článku vzniká nerovnovážený stav. Při tomto stavu vzniká plynný vodík a v článku se vytváří přetlak, který může vyústit právě až k destrukci článku. [2]

1.2 Sekundární články

Sekundární články (baterie), tzv. akumulátory lze na rozdíl od primárních znovu dobít. Jsou charakteristické nabíjecím a vybíjecím cyklem, který se může mnohokrát opakovat. Při nabíjení dochází k dodávání elektrické energie, která se mění na energii chemickou vlivem reakcí mezi elektrodami a elektrolytem. Při vybíjení dochází k přeměně chemické energie na elektrickou, která je dodávána spotřebiči. Životnost akumulátorů je okolo tisíce nabíjecích cyklů, ale existují i výjimky jako jsou například olověné a nikel-kadmiové akumulátory, které vydrží až dvakrát tolik nabíjecích cyklů. [1][2]

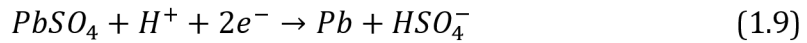
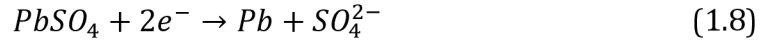
Možnost dobíjení je podmíněna vratností chemických reakcí uvnitř akumulátorů. Tyto reakce mají vratnost s účinností okolo 99%, což znamená, že s přibývajícím počtem nabíjecích procesů dochází k pomalému znehodnocení akumulátoru. Dochází k poklesu kapacity, která je způsobena korozí elektrod, zhoršujícími se izolačními vlastnostmi separátorů a nevratnými změnami uvnitř elektrolytu. Další faktory negativně ovlivňující životnost většiny akumulátorů jsou vysoké teploty (nad 35°C), dlouhé přebíjení akumulátorů nebo ponechání akumulátorů delší dobu v naprosto vybitém stavu. Tyto faktory se však mohou lišit s různými typy akumulátorů. [1][2]

1.2.1 Olověný akumulátor

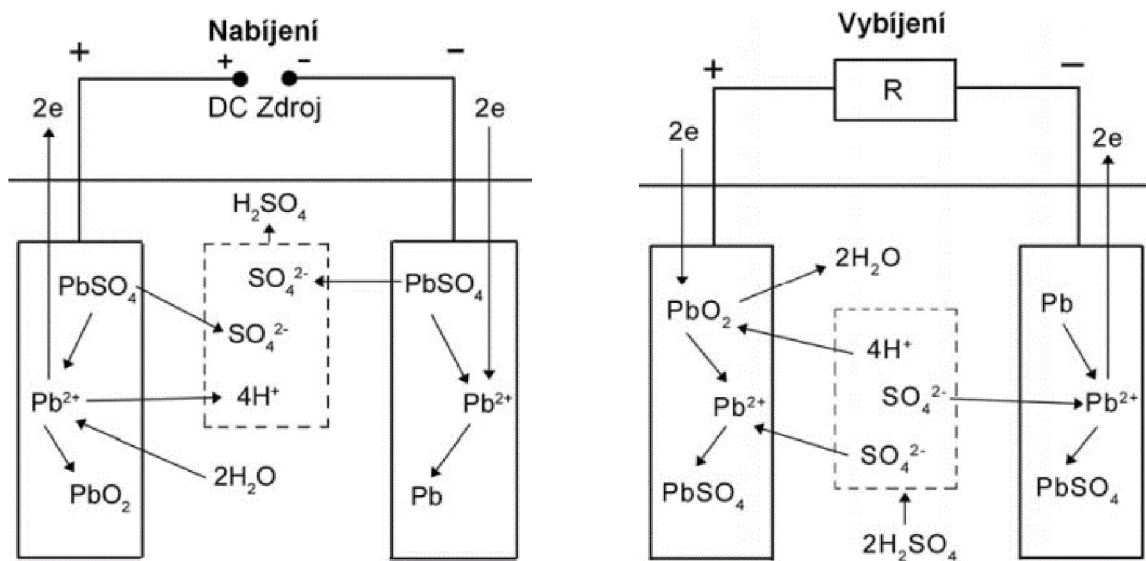
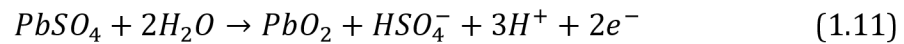
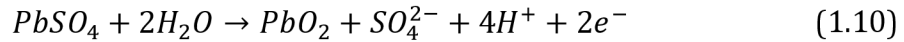
Tento typ akumulátoru je nejstarší (přes 100 let), přesto stále i v dnešní době patří mezi nejpoužívanější. Tvoří asi 60% prodaných akumulátorů. Za poměrně nízkou cenu poskytují spolehlivost, dobrou účinnost, výkon, dlouhou životnost a vysoké jmenovité napětí jednoho článku (2 V). Nevýhodou je vysoká hmotnost akumulátoru dána přítomností těžkého olova a kyseliny sírové a tím i nižší měrná energie. Olověné akumulátory se vyrábí v kapacitách od 1 do 10 000 Ah, v různých velikostech a provedeních v závislosti na použití baterie. [1][2]

Olověný akumulátor tvoří dvě olověné desky ponořené do nádoby s elektrolytem. Aktivní materiál kladné elektrody tvoří oxid olovičitý, aktivní materiál záporné elektrody představuje kovové olovo. Jako elektrolyt se používá kyselina sírová zředěná destilovanou vodou. Při nabitém akumulátoru je koncentrace kyseliny sírové asi 37%, což odpovídá hustotě 1,28 g/cm³. Než se akumulátor nabije, je elektrický potenciál mezi olověnými deskami nulový a nelze určit, která z nich je katoda a která anoda. [1]

Při nabíjení, tedy po připojení olověného akumulátoru ke zdroji stejnosměrného napětí začne probíhat elektrolyza. Kationty H^+ se přesouvají k elektrodě připojené k zápornému pólu zdroje, anionty HSO_4^- a SO_4^{2-} k elektrodě připojené ke kladnému pólu zdroje. Na záporné elektrodě pak probíhají reakce: [2]

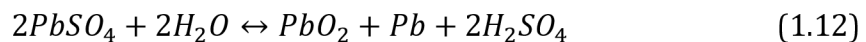


Na kladné elektrodě pak probíhají reakce: [2]



Obr. 1-4: Průběh nabíjení a vybití olověného akumulátoru [2]

Celkovou reakci v akumulátoru pak znázorňuje následující obousměrná rovnice, směrem doprava probíhá nabíjení, směrem doleva vybití: [2]

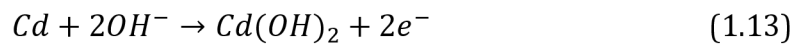


Olověné akumulátory se podle využití dělí na staniční, trakční a startovací akumulátory. Staniční baterie jsou neustále dobíjeny a používají se k zajištění nepřerušované elektrické energie při výpadku rozvodné sítě. Během své životnosti (okolo 20 let) prodělají malý počet cyklů. Trakční baterie se využívají k pohonu zvedacích a plošinových vozíků, elektromobilů apod. Pracují v neustálém nabíjení – dobíjení, životnost se pohybuje okolo 5 let. Startovací baterie se používají jako zdroj elektrické energie při startování spalovacích motorů. Při svém provozu jsou krátce vybity vysokými proudy a následně při provozu motoru dobíjeny a udržovány v téměř nabitěm stavu. [2]

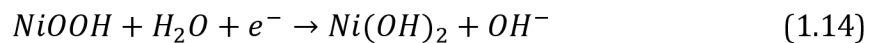
1.2.2 Ni - Cd akumulátor

Nikl-kadmiové baterie se vyrábí od počátku 20. století a jejich hlavní užití bylo v železniční dopravě. Mezi hlavní výhody patří dlouhodobá skladovatelnost a životnost, rychlé nabíjení a vybíjení, dobrá funkčnost při nižších teplotách a téměř konstantní vybíjecí napětí. Nevýhodou těchto baterií je cenová náročnost a toxicita kadmia. Napětí naprázdno plně nabitého článku se pohybuje kolem 1,35 V. [1][2]

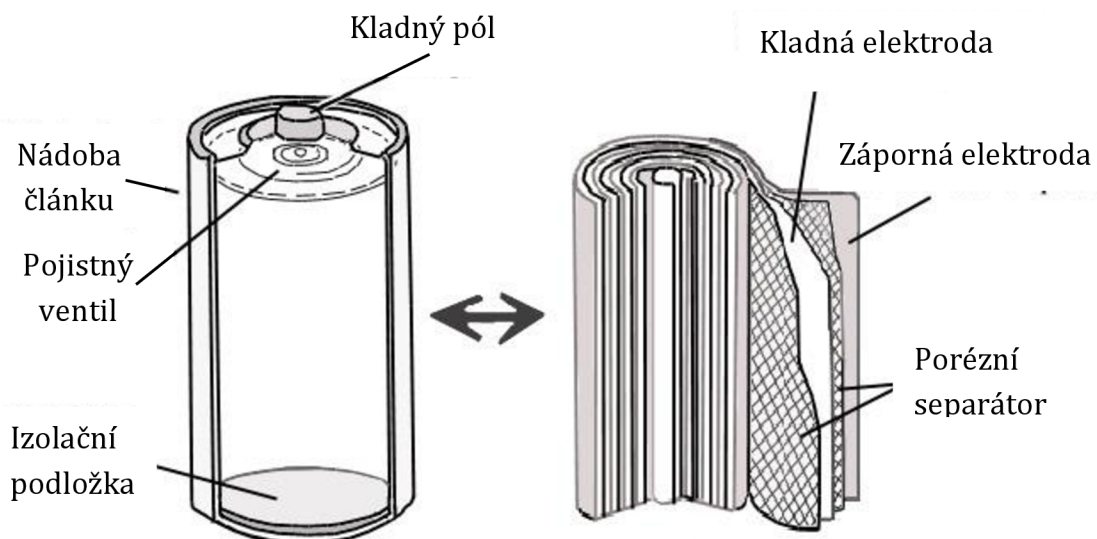
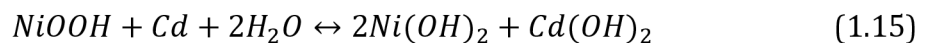
V nabitém stavu je aktivní materiál kladné elektrody oxihydroxid niklu NiOOH, aktivní materiál záporné elektrody představuje houbovitě kadmium Cd. Elektrolyt je tvořen vodným roztokem hydroxidu draselného (KOH + H₂O). Při vybíjení dochází k přeměně oxihydroxidu na hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂, kadmium se přeměňuje na hydroxid kademnatý Cd(OH)₂. Při nabíjení probíhá reakce naopak, tedy na kladné elektrodě vzniká kyslík a na záporné vodík. Při vybíjení lze reakci probíhající na záporné elektrodě popsat rovnicí: [1][2]



Na kladné elektrodě při vybíjení pak probíhá reakce: [2]



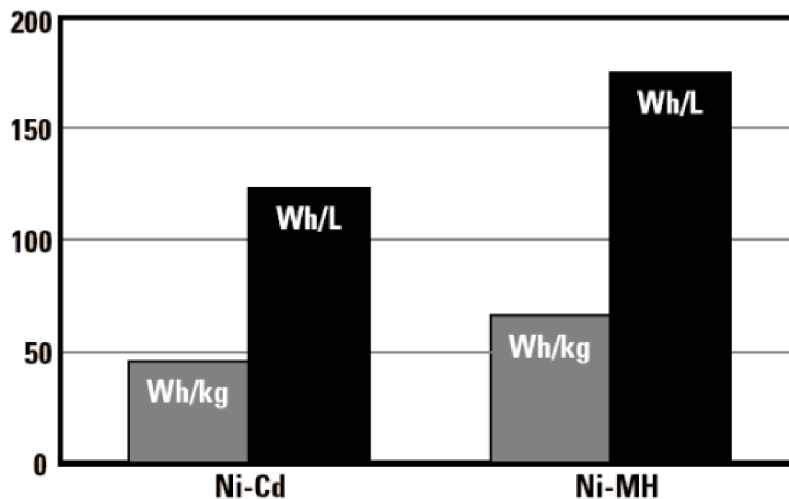
Celková reakce se dá popsat následující obousměrnou rovnicí, kde směrem doprava dochází k vybíjení, směrem doleva k nabíjení: [2]



Obr. 1-5: Základní schéma spirálového Ni - Cd článku [3]

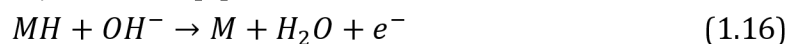
1.2.3 Ni – MH akumulátor

Nikl-metalhydridové baterie fungují velmi podobně jako Ni – Cd, avšak místo kadmia využívají slitin kovů, které dokáží absorbovat vodík do své krystalové mřížky. Výhodou je dlouhodobá životnost a skladovatelnost, ekologická přijatelnost. Oproti nikl-kadmiovým bateriím mají vyšší kapacitu a hustotu energie. [2]

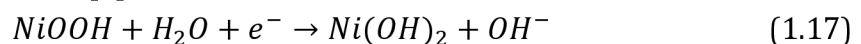


Obr. 1-6: Porovnání hustoty energie v Ni – Cd a Ni – MH článcích [2]

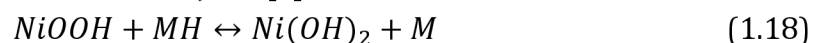
Aktivní materiál kladné elektrody je tvořen oxihydroxidem niklu NiOOH, aktivní materiál záporné elektrody tvoří slitina kovů obsahující např. titan, nikl, chrom, vanad, kobalt, cín, železo, paladium. Elektrolyt je tvořen (stejně jako u Ni – Cd) vodným roztokem hydroxidu draselného (KOH + H₂O). Při vybíjení pak na záporné elektrodě dochází k reakci, kterou popisuje rovnice: [2]



Vybíjení na kladné elektrodě: [2]



Celková reakce se dá popsat následující obousměrnou rovnicí, kde směrem doprava dochází k vybíjení, směrem doleva k nabíjení: [2]



1.2.4 Li – ion akumulátory

Tento typ sekundárních článků je podrobně popsán v následující kapitole.

2 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Lithno – iontové akumulátory, jak již napovídá název obsahují lithium ve formě iontů. Elektrody tohoto typu akumulátorů jsou tvořeny tzv. interkalačními sloučeninami, což jsou sloučeniny, které mohou do své mřížky přijmout jiný atom či molekulu. Při nabíjení a vybíjení akumulátoru dochází k výměně kladných lithiových iontů (Li^+) mezi kladnou a zápornou elektrodou. [1]

Škála využití lithno-iontových baterií je obrovská. Používají se od malých přenosných zařízení (mobilní telefony, tablety, powerbanky atd.) až po solární panely a elektromobily. Tento typ baterií je tak používán, protože má následující výhody: [1][2]

- Napětí naprázdno přibližně 3,7 V
- Vysoká hustota energie okolo 150 Wh/kg (400 Wh/l)
- Dlouhodobá životnost přes 1000 cyklů
- Nízká míra samovybíjení 2-8% za měsíc
- Nemají paměťový efekt
- Nízká hmotnost
- Rozsah pracovních teplot v rozmezí od -20°C do 50°C

Mezi nevýhody lithno-iontových baterií pak patří: [1][2]

- Vyšší počáteční náklady
- Náchylnost na teploty mimo pracovní rozsah, může dojít k znehodnocení baterie
- Velký vnitřní odpor
- Náchylnost k přebíjení, podvybíjení (proto většina baterií obsahuje Battery Management System, který zabraňuje zničení baterie při vybíjení pod dovolenou mez)
- Vysoké bezpečnostní nároky na kvalitu konstrukce

2.1 Lithium jako chemický prvek

Lithium je prvek stříbřitě lesklého zbarvení a patří do skupiny alkalických kovů. Byl objeven roku 1817 švédským chemikem Johannem Augustem Arfvedsonem v minerálu petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. K získání čistého lithia se od roku 1821 používala elektrolýza oxidu lithného, od 1855 pak elektrolýza chloridu lithného, roku 1923 pak začala průmyslová výroba. Během druhé světové války se stearan lithný používal jako mazivo do leteckých motorů, později bylo lithium využito při vývoji a výrobě vodíkové bomby. [4][5]

Lithium je velmi lehký a měkký kov (lze krájet nožem). Jeho hustota je nejmenší ze všech pevných prvků – $0,534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. V porovnání s ostatními kovy má nízkou teplotu tavení a varu. Rychle reaguje s kyslíkem i vodou, proto se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Dále je výborným vodičem proudu a tepla. Podstatnými vlastnostmi jsou jeho velmi záporný potenciál proti standardní vodíkové elektrodě, vysoká energetická hustota na jednotku hmotnosti a objemu, proto jsou akumulátory s lithiem tak úspěšné a používané. [4][5]

2.2 Historie

První experimenty s lithiovými bateriemi prováděl americký chemik Gilbert Newton Lewis už od roku 1912. Přesto první komerčně dostupné baterie byly uvedeny na trh až roku 1970, šlo o nedobíjitelné články založené na kovovém lithiu. Jako materiál pro zápornou elektrodu se používalo kovové lithium, jehož nevýhodou je vysoká nestabilita. V osmdesátých letech došlo k zjištění, že u dobíjitelných baterií se zápornou elektrodou z kovového lithia dochází ke vzniku jehliček na této elektrodě. Tyto jehličky pak pronikaly přes separátor, čímž docházelo ke zkratům uvnitř akumulátorů. Zkrat se projevil zvýšením teploty akumulátoru, která mohla dosahovat až teploty tavení lithia. Proto se výzkumníci zaměřili na jiné materiály pro zápornou elektrodu lithiových akumulátorů. [1][6]

K významné události ve vývoji lithiových akumulátorů došlo roku 1979, kdy John B. Goodenough zveřejnil objev nového materiálu oxidu lithia a kobaltu LiCoO_2 . V devadesátých letech byl vytvořen nový typ akumulátoru firmou Sony, kladná elektroda byla tvořena z LiCoO_2 a záporná z ropného koksu. Jednalo se o první komerčně prodávaný typ lithno-iontového akumulátoru. [6]

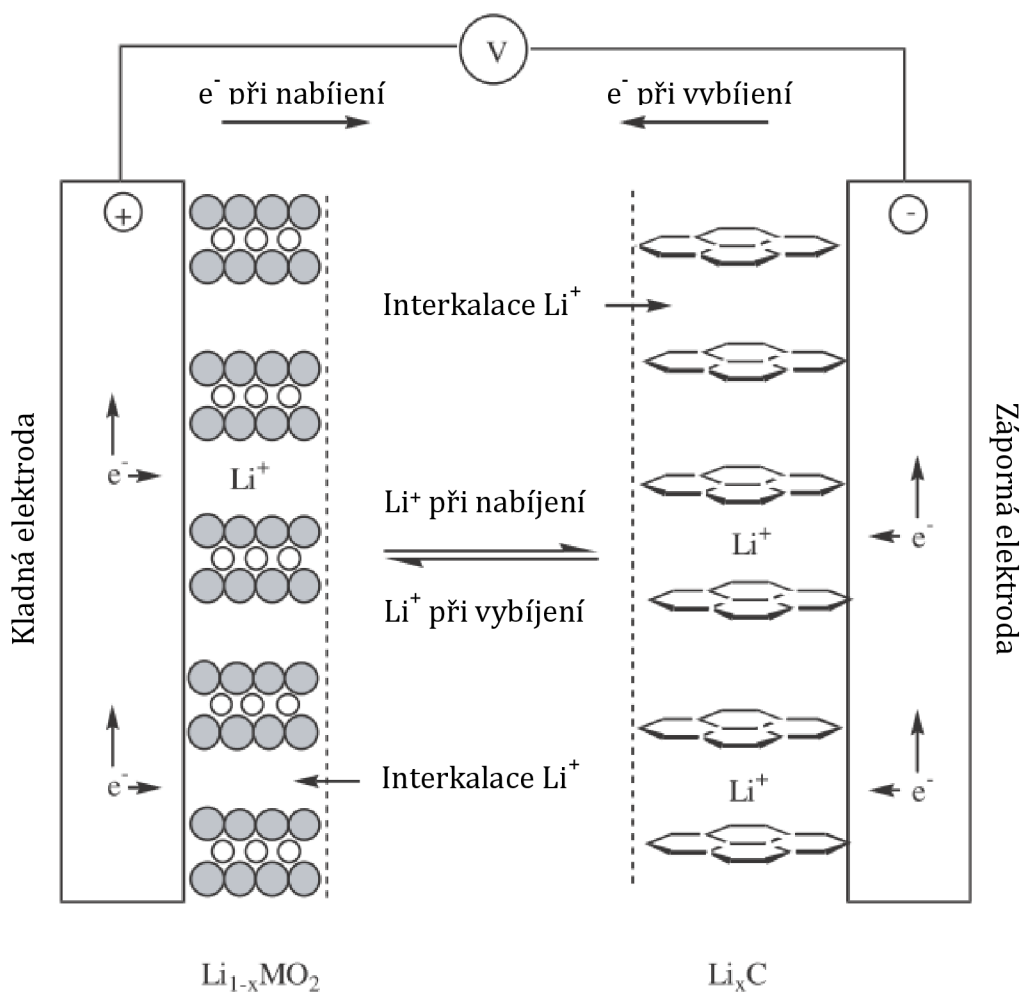
V roce 1994 stála výroba lithno-iontové baterie o kapacitě 1 100 mAh deset amerických dolarů. V roce 2001 klesla výrobní cena pod tři americké dolary a kapacita baterie vzrostla na 1 900 mAh. V dnešní době se kapacita pohybuje okolo 3 000 mAh a výrobní ceny klesají vlivem nových výrobních technologií. Nízké náklady na výrobu, rostoucí hustota elektrické energie a netoxické materiály vedly k tomu, že lithno-iontové baterie se dnes používají v přenosných zařízeních, těžkém průmyslu, k pohánění elektrických vlaků, automobilů atd. [6]

2.3 Elektrochemické reakce

Lithno-iontový akumulátor se skládá z kladné a záporné elektrody, elektrolytu a separátoru. Při nabíjení a vybíjení akumulátoru dochází k výměně kladných lithiových iontů (Li^+) mezi kladnou a zápornou elektrodou, proto se tomuto jevu v angličtině také říká „rocking chair“ (houpací křeslo). [1]

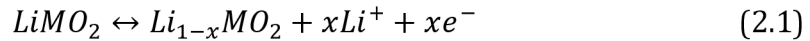
Na kladné elektrodě jsou oxidy kovů, záporná elektroda je tvořena z grafitu. Oxidy kovů, grafit a další materiály představují v tomto procesu hostitele, ionty lithia pak představují hosty. Elektrolyt slouží pouze k přenosu iontů. [1][2]

Grafit je schopný opakovaně vkládat a vyjímat lithium do a ze své struktury v rámci stovek cyklů, při čemž nedochází ke změně oxidačního čísla grafitu a jeho výchozí struktura se tak v jednotlivých cyklech nemění. Tento jev je nazýván interkalace a je základní podstatou funkce lithno-iontových akumulátorů. [1]



Obr. 2-1: Schéma elektrochemické reakce Li-ion akumulátoru [1]

Při nabíjení akumulátoru putují ionty lithia od kladné elektrody k záporné, kde vstupují do struktury grafitu. Při procesu vybíjení se ionty přesunují zpět ke kladné elektrodě. Tento proces můžeme vidět na obrázku Obr. 2-1 a také je popsán následujícími rovnicemi, kde $LiMO_2$ představuje oxid kovu na kladné elektrodě a C představuje uhlík na záporné elektrodě. Směrem doprava dochází k nabíjení, směrem doleva k vybíjení. Chemická reakce probíhající na kladné elektrodě: [1]



Chemická reakce probíhající na záporné elektrodě: [1]



Celkový zápis probíhajících rovnic se pak dá zapsat jako: [1]



2.4 Elektrolyt

Elektrolyt je důležitou částí akumulátorů, protože slouží jako prostředí, kde se mohou přenášet ionty lithia mezi elektrodami. V lithno-iontových akumulátorech se využívá kapalný, gelový nebo suchý (pevný) elektrolyt. Kapalné elektrolyty jsou složeny z lithiových solí rozpuštěných v organických rozpouštědlech. Přidáním dalších solí dochází ke zlepšení jejich vlastností. Gelové elektrolyty jsou tvořeny solí a rozpouštědlem smíšeným s polymerem o vysoké molekulové hmotnosti. Oproti kapalným mají gelové elektrolyty lepší bezpečnostní vlastnosti (žádné hořlavé a těkavé složky v rozpouštědle) a lépe se s nimi manipuluje. Suché elektrolyty (materiály na bázi skla nebo keramiky) jsou vodivé pouze při zvýšených teplotách, proto se v dnešních komerčních aplikacích nepoužívají. [1][7]

Nejpoužívanějším elektrolytem je hexafluorofosforečnan lithný $LiPF_6$. Má vysokou iontovou vodivost, přijatelné bezpečnostní vlastnosti a vysoký počet lithných iontů pro přenos. Jako rozpouštědla se často používají uhličitanová rozpouštědla, které disponují dobrými bezpečnostními vlastnostmi a kompatibilitou s elektrodovými materiály. [1][7]

2.5 Separátor

Separátor je nevodivý porézní materiál, velikost pórů se udává mezi 30 a 100 μm . Slouží jako fyzická zábrana mezi elektrodami, aby nedošlo ke zkratu, ale zároveň také zajišťuje průchod iontů mezi elektrodami. Další funkcí separátoru je také bezpečnostní funkce. Při vysokých teplotách akumulátoru dochází k tavení separátoru, tím dochází k uzavírání pórů a zabránění průchodu iontů. [1][8]

Požadované funkce separátoru jsou odolnost vůči propíchnutí elektrodou, dobře smáčivý povrch elektrolytem a kompatibilita s elektrolytem a elektrodami. Nejčastější materiály používané pro výrobu separátoru jsou polyethylen, polypropylen nebo lamináty z polyethylenu a polypropylenu. [1][8]

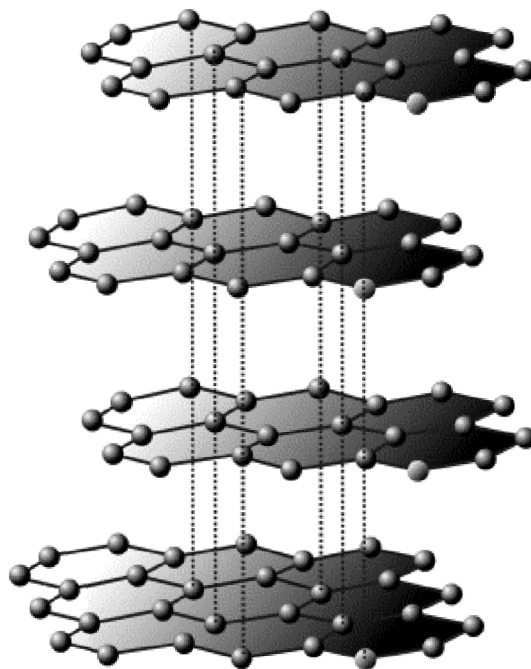
2.6 Materiály záporné elektrody

2.6.1 Na bázi uhlíku

Uhlík se v přírodě nejčastěji vyskytuje ve formě organických a anorganických sloučenin. Podle struktury se dělí na krystalický uhlík, kam patří grafit a diamant. Druhou formou struktury je amorfní uhlík, který nemá pravidelně uspořádanou strukturu. [11]

První komerčně vyráběné akumulátory firmou Sony měly zápornou elektrodu vyrobenou z ropného koksu o kapacitě 180 mAh/g. Později se však začalo využívat elektrod s grafitovými vrstvami o kapacitě okolo 372 mAh/g. V dnešní době se používá vícero druhů grafitu, podle požadovaných vlastností a nákladů. Například přírodní grafit, který disponuje nízkými náklady nebo syntetický grafit, který prochází tepelným zpracováním a poté dosahuje lepší kapacity, ale za vyšší výrobní náklady oproti přírodnímu. [1][9]

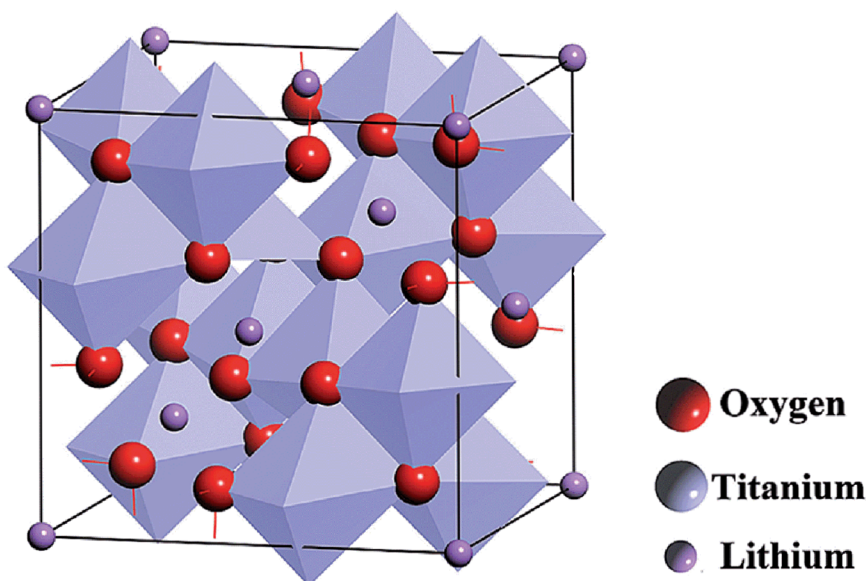
Grafit je nejpoužívanějším materiálem pro záporné elektrody. Atomy uhlíku jsou k sobě vázány silnými kovalentními vazbami a tvoří jednu rovinnou molekulu, tyto roviny jsou pak na sebe vrstveny a tvoří strukturu grafitu. Tato stavba má za následek dobré mechanické a tepelné vlastnosti grafitu. Dalšími výhodami pak jsou malé změny při interkalaci a kompatibilita se širokou škálou rozpouštědel. [9][11]



Obr. 2-2: Struktura grafitu [12]

2.6.2 Na bázi lithiového titanátu (LTO)

Baterie se zápornou elektrodou na bázi lithiového titanátu ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, nebo také LTO) jsou známé již od osmdesátých let. Struktura LTO se nazývá spinelová. Tento typ disponuje mnoha výhodami oproti grafitovým elektrodám, avšak jeho cena je velmi vysoká, proto se komerčně moc nepoužívá. Životnost baterie se uvádí 3000 – 7000 cyklů, objemová změna při interkalaci kolem 1%. LTO baterie jsou známé hlavně tím, že mezi lithno-iontovými patří k nejbezpečnějším. [14]



Obr. 2-3: Struktura LTO [13]

2.6.3 Na bázi křemíku

V dnešní době jsou elektrody na bázi křemíku jedny z nejnadějnějších alternativ. Tyto elektrody nabízí velmi vysokou teoretickou kapacitu 4200 mAh/g. Tento rozdíl je způsoben skutečností, že atom křemíku dokáže navázat až čtyři ionty lithia, kdežto u uhlíkových je třeba šesti uhlíků na navázání jednoho iontu lithia. V praxi se však elektrody na bázi křemíku nepoužívají, protože jejich nárůst objemu při interkalaci se pohybuje okolo 300 %, přičemž změna je v každé ose jiná. Tím vzniká vysoký tlak na strukturu křemíku a dochází ke vzniku trhlin. Dochází ke ztrátě kontaktu mezi jednotlivými částicemi, a tím dochází ke ztrátě elektrické vodivosti. V současné době probíhá výzkum jak tento problém vyřešit, experimentuje se s výrobou křemíkových nanostruktur. [15]

2.7 Materiály kladné elektrody

V komerčně dostupných lithno-iontových bateriích se jako materiál pro kladné elektrody používají oxidy kovů a lithia. Na kladnou elektrodu jsou kladeny následující požadavky: schopnost interkalovat velké množství lithia, schopnost interkalace bez významných strukturálních změn, vysoká energetická hustota, dobrá elektrická vodivost, nerozpustnost v daném elektrolytu, kompatibilita s ostatními materiály v článku, vysoký potenciál vůči lithiu a nízké náklady na výrobu. [1]

Následující tabulka udává přibližné hodnoty potenciálu vůči lithiu a prakticky dosažitelné kapacity současně komerčně nejčastěji používaných materiálů kladné elektrody. Dle tabulky dosahuje LiCoO_2 průměrných hodnot oproti ostatním materiálům, i přes to se jedná o často používaný materiál. Tato skutečnost je zapříčiněna tím, že LiCoO_2 elektroda byla jako první komerčně využívána, proto je jeho výroba nejvíce vyvinutá (došlo ke snížení nákladů na výrobu).

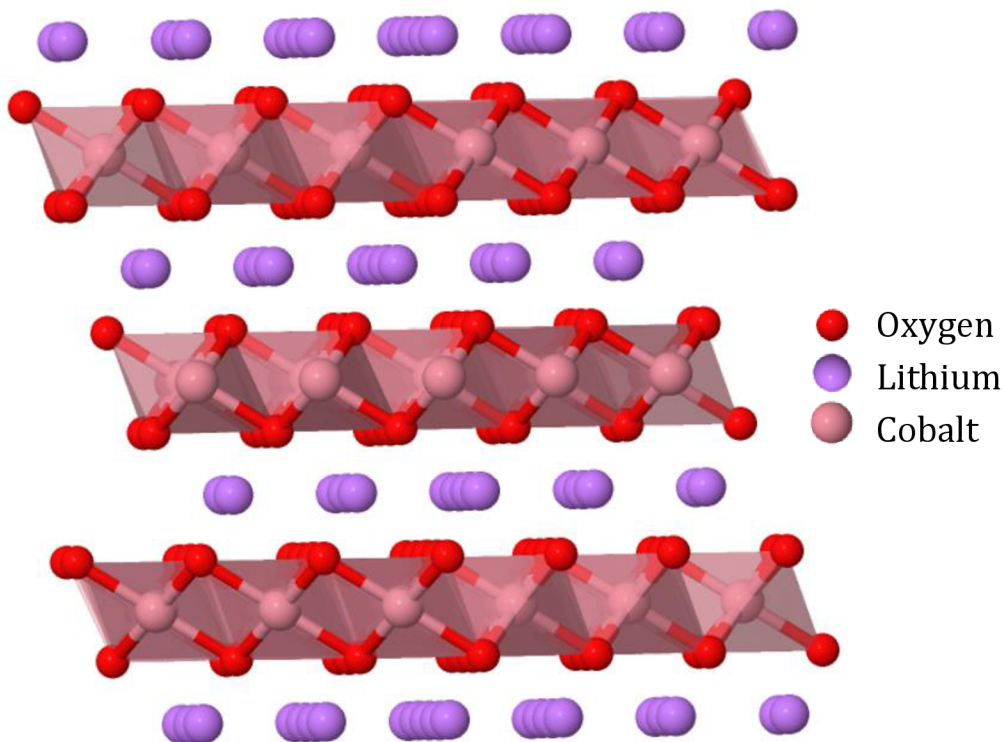
Tab. 2-1: Porovnání potenciálů proti lithiu a praktické kapacity nejpoužívanějších materiálů kladné elektrody [1][10]

Materiál	Potenciál proti lithiu [V]	Praktická kapacita [mAh/g]
LiCoO_2	3,88	155
LiNiO_2	3,60	200
LiMn_2O_4	4,00	120
LiFePO_4	3,40	170

2.7.1 Oxid kobalto-lithný LiCoO_2

LiCoO_2 materiál pro kladnou elektrodu byl použit v první komerčně prodávané lithno-iontové baterii v kombinaci s grafitovou zápornou elektrodou roku 1991. I přes to, že se jedná o nejstarší typ kladné elektrody, patří LiCoO_2 elektroda i v dnešní době mezi nejpoužívanější. Hustota elektrické energie se od uvedení na trh roku 1991 do dnešní doby téměř zdvojnásobila na hodnotu přes 400 Wh/l. Nevýhodou tohoto typu elektrody je vysoká cena, protože kobalt je vzácný kov a vyskytuje se na Zemi v poměrně malém množství. Proto se tato elektroda používá zejména v menších přenosných zařízeních, jako jsou počítače, kamery, mobilní telefony apod. [10]

Struktura LiCoO_2 elektrody se nazývá vrstevnatá. Tato struktura je náchylná na poškození vysokou deinterkalací iontů lithia (vyšší než 50%), pak dochází k výraznému poklesu kapacity. Další nevýhodou je teplotní nestabilita. Při teplotách vyšších než 180 °C dochází k uvolňování kyslíku z elektrody, nárůstu teploty uvnitř akumulátoru, což může vyústit až ve vzplanutí. Tyto nevýhody a vysoká cena mají za následek výzkum a hledání nových materiálů pro kladnou elektrodu. [1][10][14]



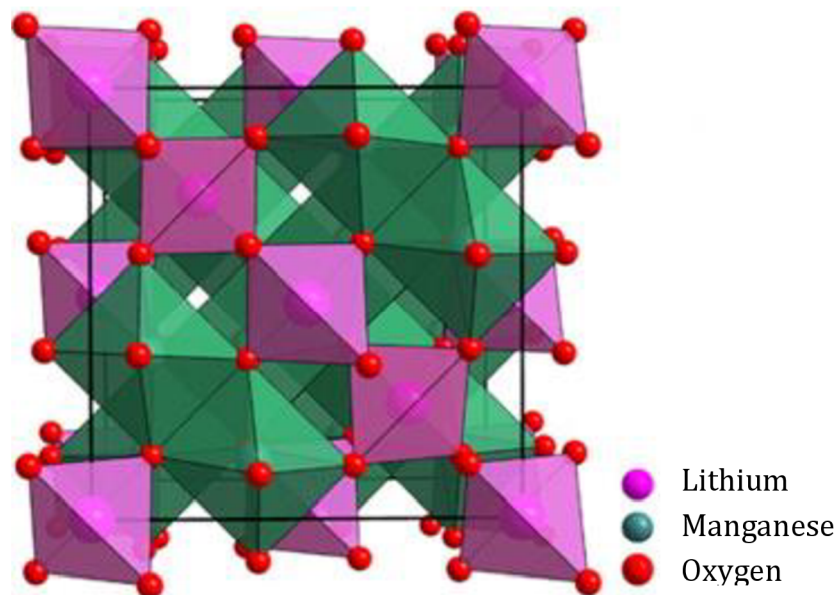
Obr. 2-4: Vrstevnatá struktura LiCoO_2 [16]

2.7.2 Oxid nikelato-lithný LiNiO_2

Strukturou se LiNiO_2 velmi podobá LiCoO_2 , má tedy vrstevnatou strukturu. Oproti LiCoO_2 má vyšší teoretickou kapacitu a podstatně nižší cenu (nikl je mnohem dostupnější než kobalt). I přes tyto výhody se LiNiO_2 elektrody v čisté formě na komerčním trhu moc nevyskytují. Tato skutečnost je způsobena náročnou syntézou elektrody, při které se mohou vyskytnout nechtěné jevy a teplotní nestability akumulátoru. V současné době se experimentuje s dalšími příměsemi, které by upravily tyto negativní vlastnosti, například LiMnNiCoO_2 (NMC) v různých poměrech obsahu Ni, Co a Mn. [1][10]

2.7.3 Oxid manganičito-lithný LiMn_2O_4 (LMO)

Struktura LMO se oproti předešlým materiálům výrazně liší a nazývá se spinelová. Tato struktura otevírá nové možnosti. Poskytuje vysoký napěťový potenciál k lithiu okolo 4 V, má nízké výrobní náklady, je schopná pracovat v širším rozsahu provozních teplot a disponuje vysokou bezpečností. Velkou nevýhodou je však rychlý pokles kapacity během cyklování a dokonce i při skladování. Výzkum se zaměřuje na modifikaci spinelové struktury, aby se tuto negativní vlastnost podařilo zmírnit či odstranit. [1][10]

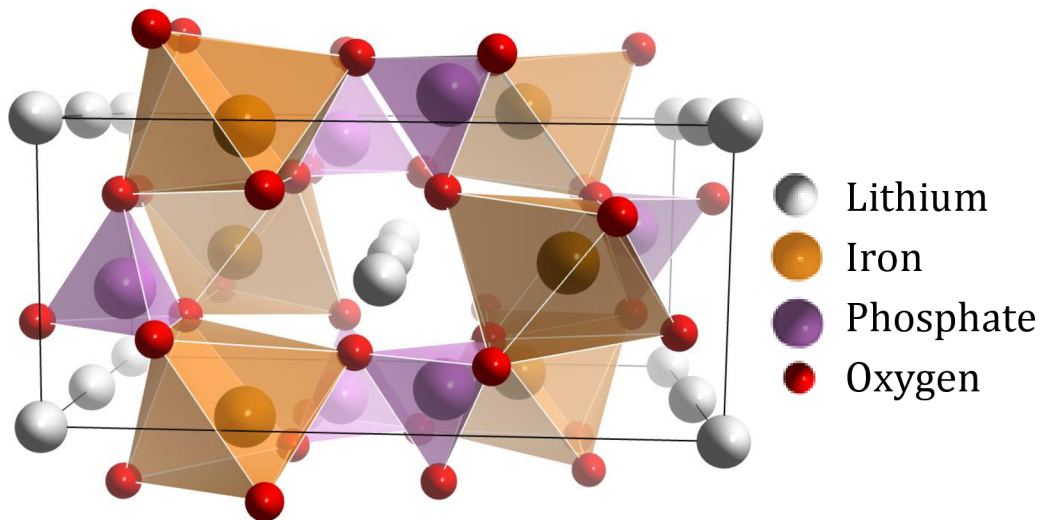


Obr. 2-5: Spinelová struktura LMO [17]

2.7.4 Lithium-železo fosfát LiFePO_4 (LFP)

Roku 1996 uvedla Texaská univerzita fosfát jako možný materiál kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory. LFP je špatně vodivý kvůli velkému odporu, tato vlastnost se odstraňuje pomocí povrchových vrstev uhlíku. Mezi hlavní výhody patří vysoký proud, dlouhá životnost, tepelná stabilita a bezpečnost. [14]

Struktura LFP se nazývá olivínová. Obsahuje silné kovalentní vazby mezi fosfátem a kyslíkem, které stabilizují kyslík při plném nabíjení a zabraňují jeho uvolňování. Právě tyto vazby dělají LFP stabilním a bezpečným materiálem pro kladnou elektrodu. [10]



Obr. 2-6: Olivínová struktura LFP [18]

LFP je méně náchylná vůči přebíjení oproti ostatním typům akumulátorů, ale zase disponuje nižším napěťovým potenciálem k lithiu 3,4V. Při použití ve velmi nízkých teplotách, stejně jako u ostatních lithno-iontových akumulátorů, dochází k výraznému zkrácení doby života baterie. LFP akumulátory trpí vyšším samovybíjením než ostatní lithno-iontové. Tato vlastnost lze zmírnit použitím článků vysoké kvality nebo použitím řídicí elektroniky, čímž ale dochází k výraznému nárůstu ceny. [10][14]

LFP akumulátory se často používají jako náhrada klasických olověných akumulátorů. Čtyři články v sérii produkují 12,8 V (u olověných by se muselo použít šest článků pro podobné napětí). [14]

3 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Elektronové mikroskopy jsou následníky světelných mikroskopů, jejichž rozlišovací mez je limitována difrakcí použitého světla. První významný rok pro elektronovou mikroskopii je rok 1925, kdy Luis de Broglie přišel s objevem, že rychle letící částice mají vlnový charakter stejně jako světlo. Za tento objev získal později Nobelovu cenu za fyziku. První zkonstruovaný elektronový mikroskop byl transmisní, byl představen roku 1932 Ernstem Ruskou a Maxem Knollem, kteří provedli i první elektron-mikroskopický snímek bakterie. Ernst Ruska se pak roku 1986 dočkal „poloviny“ Nobelovy ceny za významný objev v oblasti elektronové optiky a konstrukci elektronového mikroskopu. Druhou polovinu ceny získali Gerd Binnig a Heinrich Rohrer za objev skenovacího tunelového mikroskopu z roku 1981. [19][20]

Základní dělení elektronové mikroskopie je na transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a skenovací elektronovou mikroskopii (SEM).

3.1 Interakce elektronů se vzorkem

Primární elektrony vycházející ze zdroje elektronů mají stejnou energii, která je určena urychlujícím napětím zdroje. Při dopadu elektronového svazku na povrch vzorku dochází k vzájemné interakci. Elektrony mohou projít vzorkem, nebo se odrazit od jeho povrchu. Vždy však dochází k rozptylu, který může být pružný a nepružný. Využitím různých druhů elektronů a záření pak můžeme z mikroskopu získat informace o vnější a vnitřní struktuře, chemickém složení vzorku apod. [19][20]

3.1.1 Pružný rozptyl

K pružnému rozptylu dochází, když si elektron zachovává kinetickou energii, tedy nepředává svou energii vzorku. ($E_{el}=E_0$). Elektrony mění směr svého pohybu. Odklon o velký úhel je způsoben působením Coulombovských sil mezi elektrony primárního svazku a jádry atomů vzorku. Odklony o menší úhly jsou pak způsobeny interakcí mezi primárními elektrony a elektronovým plynem. Čistě pružná srážka (naprosto bez ztrát energie) za normálních podmínek neexistuje, avšak při interakci mezi elektronem a mnohonásobně těžším jádrem je ztráta energie elektronu zanedbatelná. [19][20]

Nekoherentní rozptyl

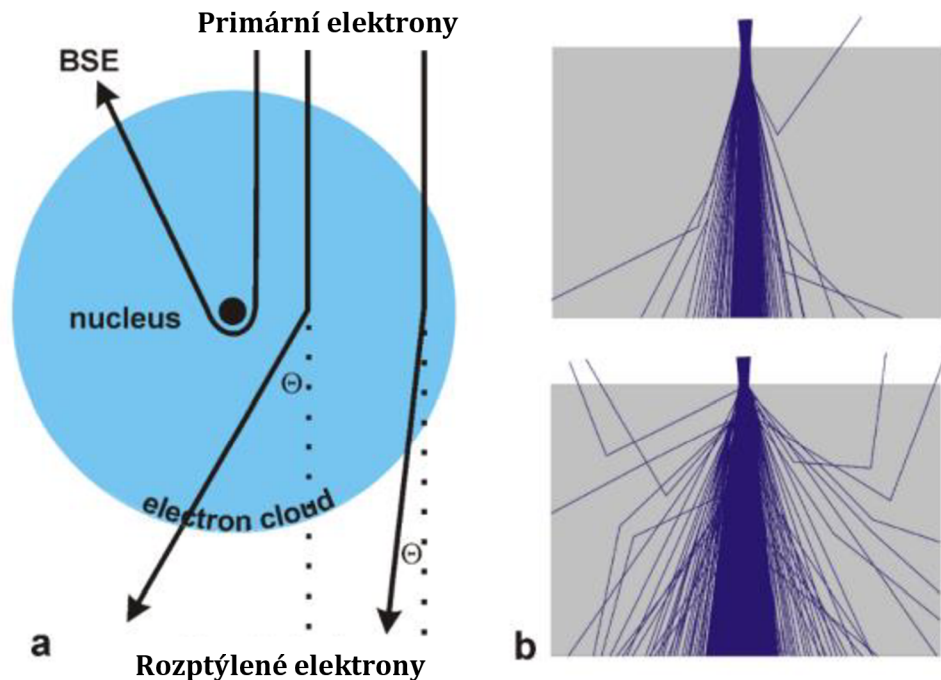
Při průchodu elektronu do elektronového plynu je elektron přitahován kladným potenciálem jádra (elektrostaticky nebo Coulumbovské síly). Dráha elektronu je pak deformována směrem k jádru. Coulumbovská síla, která způsobuje tuto interakci je dána vztahem: [19]

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \text{ [N]} \quad (3.1)$$

Kde r^2 [m] je vzdálenost mezi náboji Q_1 a Q_2 [C]

ϵ_0 [F·m⁻¹] je permitivita vakua

ϵ_r [-] je relativní permitivita



Obr. 3-1: a) Rozptyl uvnitř atomu; b) Interakce primárních elektronů v závislosti na protonovém čísle [19]

Na Obr. 3-1: a) je zobrazena interakce mezi primárními elektrony a atomem vzorku. Na obrázku lze vidět, že čím je menší vzdálenost mezi jádrem a elektronem (r), tím je větší Coulumbova síla F a také úhel rozptylu θ . V několika málo případech může dokonce dojít k odražení elektronu zpět. Tyto elektrony se pak nazývají zpětně odražené (BSE – back-scattered electrons). [19]

Coulombova síla, kterou jádro přitahuje elektrony, je závislá na náboji, proto je silnější, když se v atomu vyskytuje víc kladných nábojů, tedy protonů. To znamená, že narůstá s rostoucím protonovým číslem Z . Tato skutečnost je zobrazena na *Obr. 3-1: b)*, kde nahoře je primárním elektronům vystaven vzorek o nižším protonovém čísle, dole pak vzorek s vyšším protonovým číslem. S vyšším protonovým číslem také narůstá množství zpětně odražených elektronů. [19]

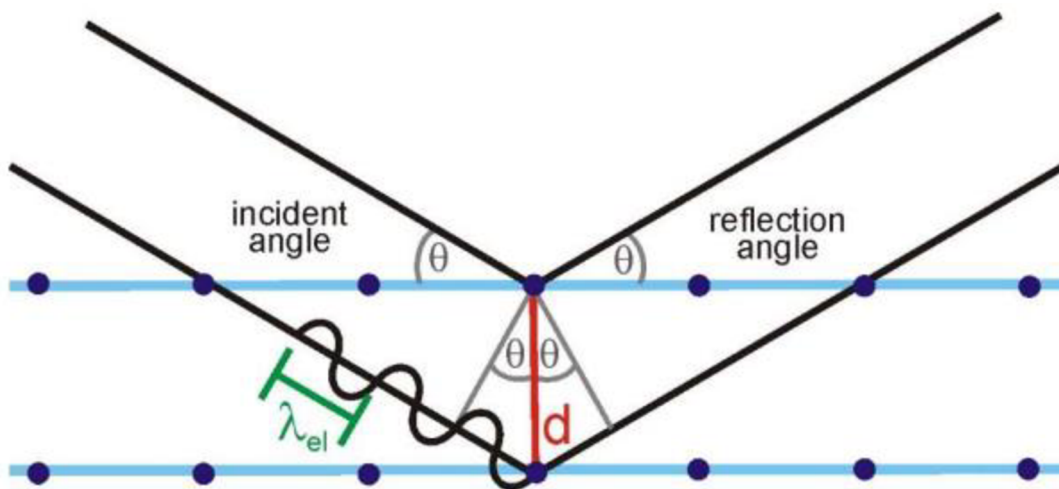
Koherentní rozptyl (difrakce)

Nekoherentní rozptyl se vyskytuje u vzorků s amorfnní strukturou, jejich rozptyl je náhodný. Pokud však vystavíme záření primárních elektronů vzorek s pravidelnou mřížkou (například krystalovou), pak dochází ke koherentnímu rozptylu. Dochází k rozptylu v určitém směru a s určitou pravidelností, tedy dochází ke vzniku difraktovaného záření podle Braggovy podmínky. [19]

Braggova rovnice popisuje vztah mezi úhlem difrakce, vlnovou délkou elektronového záření a vzdáleností rovin mřížky. Následující rovnice platí i pro neutrony a rentgenové záření: [19]

$$2d\sin\theta = n\lambda_{el} \quad (3.2)$$

Kde d je vzdálenost rovin [m]
 θ je úhel dopadu / odrazu [°]
 λ_{el} je vlnová délka záření [m]



Obr. 3-2: Braggova podmínka [19]

3.1.2 Nepružný rozptyl

K nepružnému rozptylu dochází, když se část kinetické energie primárních elektronů přenáší do vzorku, tedy když tyto elektrony naráží do volných elektronů a elektronů vázaných v obalech. Tím dochází ke ztrátě energie primárních elektronů ($E_{el} < E_0$). [19][20]

Pokud je část energie primárních elektronů přenesena vzorku, pak může dojít k některému z následujících jevů:

Obalová excitace nastává, když dojde k nepružné srážce primárních elektronů s elektrony, které jsou vázány v atomech vzorku. V závislosti na množství přenesené energie touto srážkou dochází k vyražení elektronů z jejich orbitalů do jiné energetické hladiny nebo mezi volné elektrony. Po vyražení je elektron v ionizovaném stavu a na prázdné místo se přesouvá elektron z vyšší energetické hladiny. Tímto přechodem dochází k vytvoření přebytku energie, který může mít za následek vznik charakteristického rentgenového záření nebo Augerova elektronu. Augerův elektron vzniká, když je energie z přechodu elektronu mezi energetickými hladinami předána elektronu z vnější vrstvy. Tento elektron opouští svoji pozici a pokud se dostane mimo vzorek, je označován jako Augerův elektron. [19][21]

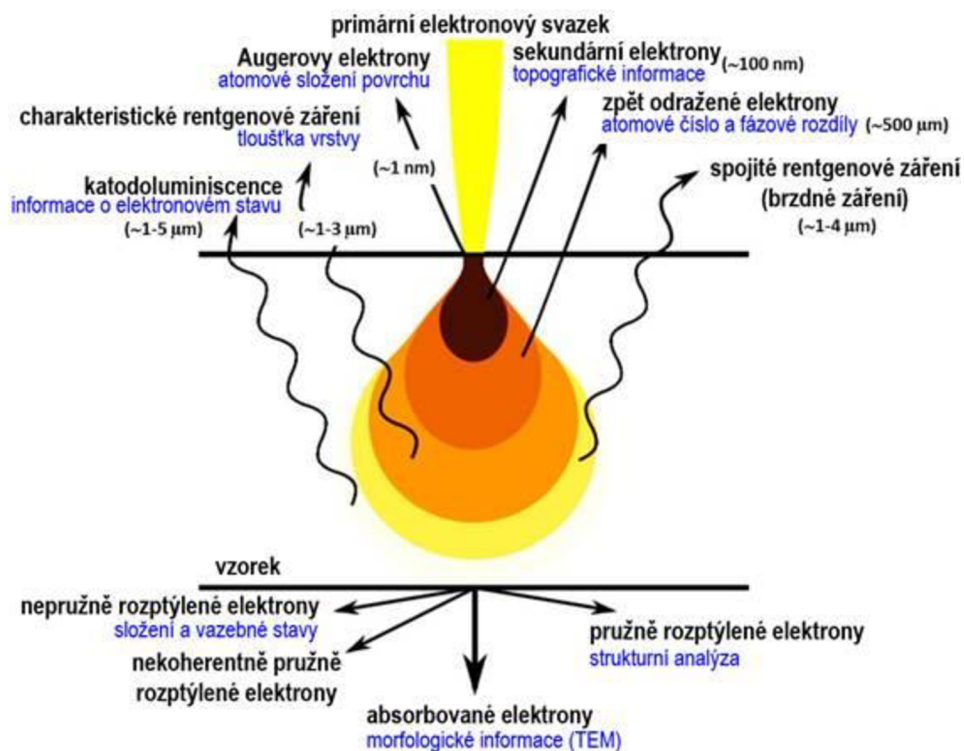
Brzdné rentgenové záření vzniká nepružnou srážkou, tedy zpomalením primárních elektronů, s jádrem atomu. Energie tohoto záření může dosahovat až energie primárních elektronů. [19]

Sekundární elektrony jsou elektrony, které byly vyraženy primárními elektrony z elektronových obalů atomů vzorku. Tyto elektrony mají malé energie (většinou méně než 50 eV) a využívají se ve skenovací elektronové mikroskopii k získávání obrazu vnějších povrchů a jejich topografii. [19]

Absorpce elektronů nastává u primárních elektronů, když po srážkách s atomy vzorku klesla jejich energie na úroveň volných elektronů. Tyto elektrony pak zůstávají uvnitř krystalické mřížky a nazývají se absorbované. Tento jev pak může způsobit uvolňování z vnějších vrstev mřížkových atomů a tím vytvářet sekundární elektrony. [19]

Katodoluminiscence je jev, při kterém dochází ke vzniku viditelného světla. Přejdem elektronů z valenčního do vodivého pásma dochází ke generování párů elektron-díra. Tento stav je energeticky nestabilní. Může být vyrovnán zaplněním díry ve valenčním pásu elektronem z vodivého pásu. Tento rekombinační proces pak vede k uvolnění fotonu, který pak nese rozdílovou energii. Využití těchto fotonů se využívá ke zkoumání optických vlastností vzorku v transmisní elektronové mikroskopii. [19]

Na následujícím obrázku je zobrazena interakce primárních elektronů se vzorkem, vznikající signály a k čemu se v elektronové mikroskopii využívají.



Obr. 3-3: Interakce primárních elektronů se vzorkem [22]

3.2 Vakuový systém

Jednou ze základních součástí elektronového mikroskopu jsou vakuové pumpy a další vakuové součástky. Vakuum uvnitř mikroskopu je naprostou nutností zejména z těchto důvodů: [20]

- Izolace elektronové trysky, protože u vzduchu by mohlo dojít k jeho ionizaci a k následnému výboji mezi katodou a anodou trysky.
- Vzduch obsahuje molekuly kyslíku, oxidu uhličitého, dusíku a uhlovodíků, které by způsobily kontaminaci tubusu i pozorovaného předmětu.
- Zabránění náhodným srážkám primárních elektronů s molekulami vzduchu.

Na dosažení pracovního tlaku, který se pohybuje mezi 10^{-3} Pa až 10^{-5} Pa, je potřeba výkonných vývěv. Mezi nejpoužívanější v elektronových mikroskopech patří rotační, difúzní, iontové a turbomolekulární vývěvy. Kvalita vakua je kontrolována pomocí speciálních měrek a celý proces čerpání vzduchu je řízen automaticky. [20]

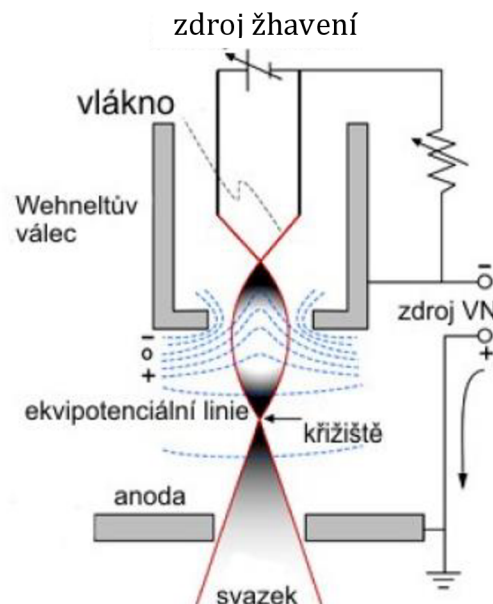
Proces čerpání je zahájen rotační olejovou vývěvou, která dokáže snížit tlak na hodnotu kolem 10^{-1} Pa. Následně začíná čerpat difúzní vývěva, která funguje na základě odpařování a zpětné kondenzaci speciálního oleje, snižuje tlak na hodnotu 10^{-3} Pa. Iontové vývěvy jsou využívány pro vytvoření vakua v prostoru elektronové trysky, která vyžaduje nejvyšší stupeň vakua a hodnota tlaku zde může dosahovat až 10^{-7} Pa. I přes skutečnost, že je uvnitř mikroskopu vysoký stupeň vakua, může dojít ke kontaminaci vnitřku tubusu zbytky vodních par a molekulami uhlovodíků. Tato kontaminace by mohla negativně ovlivnit výslednou kvalitu obrazu, proto jsou elektronové mikroskopy navíc vybaveny speciální antikontaminační komorou. Tato komora je chlazená kapalným dusíkem, který je umístěn v Dewarově nádobě umístěné mimo tubus. Tím je snížen tlak vodních a uhlíkových par, které v této antikontaminační komoře pak kondenzují. [20][21]

3.3 Elektronové zdroje

Základní podstatou každého elektronového mikroskopu je generace elektronového svazku, který dopadá na vzorek. Aby došlo k uvolnění elektronů z jejich vazeb, je potřeba dodat elektronu energii vyšší, než je energie vazby. V elektronové mikroskopii se využívalo/využívá zejména těchto způsobů: [20][21]

- Sekundární emise – působením urychlených iontů na studené kovové vlákno (katodu) dochází k uvolňování elektronů z povrchu této katody. Nejstarší způsob uvolňování elektronů v elektronové mikroskopii. Využíval se u prvních typů termoemisních elektronových mikroskopů. V dnešní době se už téměř nepoužívá.
- Termoemise – zahříváním katody dochází k zvyšování její vnitřní energie. Při překročení určité teploty se začnou z jejího povrchu uvolňovat elektrony.
- Autoemise – studené kovové vlákno ve tvaru hrotu je umístěno v blízkosti elektrody s vysokým kladným napětím. V okolí hrotu pak vzniká silné elektrické pole, které získává velké množství elektronů z povrchu hrotu. Nevýhodou tohoto způsobu je vysoký nárok na vakuum (10^{-6} až 10^{-7} Pa). [20]

Zdrojem elektronů v elektronových mikroskopech je tzv. elektronová tryska (elektronové dělo). Základní požadavky na elektronové zdroje jsou: malá velikost zdroje, vysoká intenzita elektronového paprsku v malém prostorovém úhlu, nízké rozpětí emisní energie elektronů, nízký šum, dlouhodobá stabilita, jednoduché ovládání a nízké náklady na provoz. Elektronová tryska je vždy tvořena katodou, kterou obklopuje Wehneltův válec s otvorem pod hrotem katody. Za tímto válcem je umístěna uzemněná anoda s otvorem uprostřed. Wehneltův válec vytváří v okolí elektronové katody elektrické pole, které zužuje svazek emitovaných elektronů z katody tak, že před anodou vytváří křížičku (nejúžší místo svazku). Křížička je považována za bodový zdroj urychlených elektronů. Následně je dráha, rychlost a šířka svazku elektronů upravena systémem clonek a čoček. [20]

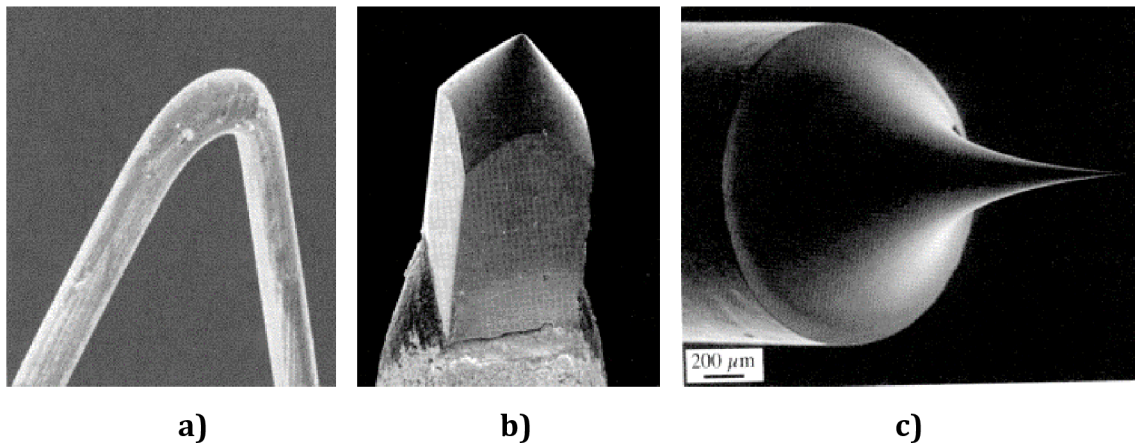


Obr. 3-4: Zdroj elektronů [20]

Často používaným zdrojem je wolframové vlákno, protože má nízkou výstupní energii valenčních elektronů ($E_v=4,5$ eV), vysoký bod tání ($T= 3653$ K) a nemá vysoké nároky na vakuum. Ke zvýšení účinnosti emise elektronů bývá tato katoda tvarována do tvaru písmene V. V místě ohybu pak dochází ke snadnějšímu uvolňování elektronů. Životnost katody závisí na teplotě, na kterou je vlákno během používání žhaveno. Provozní teplota wolframové katody bývá okolo 2800 K a její životnost pak okolo 40 h. [20]

Další často používanou alternativou je zdroj elektronů LaB_6 (hexaborid lanthanu). Tato katoda funguje na podobném principu jako wolframové vlákno, jen vlákno je nahrazeno monokrystalem LaB_6 ve tvaru kuželu s ostrým hrotem. Tento materiál má nižší výstupní energii valenčních elektronů než wolfram ($E_v=2,4$ eV), to má za následek emitování více elektronů při stejné teplotě (asi 10x větší emise elektronů). Tato katoda má provozní teplotu okolo 1800 K. Nevýhodou tohoto zdroje je jeho snadná oxidace, proto má vyšší nároky na vakuum než wolfram (minimálně 10^{-4} Pa). S rostoucí teplotou dochází k emitování většího množství elektronů až do stavu nasycení. S vysokou teplotou však klesá životnost. Proto se doporučuje vlákno zahřívat pomaleji a na teplotu nižší, než je teplota nasycení. [20][21]

V nejvýkonnějších elektronových mikroskopech může být jako zdroj použita autoemisní katoda (FEG – Field Emission Gun). Tato katoda má tvar hrotu a je vyrobena z monokrystalu wolframu. Za působení velmi silného elektrického pole dochází v okolí hrotu k „vytrhávání“ elektronů z katody. Autoemise má velmi vysoké požadavky na vakuum (ultravakuum), protože jakékoliv zbytky plynů v okolí způsobují kontaminaci povrchu hrotu. Jedním ze zástupců je studená autoemisní tryska (CFEG), která pracuje při teplotě 300 K. Je velmi citlivá na vnější vlivy (vibrace, magnetické pole). Při provozu je vystavována elektrostatickému poli a teplotě, za kterých může fungovat pouze určitý čas (několik hodin), poté její kvality klesají a je třeba přerušit práci a nechat hrot zregenerovat. Životnost trysky je okolo jednoho roku. [20][21]



Obr. 3-5: Katody elektronových mikroskopů: a) wolframová; b) LaB_6 ; c) autoemisní [20]

Dalším zástupcem autoemisních zdrojů elektronů a také aktuálně nejpokročilejší komerčně dostupný zdroj je Schottkyho zdroj elektronů. Tento zdroj je používán zejména ve skenovací elektronové mikroskopii. Jeho funkce je založena na Schottkyho jevu, tedy na zvýšení průtoku elektronů z povrchu zahřátého materiálu působením elektrického pole. Schottkyho zdroj je někdy označován také jako termoautoemisní, protože energie, která je potřeba na uvolnění elektronu z povrchu, je dodána zvýšenou teplotou. Zároveň je aplikováno slabé elektrické pole, které odnáší emitované elektrony z povrchu materiálu. Zvyšováním elektrického pole se snižuje potřebná výstupní energie elektronů, takže dochází ke zvýšení emise elektronů. Při vysokých hodnotách intenzity elektrického pole je potenciálová bariéra menší, čímž dochází k emisi vyššího počtu elektronů. Schottkyho zdroj je složen z monokrystalického wolframového drátu s hrotem na jednom konci. Na druhém konci je svařen k polykrystalickému wolframovému drátu o podobném průměru. Tento polykrystalický drát z wolframu je připevněn ke dvěma pólům, které jsou vloženy do válcovitého keramického základu. Přibližně uprostřed monokrystalického drátu je nanesen „zásobník“ ZrO_x , který slouží ke snížení výstupní energie ve směru emise. [20]

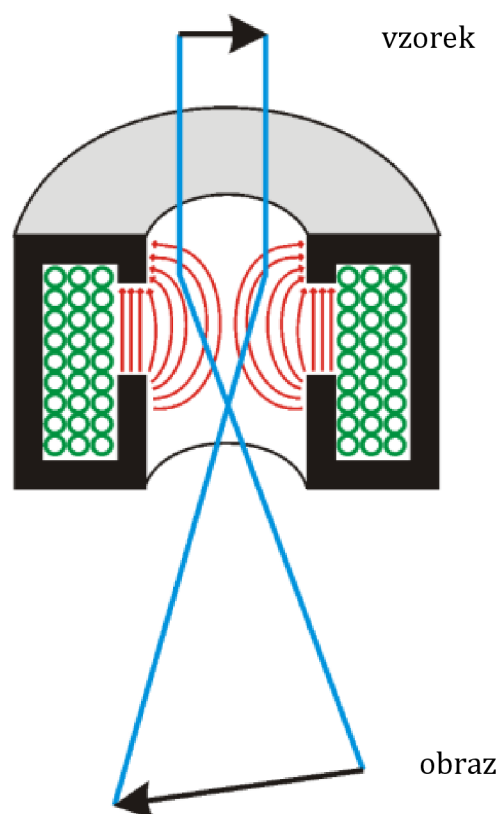


Obr. 3-6: Schottkyho zdroj elektronů [20]

3.4 Elektronové čočky

Elektronové čočky se používají ke zmenšení průřezu obrazu křižště v elektronovém děle a k finálnímu zaostření na povrch vzorku. Běžně dochází ke zmenšení 5000x. Elektrony mohou být zaostřeny pomocí elektrostatického a elektromagnetického pole. Ve skenovací elektronové mikroskopii se používají pouze elektromagnetické čočky, protože u nich dochází k menší aberaci. [21]

Základní elektromagnetická čočka je podobná solenoidu. Jedná se tedy o cívku s velkým počtem závitů, kde průměr závitů je mnohonásobně menší než délka cívky. Pokud cívkou prochází elektrický proud, pak dochází k vytvoření magnetického pole, které ovlivňuje trajektorii primárních elektronů. [19][20]



Obr. 3-7: Schéma elektromagnetické čočky [19]

Elektromagnetickou čočku pro zaostření elektronového svazku můžeme vidět na Obr. 3-7. Ta se skládá ze železného obalu (černá barva), který obklopuje cívku měděného drátu (zelená barva), která při průchodu elektrického proudu generuje magnetické pole (červená barva) mezi póly. Toto magnetické pole je rotačně symetrické, ale radiálně nehomogenní – slabší ve středu čočky, směrem k otvoru železného obalu se pole stává silnějším. V tomto magnetickém poli čočky je elektron vystaven tzv. Lorentzově síle F : [19][21]

$$\mathbf{F} = -e (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3.3)$$

kde e [C] značí náboj elektronu, E [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$] značí intenzitu elektrického pole (pro elektromagnetické čočky $E = 0$), v [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] je rychlost elektronu a B [T] je magnetická indukce. Dráha elektronu před vstupem do magnetického pole elektromagnetické čočky je ve tvaru prostorové spirály. Pokud elektrony před vstupem do elektromagnetické čočky prochází stejným bodem na ose čočky, pak je magnetické pole ovlivňuje tak, že za čočkou se tyto elektrony opět setkávají ve stejném bodě na ose čočky. Při zvýšení proudu, který prochází čočkou, dochází ke zvýšení magnetické indukce pole. Tím dochází ke zkracování ohniskové vzdálenosti čočky. [20][21]

3.4.1 Vady elektromagnetických čoček

V praxi se u elektromagnetických čoček mohou vyskytovat jisté vady. Tyto vady jsou velmi podobné vadám, které se vyskytují u optických čoček. Avšak u elektronové mikroskopie není možné tyto vady odstranit kombinací čoček, je možné tyto negativní efekty pouze minimalizovat. [19][21]

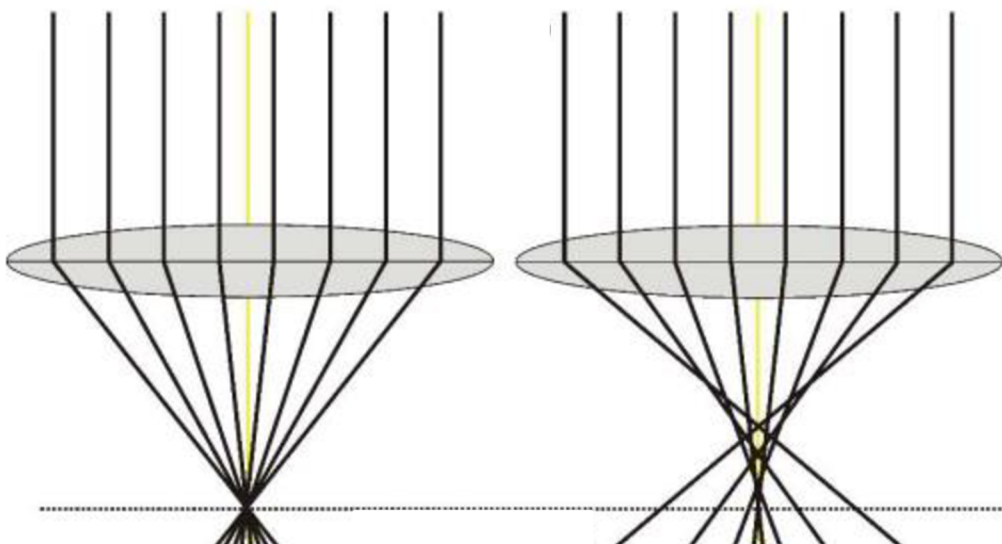
Sférická vada

Elektrony, které procházejí čočkou ve větší vzdálenosti od optické osy čočky jsou fokusovány více než elektrony, které procházejí čočkou v blízkosti této osy. Právě tato skutečnost způsobuje sférickou vadu. Elektrony vzdálenější od osy čočky jsou tedy čočkou více upraveny (sklon pod větším úhlem) a protínají osu čočky dříve, než by měly (blíže k čočce). Kvůli tomuto jevu je pak výsledný bod zobrazen spíše jako disk o průměru d_s : [19][21]

$$d_s = \frac{1}{2} C_s \alpha^3 \quad (3.4)$$

kde C_s [mm] je koeficient sférické aberace a α [°] je výstupní úhel čočky. [21]

Sférickou vadu lze částečně kompenzovat zmenšováním výstupního úhlu čočky pomocí clony objektivu. Tímto bohužel ale dochází ke zhoršení rozlišovací schopnosti mikroskopu, protože dochází k difrakčním jevům a ke snížení množství elektronů procházejících clonou, které pak tvoří výsledný obraz. [21]



Obr. 3-8: Srovnání ideální čočky (vlevo) a čočky ovlivněné sférickou vadou (vpravo) [19]

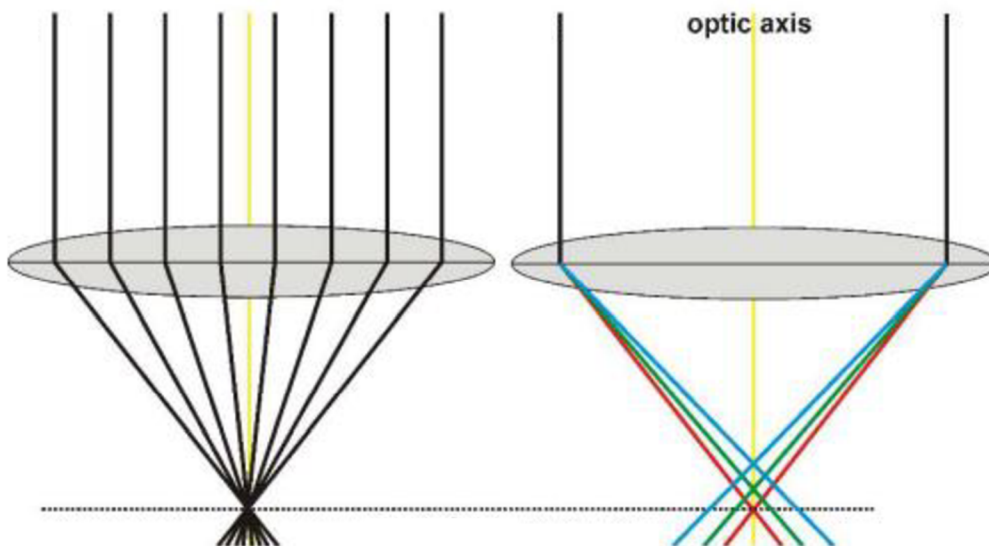
Chromatická vada

Tato vada je způsobena rozdílem energie (vlnové délky) primárních elektronů, které vycházejí z elektronové trysky. Trajektorie těchto elektronů o různých energiích jsou pak v čočce zaostřeny rozdílně a protínají osu cívký v různých bodech. Výsledný bod je pak v důsledku této vady zobrazen jako disk o průměru d_c : [20][21]

$$d_c = C_c \alpha \frac{\Delta E}{E_0} \quad (3.5)$$

kde C_c [mm] je koeficient chromatické aberace, α [°] je výstupní úhel čočky, ΔE [eV] rozdíl energií primárních elektronů, E_0 [eV] je počáteční energie. [21]

Chromatická vada lze opět kompenzovat zmenšením výstupního úhlu použitím stabilního urychlovacího zdroje napětí, aby elektrony měly stejnou rychlost. [21]



Obr. 3-9: Srovnání ideální čočky (vlevo) a čočky ovlivněné chromatickou vadou (vpravo) [19]

Astigmatismus

Vliv různých nepřesností součástí nebo nečistot uvnitř elektromagnetické čočky může deformovat magnetické pole a tedy i elektronový svazek. Tato vada způsobuje rozostření výsledného obrazu. Korekce astigmatismu se provádí pomocí stigmátorů. Stigmátory jsou malé elektromagnetické cívký, většinou o sudém počtu, které jsou umístěny souměrně okolo primárního svazku a pomocí svého magnetického pole kompenzují astigmatismus elektromagnetické čočky. [21]

3.5 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

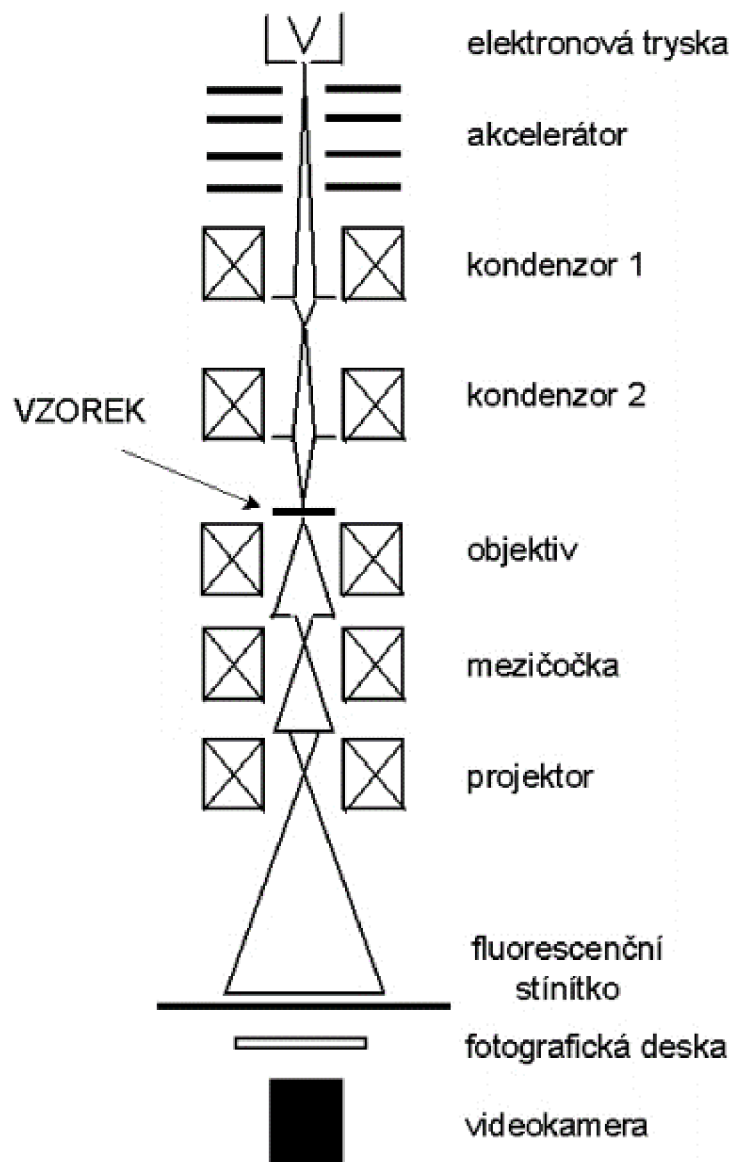
Transmisní elektronová mikroskopie patří mezi základní experimentální metody materiálového výzkumu. Pomocí této metody můžeme zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu v atomovém rozlišení, využitím elektronové difrakce lze určit symetrii krystalové mřížky a pomocí spektrometrů, kterými jsou některé TEM vybaveny, lze určit chemické složení daného místa vzorku. V posledních dvaceti letech prošla TEM značným pokrokem, zejména díky výpočetní technice. Pomocí počítačů bylo zpočátku zdokonaleno zpracování získaných dat, později byly počítače využívány i k ovládní elektronového mikroskopu. V dnešní době počítač sám řídí některé funkce mikroskopu, čímž značně usnadňuje jeho obsluhu. [23]

Protože světelný mikroskop byl až do roku 1990 omezen rozlišovací schopností (asi 0,25 μm), byl vynalezen transmisní elektronový mikroskop roku 1932 Ernstem Ruskou a Maxem Knollem. Tento mikroskop disponoval lepší rozlišovací schopností, ve sledovaném vzorku bylo možné rozlišit detaily kolem 1 nm. TEM byl vyvinut zejména pro výzkum virů, dodnes se také využívá pro biologické vzorky a v lékařství. Později se však začal používat i pro materiálový výzkum. Významnou událostí pro výzkum mikrostruktury kovů bylo ztenčení kovové fólie na tloušťku, která lze elektrony prosvítit, tedy okolo 200 nm. Při prvních zkoumání materiálů pomocí TEM bylo zjištěno, že na rozdíl od světelné mikroskopie je třeba podrobně znát interakci primárních elektronů se vzorkem. Roku 1956 Bollman zveřejnil první snímky krystalových poruch. Později byla zveřejněna teorie difrakčního kontrastu skupinou z Cambridge, díky které lze dnes pomocí TEM určit všechny známé druhy čárových a plošných krystalových poruch. [19][23]

V dnešní době patří TEM mezi jedny ze základních metod pro zkoumání materiálů. Dokáže provést zvětšení v rozsahu 2 000x až 20 000 000x a běžně je možné dosahovat atomového rozlišení. Pokud je TEM vybavený RTG detektorem a elektronovým spektrometrem, pak je možné provádět kvantitativní chemickou analýzu všech známých prvků s výjimkou vodíku a hélia s rozlišením okolo 1 nm. Chemické složení lze dokonce zobrazit jako mapa na vzorku díky filtraci energie elektronů a RTG mapování. Další výhodou TEM je možnost sledování materiálů během deformací, změn teplot a dalších reakcí přímo uvnitř elektronového mikroskopu. [20][23]

3.5.1 Konstrukce a funkce TEM

Základní části transmisního elektronového mikroskopu tvoří napájecí skříň a vysokonapěťový tank, vakuový systém a svislý tubus. Tento tubus obsahuje elektronovou trysku, akcelerační systém, elektromagnetické čočky osvětlovací a zobrazovací soustavy, pozorovací a fotografickou komoru. Celý tubus musí být čerpán většinou na vakuum 10^{-3} až 10^{-5} Pa, záleží na technologiích použitých uvnitř tubusu. Nejvyšší vakuum musí být v okolí elektronové trysky a v prostoru vzorku, aby nedocházelo ke kontaminaci. [23]



Obr. 3-10: Schéma transmisního elektronového mikroskopu [23]

3.5.2 Proces zobrazení vzorku v TEM

Z elektronového zdroje vychází svazek primárních elektronů, které jsou následně urychleny akcelerátorem. Dále svazek prochází kondenzory, které určují intenzitu a velikost svazku elektronů dopadajících na vzorek. Následně je vzorek tímto svazkem prozářen a dochází k pružnému a nepružnému rozptylu elektronů, které jsou využity pro tvorbu obrazu pomocí různých detektorů. Po průchodu svazku vzorkem dochází k jeho fokusaci objektivem a zvětšení soustavou čoček. Poslední částí je fluorescenční stínítko, fotografická čočka a videokamera, kde dochází k převedení obrazu do digitální formy. [19][20]

Základním prvkem pro zobrazovací soustavu TEM je kondenzor. Kondenzor slouží k fokusaci primárních elektronů na vzorek a bývá většinou dvoustupňový – ovlivňuje velikost svazku a jeho intenzitu. Zajišťuje, aby záření dopadající na vzorek bylo intenzivní a rovnoměrné. Některé TEM mohou být navíc vybaveny deflektorem, který je umístěn pod druhý kondenzor. Tento deflektor pak umožňuje osvětlení vzorku pod úhlem. [20]

Po kondenzorech následuje prostor vzorku. Tento prostor obsahuje držák, do kterého se umísťuje tenký vzorek. Držák je umístěn na goniometrickém stolku, pomocí kterého je možné jemně a přesně posouvat vzorkem ve směrech x, y, z a dokonce i vzorek naklánět v rozsahu $\pm 70^\circ$. [20]

Dále svazek elektronů pokračuje do objektivu. Hlavní funkcí objektivu je zachytit elektrony rozptylované vzorkem a vytvořit prvotní obraz, který je dále promítán do mezičočky, kde dochází ke zvětšení obrazu. Kvalita prvotního obrazu značně ovlivňuje konečný obraz, protože všechny nedokonalosti budou dále narůstat a zvětšovat se. Pomocí mezičočky dochází k přepínání mezi vytvářením obrazu a difrakčním módem. Po mezičočce následuje projektiv, který bývá tvořen až čtyřmi elektromagnetickými čočkami. Úkolem projektivu je promítnout obraz na stínítko. [19][20]

K převedení elektronů nesoucích informace o vzorku na viditelný obraz slouží stínítko na dně tubusu, které je pokryté luminoforem (nejčastěji sulfid zinečnatý ZnS). Luminofor je látka, která dokáže v závislosti na energii a množství dopadajících elektronů vyzařovat světlo různé intenzity o téměř stejné vlnové délce. Pokud je použit sulfid zinečnatý, pak je vlnová délka vyzařovaného světla okolo 550 nm a na stínítku vzniká obraz zelené barvy, který je již viditelný okem. Rozlišení je závislé na velikosti zrn sulfidu zinečnatého, tyto zrna mají velikost okolo 50 nm. [20]

Poslední část tubusu tvoří zařízení pro záznam vytvořeného obrazu. Jednou z možností je záznam na fotografický film, avšak dnes se více využívá záznam pomocí speciálních kamer. Například tzv. slow-scan CCD kamery (SSC), které dokáží zaznamenávat změny intenzity zobrazujícího svazku elektronů. Jako detektor primárních elektronů se v těchto kamerách často využívá YAG krystal (scintilátor). Vzniklý obraz se pak přenáší pomocí optických vláken na CCD senzor. Tento senzor obsahuje přes 10 milionů pixelů, čímž zajišťuje velmi vysoké rozlišení obrazu. Na následující obrázku je zobrazena slow-scan CCD kamera, která se instaluje do bočního portu tubusu TEM. [20]



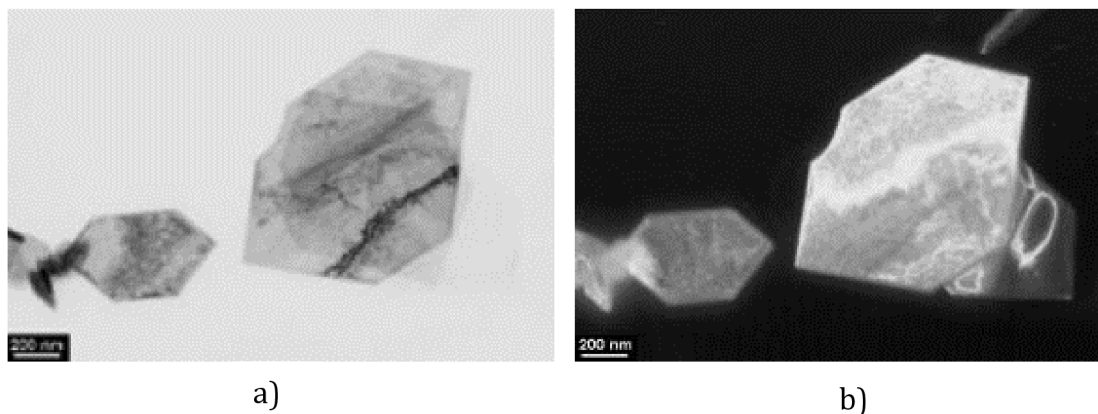
Obr. 3-11: Kamera pro digitální záznam elektronového obrazu [20]

3.5.3 Způsoby zobrazení v TEM

Biologické vzorky jsou složeny převážně z lehkých prvků, od kterých při průchodu primárních elektronů vzorkem nedochází k dostatečnému rozptylu. Navíc tyto biologické vzorky často bývají umístěné v zalévacích hmotách s podobnými rozptylovými vlastnostmi, čímž dochází ke špatnému kontrastu mezi vzorkem a zalévací hmotou. Z tohoto důvodu se při přípravě vzorku přidávají těžké kovy (Os, Pb, U apod.), které zvyšují kontrast. Dále lze kontrast zvýšit zmenšením průměru clony objektivu, snížením urychlovacího napětí nebo zvětšením tloušťky řezu. Těmito způsoby však zároveň dochází ke snížení rozlišovací schopnosti a zhoršení vad mikroskopu, proto se u TEM ke zvýšení kontrastu využívá ohybových jevů. [20]

Běžným pracovním režimem u TEM je ve tzv. zobrazení ve světlém poli. Projektor a mezičochka přenáší zvětšený obraz na stínítko. Zadní rovina je vybavena clonou, která propouští pouze primární svazek a zabraňuje prostupu rozptýlených elektronů na stínítko (lepší ostrost a kontrast výsledného obrazu). [19][20]

Opakem k zobrazení ve světlém poli je zobrazení v tmavém poli. Tato metoda využívá právě rozptýlených elektronů, které jsou normálně blokovány a blokuje paprsek primárních elektronů. Toho lze dosáhnout pomocí clony v zadní rovině nebo odklonem elektronového svazku. Touto metodou pak získáme světlé detaily vzorku na tmavém pozadí. Nevýhodou je nerovnoměrná rychlost rozptýlených elektronů, čímž dochází ke snížení rozlišení a chromatické aberaci. [19][20]



Obr. 3-12: Krystaly MnO zobrazené ve světlém poli (a) a tmavém poli (b) [20]

3.5.4 Difrakční mód TEM

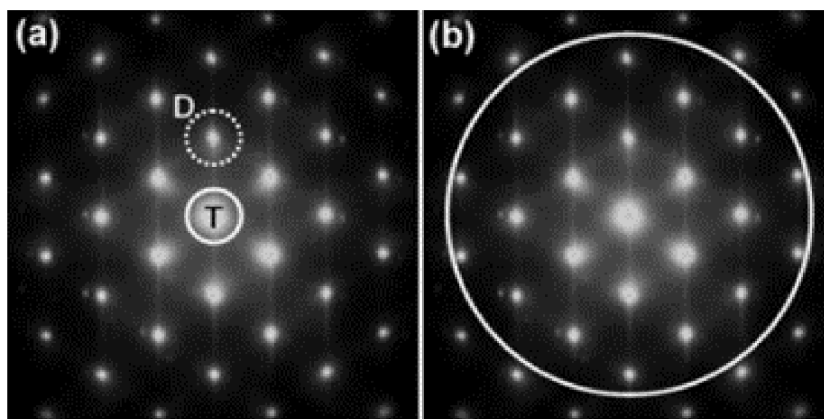
Pokud je zkoumaný materiál krystalický, pak na vhodně orientovaných krystalových rovinách dochází k difrakci elektronů. Pokud primární elektrony dopadají na vzorek rovnoběžně, svazky elektronů difraktovaných na různých systémech krystalových rovin jsou také rovnoběžné. Pak jsou tyto elektrony fokusovány objektivovou čočkou do bodů v zadní ohniskové rovině. Zde je vytvořen tzv. Fraunhoferův difrakční obraz, který reprezentuje Fourierovu transformaci vlny vystupující ze vzorku. K dosažení požadovaného kontrastu slouží objektivová clona, která je umístěna v zadní ohniskové rovině objektivu. Změna mezi zobrazovacím a difrakčním módem se provádí přestřelením mezičočky. [19][20]

V difrakčním módu lze na stínítku pozorovat difrakční obrazec, popřípadě ho zaznamenat na fotografický film nebo digitální kameru. Difrakční obrazec se využívá k nastavení krystalu do vhodné pozice pro vznik požadovaného kontrastu a pro správné umístění objektivové clony. [19][20]

3.5.5 Vznik kontrastu v TEM

V běžném zobrazení užitím difrakčního kontrastu se používá malá objektivová clona, která propouští pouze jeden svazek elektronů – prošlý (T) nebo difraktovaný (D), k získání obrazu ve světlém nebo tmavém poli. Pokud je použita velká objektivová clona a dopadající svazek elektronů je dostatečně koherentní, pak dostáváme fázový interferenční obraz. [19][23]

Výsledný interferenční obraz je vytvořen interferencí vícero svazků, které procházejí otvorem velké clony objektivu. Touto metodou lze dosáhnout zobrazení krystalové mřížky zkoumaného materiálu v atomovém rozlišení. Přenos kontrastu mikroskopem není při použití metody interferenčního kontrastu lineární, proto se výsledné experimentální snímky interpretují pomocí počítačových simulací. Díky počítačovým simulacím lze pak definovat, zda výsledný snímek odpovídá zkoumané struktuře nebo jestli jde o interferenční artefakt. [19][23]



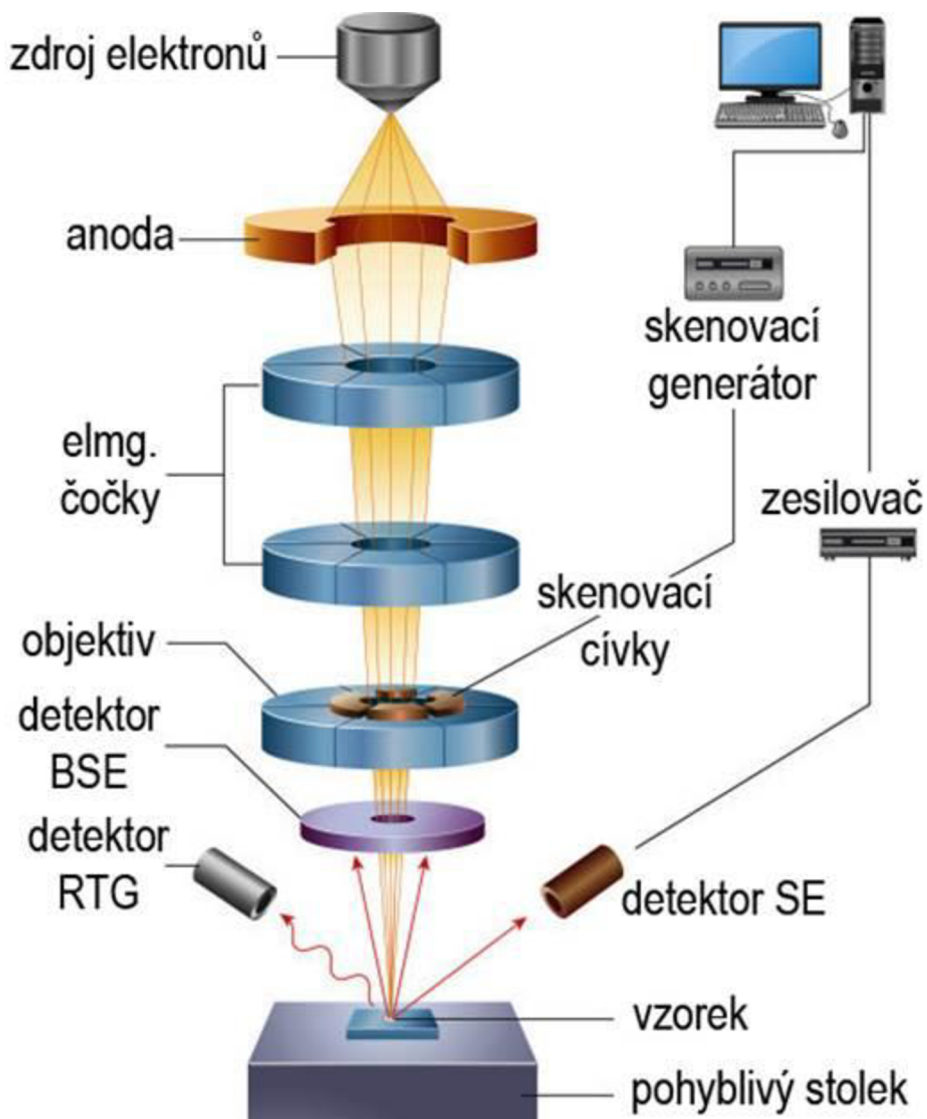
Obr. 3-13: Velikost a poloha objektivové clony pro difrakční kontrast (a) a fázový interferenční kontrast (b) [23]

3.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie slouží k pozorování organických i neorganických materiálů v řádu mikrometrů až nanometrů. Velkou výhodou SEM je získávání 3D obrazů povrchů velké škály materiálů a na rozdíl od TEM není omezena tloušťkou vzorku. Jedinou podmínkou je elektrická vodivost vzorku, nevodivé vzorky musí být upraveny, aby byly vodivé. [21]

Na rozdíl od TEM, kde je celý obraz tvořen ihned, u SEM dochází k postupnému vykreslování pixelů obrazu pomocí signálů, které se vytváří při interakci elektronů se vzorkem. [21]

3.6.1 Konstrukce SEM



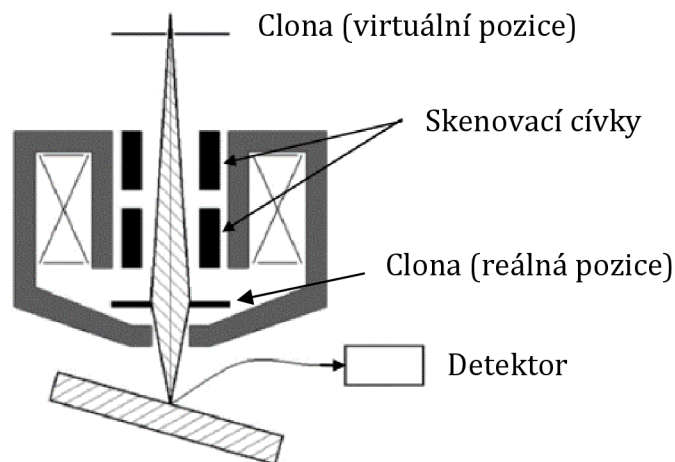
Obr. 3-14: Základní schéma skenovacího elektronového mikroskopu [24]

Skenovací elektronový mikroskop se skládá z mikroskopového sloupce a zařízení k ovládání mikroskopu a sledování výsledného obrazu. Ve sloupci je umístěn zdroj elektronů. Následně svazek prochází přes elektromagnetické čočky, pomocí kterých dochází k upravení svazku podobně jako u TEM. U SEM jsou však navíc skenovací cívkky, které směřují primární svazek na dané místo a postupně svazkem projíždějí (rastrují) vzorek. Signály, které vznikají interakcí elektronů se vzorkem, jsou detekovány různými detektory, které jsou umístěny nad vzorkem. Vzorek je umístěn na pohyblivém stolku, který umožňuje pohyb se vzorkem ve všech směrech a také rotaci. Stejně jako u TEM je uvnitř celého tohoto systému vakuum, které zajišťují vývěvy. [21]

Podobně jako u TEM je primární svazek nejprve upraven elektromagnetickými čočkami, které jsou také nazývány jako kondenzorové čočky. TEM a SEM se liší poslední elektromagnetickou čočkou (objektivem), která je umístěna těsně nad vzorkem. Objektiv slouží k zaostřování primárního svazku elektronů na vzorek a přispívá k výslednému zvětšení. Protékající proud objektivovou čočkou je značně vyšší než u kondenzorových, proto často musí být chlazená vodou. Uvnitř objektivu jsou navíc umístěny skenovací cívkky, stigmátor a clona. U SEM se využívají tři základní typy objektivové čočky – štěrbinová, imerzní a Snorkelova. [21]

Štěrbínová čočka

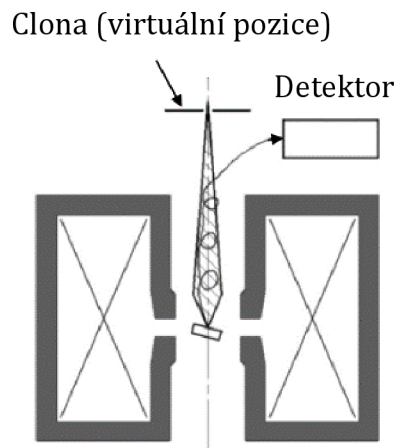
Tento druh objektivové čočky je nejčastěji používán. Na výstupu z čočky je malý otvor, díky kterému je magnetické pole udržované uvnitř čočky. Magnetické pole tedy nepůsobí mimo čočku (okolo vzorku), proto je možné detekovat sekundární elektrony nad vzorkem. Protože s rostoucí vzdáleností čočky od vzorku narůstá aberace, je třeba vzorek udržovat v co nejbližší vzdálenosti od čočky. Výhodami štěrbinové čočky jsou – velikost vzorku je omezena pouze velikostí komory pro vzorek a vysoká hloubka ostrosti pro vzorky ve vzdálenosti do 40 mm od čočky. [21][25]



Obr. 3-15: Štěrbínová čočka [25]

Imerzní čočka

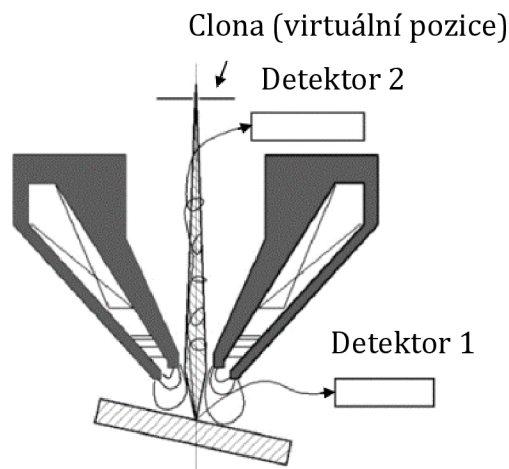
U imerzní čočky je velikost vzorku omezena velikostí čočky, protože vzorek je umístěn přímo do mezery uvnitř čočky. Vzorek má tedy většinou velikost do 5 mm a ohnisková vzdálenost se pohybuje mezi 2-5 mm. Díky nízké ohniskové vzdálenosti se zde vyskytují pouze malé aberace a tato čočka pak dosahuje nejvyššího rozlišení obrazu. Detekce sekundárních elektronů probíhá detektorem nad čočkou, kam se díky silnému magnetickému poli dostávají elektrony po spirálové trajektorii. K detekci bývá využíván TTL detektor, který dokáže rozlišit sekundární a zpětně odražené elektrony. [21]



Obr. 3-16: Imerzní čočka [25]

Snorkelova čočka

Posledním typem objektivové čočky je Snorkelova čočka, která vytváří silné magnetické pole přímo na vzorek umístěný mimo čočku. V podstatě se jedná o kombinaci výhod předchozích typů – má malé aberace a zároveň zde není omezena velikost vzorku. [21]



Obr. 3-17: Snorkelova čočka [25]

3.6.2 Elektronové detektory

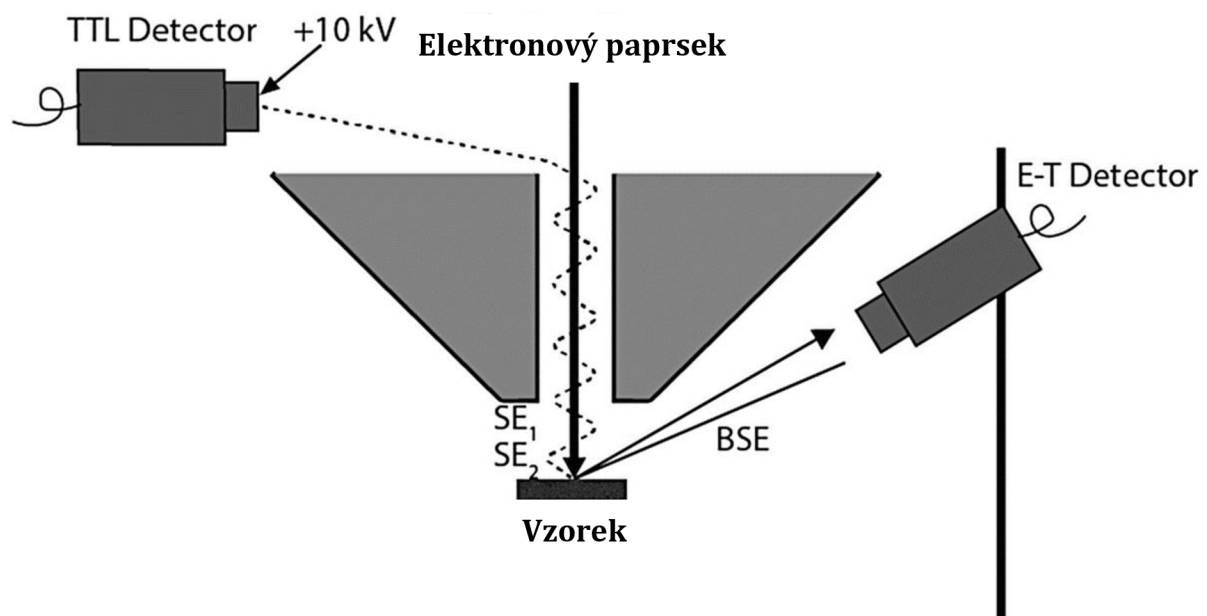
Detektory jsou zařízení, které slouží k zachycování a převádění elektronů vystupujících ze vzorku na elektrický signál, který je následně převeden elektronikou na výsledný obraz. Pro správné použití detektoru je důležité jeho umístění vůči primárnímu svazku elektronů a vzorku, jeho velikost a jeho účinnost pro danou energii a frekvenci záření. [21]

Everhart-Thornley (E-T) detektor

Nejvíce používaný elektronový detektor v SEM, který dokáže detekovat sekundární i zpětně odražené elektrony. Tento detektor je umístěn v komoře vzorku a funguje následovně. Když dopadne elektron na scintilátor, dojde k vyzáření fotonu. Poté jsou fotony vedeny světlovodem do fotonásobiče. Fotonásobič slouží k převodu fotonů na elektrony a zvýšení počtu elektronů pomocí speciálních elektrod. Tento proces slouží ke snížení šumu, ke kterému by docházelo u přímé detekce elektronů. [21]

„Through-the-Lens“ (TTL) detektor

TTL detektor je umístěn v části elektronové optiky mikroskopu a slouží k detekci pouze sekundárních elektronů. Pokud magnetické pole objektivové čočky ovlivňuje vzorek, pak je dobré použít tento typ detektoru. Magnetické pole čočky přitahuje elektrony v blízkosti optické osy mikroskopu. Tyto elektrony jsou pak po spirálovité trajektorii přivedeny nad objektiv k detektoru. [21]



Obr. 3-18: Umístění E-T a TTL detektorů [26]

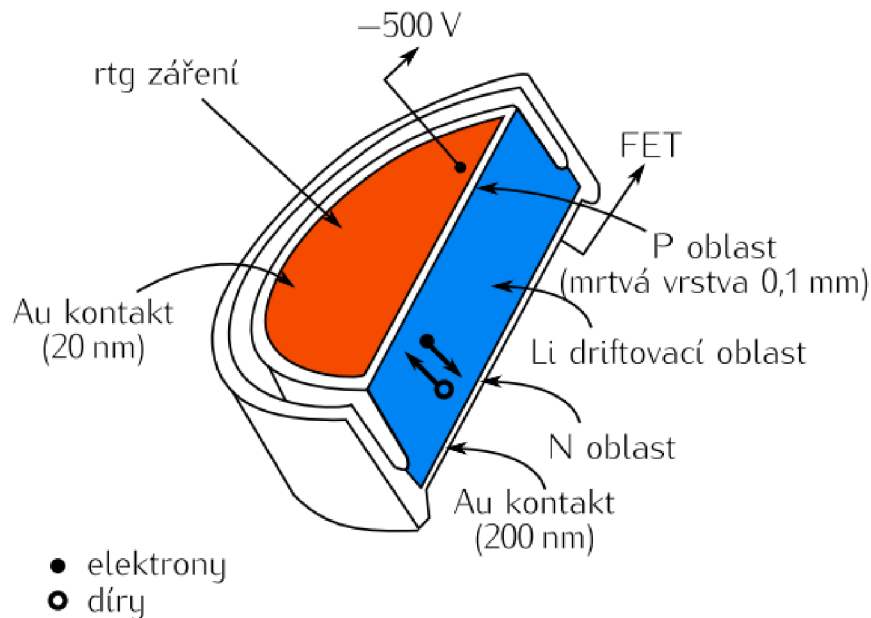
3.6.3 Prvková analýza

Při interakci primárního svazku elektronů se vzorkem dochází také ke vzniku rentgenového záření. Toto záření je možné využít k prvkové analýze vzorku pomocí speciálních detektorů. Analýza detekovaného záření se provádí dvěma způsoby – rozklad rentgenového záření podle energie (Energy Dispersive Spectrometer – EDS) nebo podle vlnové délky (Wavelength Dispersive Spectrometer – WDS). [20][21]

EDS

Běžnější způsob provádění prvkové analýzy. Jak již bylo uvedeno, EDS provádí analýzu rentgenového záření na základě rozkladu tohoto záření podle energie. Detektor bývá tvořen PN přechodem z křemíku s příměsí lithia a je chlazen kapalným dusíkem. [20][21]

Při interakci rentgenového záření s polovodičem dochází k přechodu elektronů z valenčního pásu do vodivostního a vzniku párů elektron-díra. Charakteristické rentgenové záření, které má běžně energii více než 1 keV, může vygenerovat tisíce párů elektron-díra. Počet vytvořených párů elektron-díra je pak přímo úměrný energii přicházejícího záření. Tyto detektory jsou schopné registrovat více než 10^6 pulzů za sekundu. [20]



Obr. 3-19: Schéma polovodičového detektoru pro EDS [20]

Protože rentgenové záření proniká hmotou snadněji než elektrony, je zapotřebí široké přechodové oblasti. Křemík často obsahuje nečistoty akceptorového druhu (P polovodič), proto se dopuje lithiem. Lithium zajistí, aby polovodič měl jen vlastní vodivost. Zadní a přední strana detektoru je pokryta tenkou vrstvou stříbra nebo niklu. Na diodě je záporný potenciál, což umožňuje vzniku proudu tvořením párů elektron-díra a tím vzniká impuls. Tyto signály jsou velmi slabé, proto jsou zesíleny pomocí tranzistoru řízeným polem (FET). Velikost pulsu je úměrná energii rentgenového záření. [20][21]

Chlazení detektoru kapalným dusíkem (LN₂) je u EDS vyžadováno, protože jinak by tepelná energie mohla ovlivňovat generaci párů elektron-díra. Tím by pak docházelo k zvyšování šumu. K šumu by mohlo docházet i u FET tranzistoru, proto je také chlazen ze zásobníku (Dewarovy nádoby). [21]

WDS

Jde o analýzu rentgenového záření na základě vlnové délky. Základní prvky pro tuto analýzu jsou syntetický krystal (popřípadě systém krystalů) se známou vzdáleností krystalových rovin a detektor. Krystalické roviny musí od sebe mít dostatečnou vzdálenost, aby bylo možné analyzovat i lehké prvky jako jsou uhlík, kyslík, dusík apod. Tento princip využívá Braggovy podmínky, kde při známé vzdálenosti rovin d lze určit vlnovou délku λ (tedy i energii záření). Nevýhodou tohoto způsobu prvkové analýzy je potřeba vysoké energie primárních elektronů. Tato energie musí být 2 až 2,5krát vyšší než energie excitační daného prvku. [20][21]

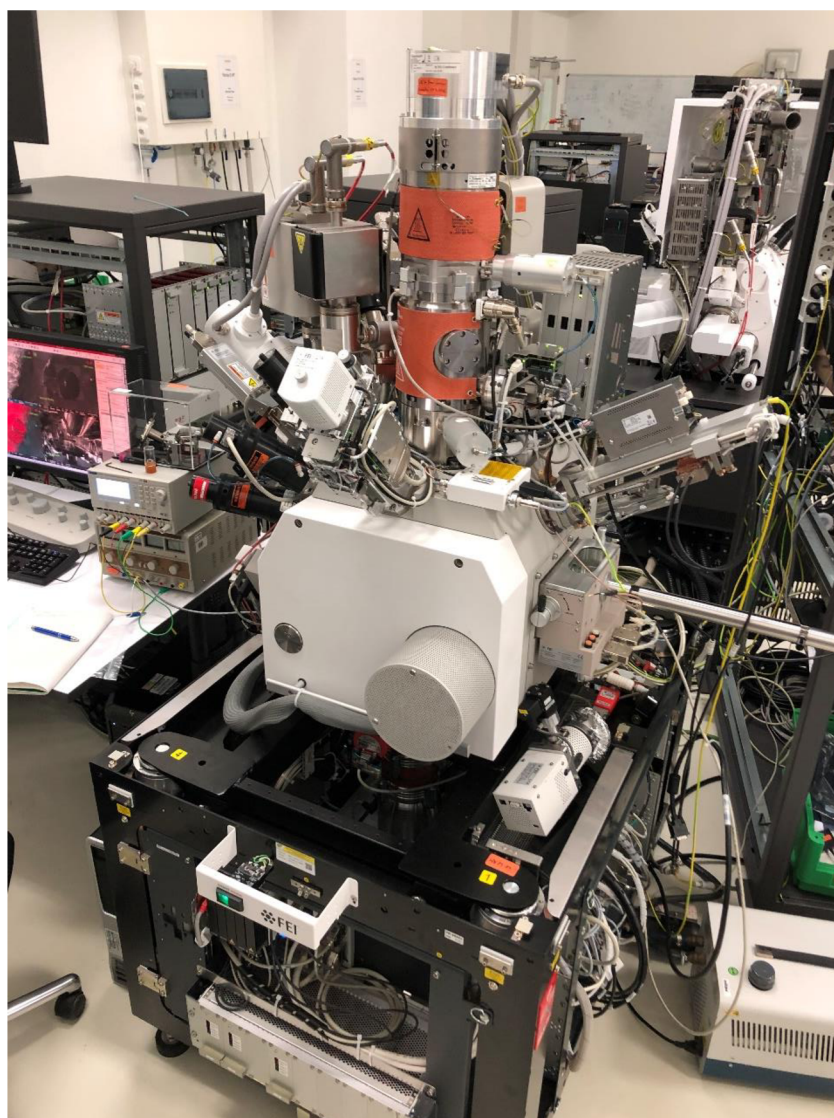
Srovnání EDS proti WDS: [20]

- EDS má nižší spektrální rozlišení (okolo 140 eV) proti WDS (2-6 eV)
- EDS je rychlejší, má vyšší účinnost nabírání spektra
- Při EDS dochází častěji k artefaktům
- EDS vyžaduje chlazení tekutým dusíkem (LN₂)
- Při EDS nedochází k pohybu mechanických částí
- EDS má nižší nároky na energii svazku
- EDS je cenově dostupnější

4 PRAKTICKÁ ČÁST

V této části se práce zabývá tvorbou systému (článku), který by mohl sloužit k pozorování dějů na elektrodách Li-ion akumulátoru během jeho činnosti uvnitř mikroskopu.

Praktická část byla realizována ve spolupráci s firmou Thermo Fisher Scientific, která poskytla zázemí, elektronové mikroskopy a další potřebné součástky. VUT poskytlo vzorky lithia, LTO a iontové kapaliny. Pro kompletaci a zkoumání byl použit skenovací elektronový mikroskop Helios 5 UC právě od firmy Thermo Fisher Scientific.



Obr. 4-1: Helios 5 UC od firmy Thermo Fisher Scientific

Cíl této diplomové práce – vytvořit malý článek, který by bylo možné sledovat pod mikroskopem, je zajímavý zejména kvůli sledování dějů uvnitř takového článku v průběhu jeho funkce, sledování změn na materiálech elektrod, provádění prvkové analýzy v průběhu funkce apod. Cíl této práce je unikátní a v současnosti neexistuje takovýto nebo podobný komerčně dostupný elektrochemický článek, který by umožňoval sledování vnitřních dějů článku uvnitř elektronového mikroskopu.

Plánovaným cílem bylo dosáhnout vytvoření elektrochemického článku uvnitř mikroskopu, jehož záporná elektroda bude tvořena kovovým lithiem. Tato elektroda by pak umožňovala testování jakýchkoliv typů elektrodových materiálů (kladné i záporné elektrody). Pro první prototyp bylo jako materiál druhé elektrody zvoleno LTO z důvodu jeho vysoké strukturální stability. Jako základ článku byl zvolen MEMS čip, který disponuje kontakty k měření napětí článku. Dále MEMS čip disponuje vyhříváním vzorku na něm umístěným, což by se dalo využít ke sledování vlivu teploty na vlastnosti elektrodových materiálů. Jako elektrolyt byla zvolena iontová kapalina, protože u klasického elektrolytu lithno-iontových akumulátorů by ve vakuu uvnitř mikroskopu docházelo k odpařování. Stabilitu iontové kapaliny je třeba otestovat.

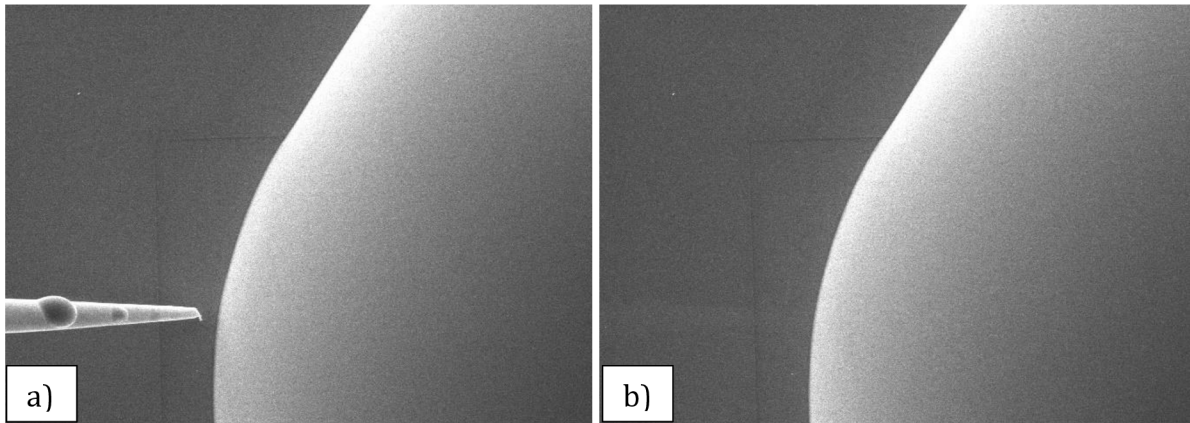
4.1 Iontová kapalina

V dnešní době jsou termínem iontové kapaliny označovány sloučeniny, které jsou složeny z velkých organických kationtů a malých aniontů (organických i anorganických). Teplota tání těchto kapalin je nižší než 100 °C, některé mají kapalně skupenství i za laboratorní teploty. Velkou výhodou iontových kapalin je možnost jejich přizpůsobení pro dané použití zvolením vhodného páru kation-anion. Touto volbou je možné ovlivňovat vlastnosti výsledné kapaliny jako jsou hustota, bod tání, viskozita, povrchové napětí, rozpouštěcí vlastnosti apod. [27]

Pro účely diplomové práce byla zvolena iontová kapalina EMIM BF₄ obohacená iontovou solí LiBF₄. EMIM BF₄ neboli 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluorborát (C₆H₁₁BF₄N₂) je iontová kapalina, která má při pokojové teplotě kapalně skupenství a je často využívána pro elektrochemické pokusy jako elektrolyt. Udávaná hodnota hustoty je 1,294 g·cm⁻³. [28]

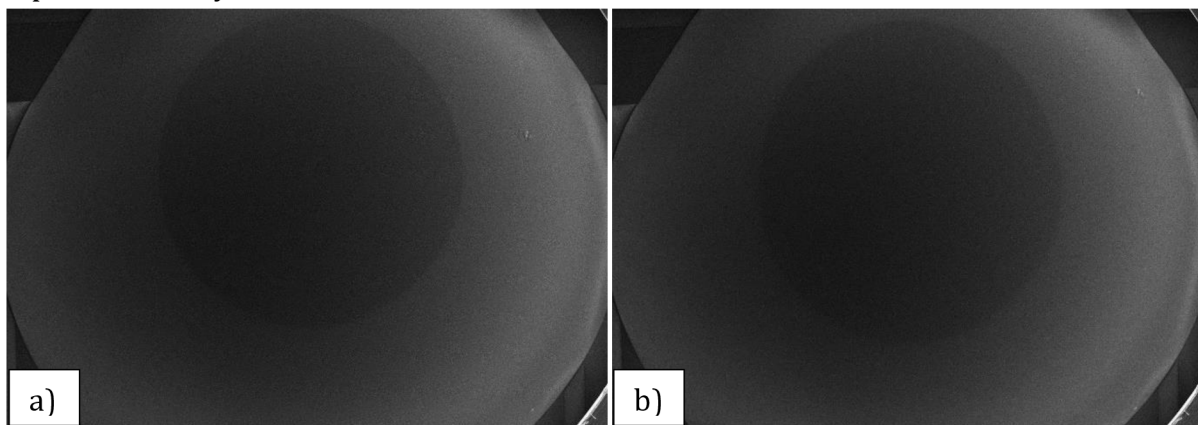
4.1.1 Test iontové kapaliny

Nejprve byla testována tlaková stabilita iontové kapaliny. Pomocí pipety byla nanesena kapka iontové kapaliny na čip uvnitř vakuové komory mikroskopu a následně byla tato komora vyčerpána na vakuum o tlaku mezi 10^{-4} až 10^{-3} Pa. Kapalina byla stabilní a nejevila žádné známky změn vlivem tlaku. Na následujícím obrázku můžeme vidět okraj kapky iontové kapaliny, časový rozdíl mezi snímky je 10 minut.

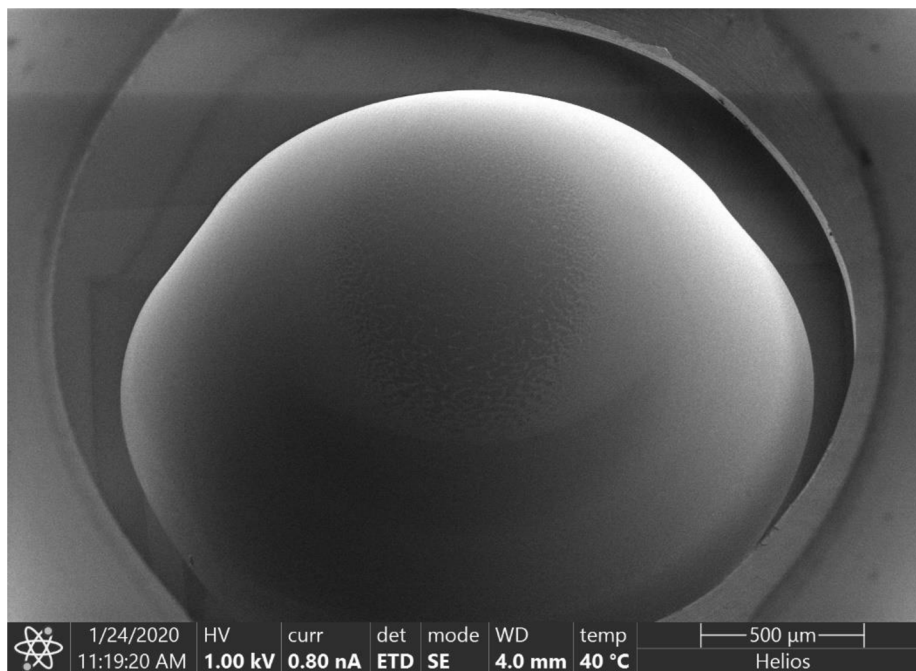


Obr. 4-2: Test tlakové stability iontové kapaliny a) při tlaku 10^{-3} Pa na začátku testu; b) při tlaku 10^{-4} Pa po 10ti minutách

Následně byla testována teplotní stabilita iontové kapaliny. Kapka iontové kapaliny byla vystavena teplotě až 70°C pomocí MEMS čipu. Na mikroskopu bylo možné pozorovat postupné prohřívání kapaliny od středu (uprostřed se vytvořil tmavší kruh, jehož poloměr s postupem času roste). Na následujícím obrázku lze vidět prohřívání kapaliny, časový rozdíl snímků je 10 minut. Na dalším obrázku je pak zachyceno promíchávání kapaliny při naklonění stolku o 30° . Kapalina se při testování teplotní stability osvědčila.



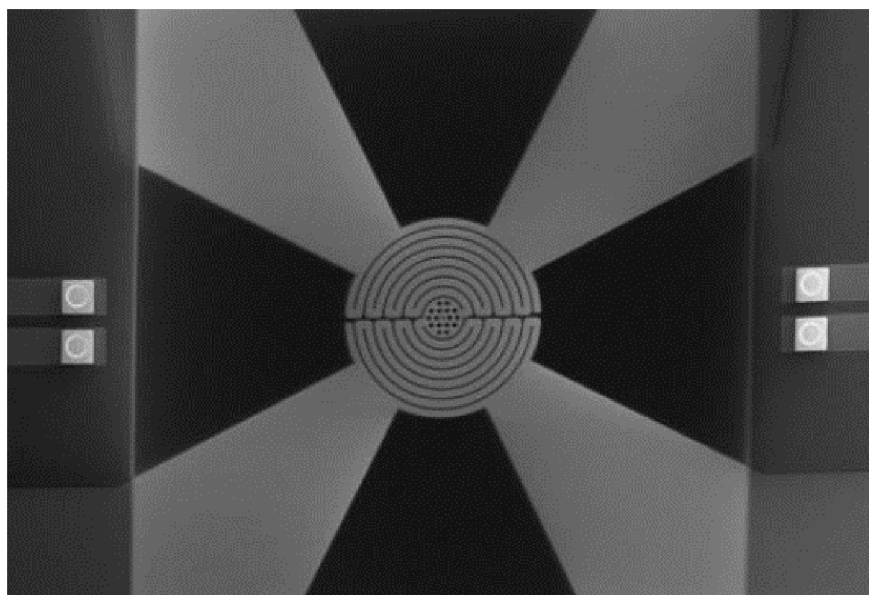
Obr. 4-3: Test teplotní stability iontové kapaliny a) při teplotě 40°C na začátku testu; b) při teplotě 70°C po 10ti minutách



Obr. 4-4: Promíchávání prohřáté části iontové kapaliny

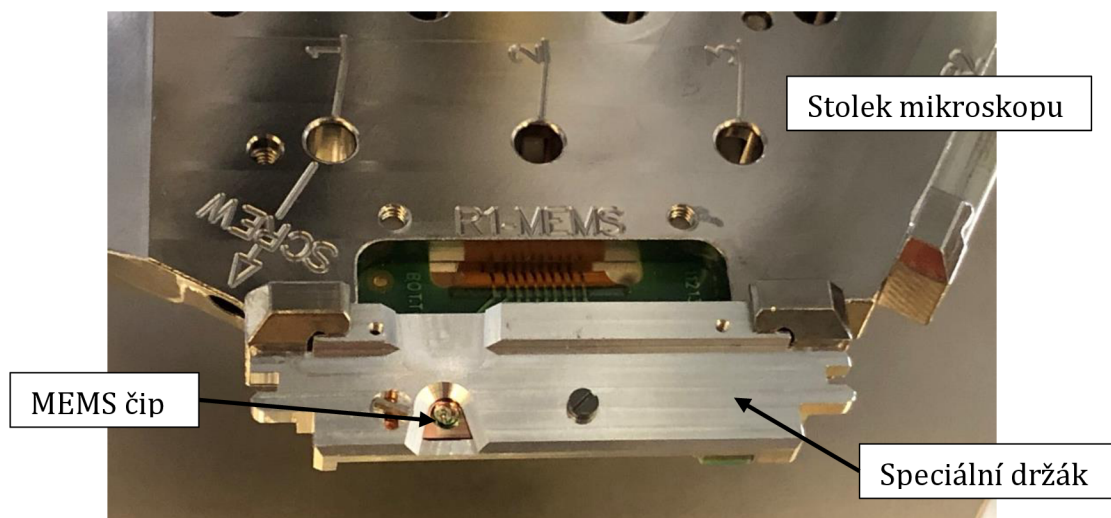
4.2 MEMS čip pro vyhřívání

MEMS (microelectromechanical system) čip byl firmou Thermo Fisher Scientific vyvinut, aby sloužil pro vyhřívání vzorků umístěných uvnitř komory mikroskopu. Díky tomu je možné mikroskopem sledovat děje odehrávající se na vzorku při změně teploty. Na čipu jsou také umístěny čtyři kontakty (50 x 50 μm), na které je možné přivést napětí.



Obr. 4-5: MEMS čip pro vyhřívání

Na následujícím obrázku je pro představu vyfocen MEMS čip ve skutečné velikosti uvnitř držáku, který je pak umístěn na kraji pohyblivého stolku mikroskopu.



Obr. 4-6: MEMS čip

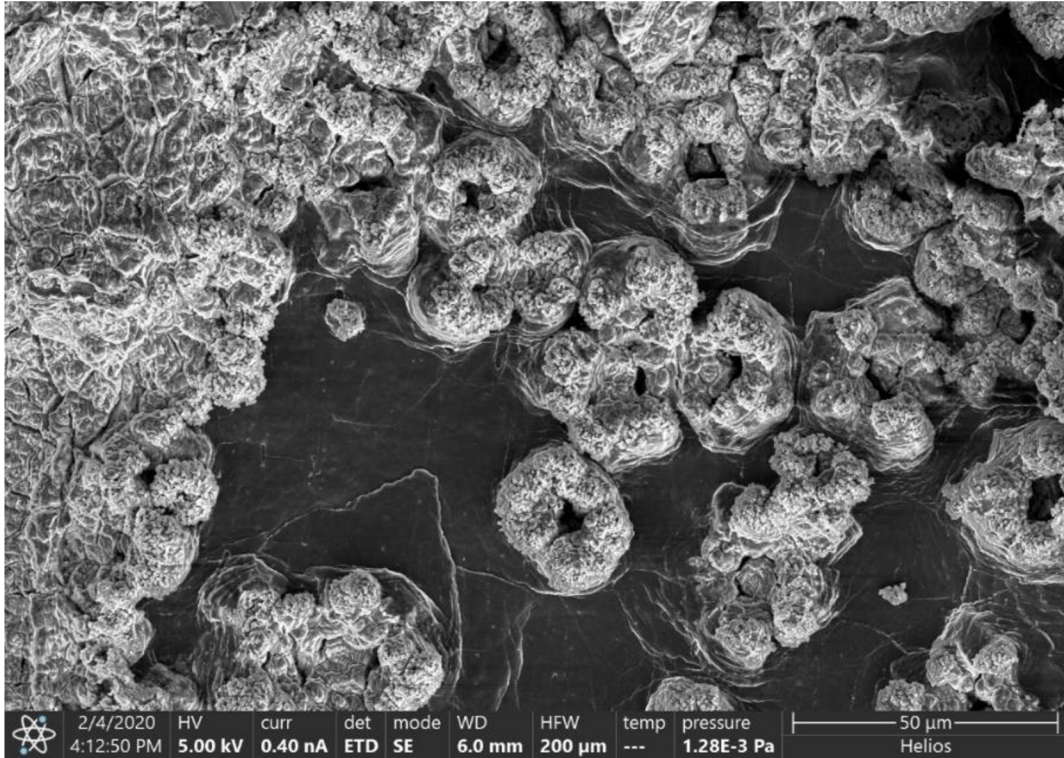
4.3 Zprovoznění malého článku

Základem článku bude MEMS čip, který bude pro účely diplomové práce sloužit k měření případného napětí na kontaktech (elektrodách). Na sobě bližší kontakty budou umístěny elektrody, poté se nanese iontová kapalina a pomocí voltmetru se vně mikroskopu bude měřit napětí.

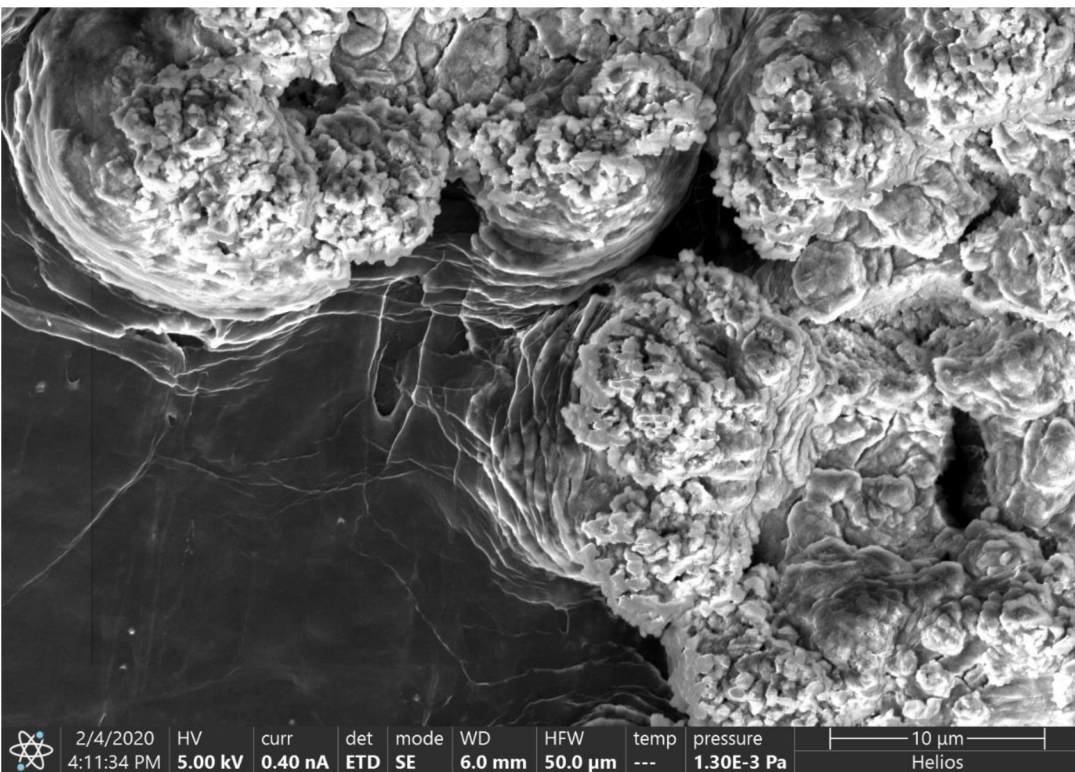
4.3.1 Práce s lithiem

Před začátkem vytváření elektrod a kompletováním článku bylo třeba se naučit pracovat s lithiem a zjistit, jak se bude chovat během přenosu do komory mikroskopu a následně ve vakuové atmosféře.

Lithium do firmy Thermo Fisher Scientific bylo dopraveno v malých lahvičkách naplněných argonem. Při prvním testování bylo lithium příliš dlouho vystaveno kyslíku při přesunu do komory mikroskopu, proto došlo k jeho oxidaci. Lithium při oxidaci změnilo barvu ze stříbrné na černou a bylo znehodnoceno. Přesto byl pořízen snímek zoxidovaného lithia, který je zobrazen na následujících obrázcích.



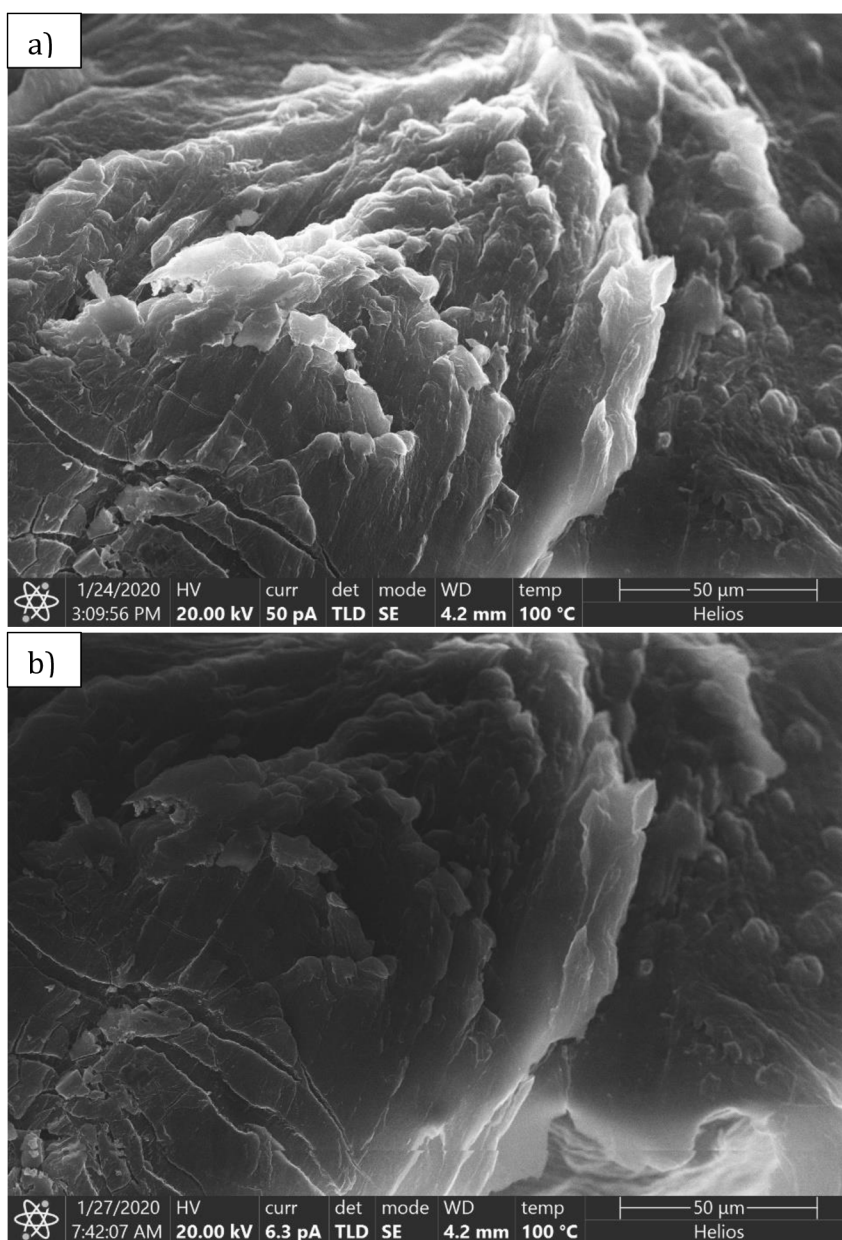
Obr. 4-7: Oxidace lithia 1



Obr. 4-8: Oxidace lithia 2

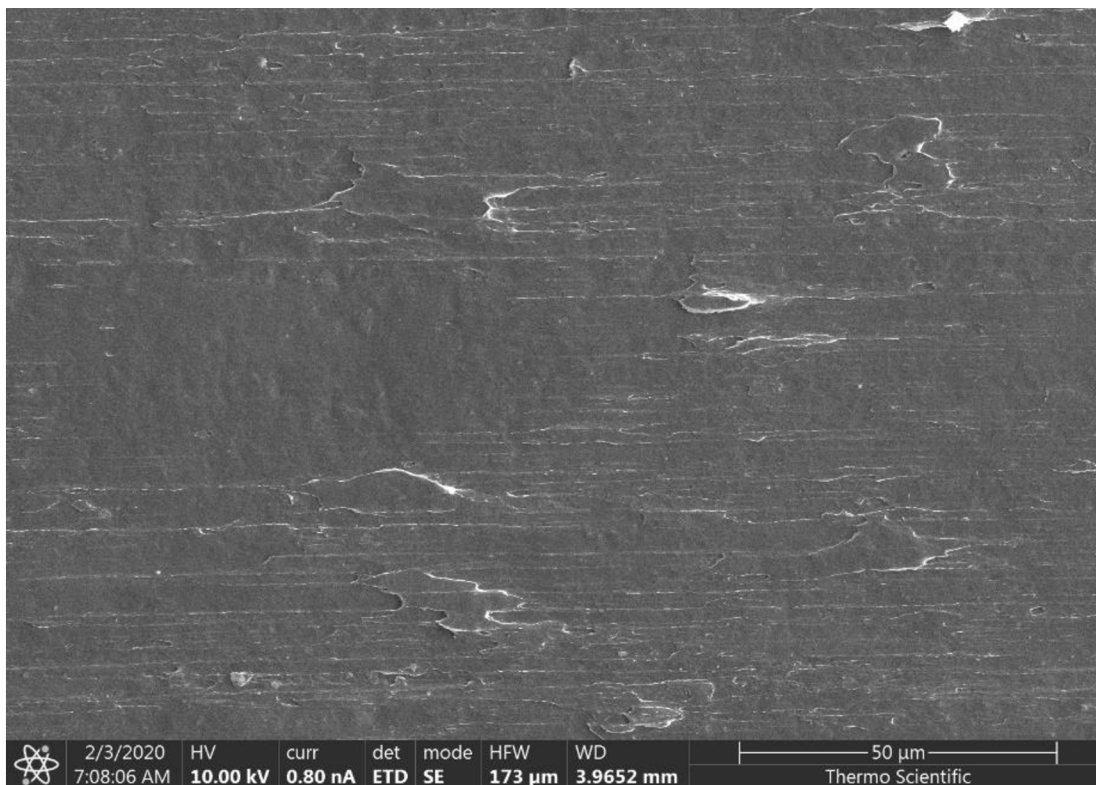
4.3.1.1 Test čištění zoxidovaného povrchu lithia

Následně jsme se pokusili o redukci lithia pomocí vodíkové atmosféry uvnitř mikroskopu. Redukce zoxidovaného povrchu lithia by značně usnadnila práci s tímto reaktivním kovem, nebylo by třeba žádných speciálních postupů při zacházení, vytvořený článek by bylo možné opakovaně využít pro testování apod. Zoxidované lithium proto bylo vystaveno vodíkové atmosféře po téměř 65 hodin, ale ve výsledku se lithium zdálo beze změny a pokus o redukci zoxidovaného povrchu byl tedy neúspěšný. Viz obrázek 4-9:a), kde na povrchu v pravé části obrázku jsou patrné oxidační útvary shodné s útvary na obrázku 4-7. Tyto útvary jsou beze změny před a po čištění zoxidovaného povrchu, viz obrázek 4-9:b).



Obr. 4-9: Povrch lithia a) před čištěním; b) po čištění

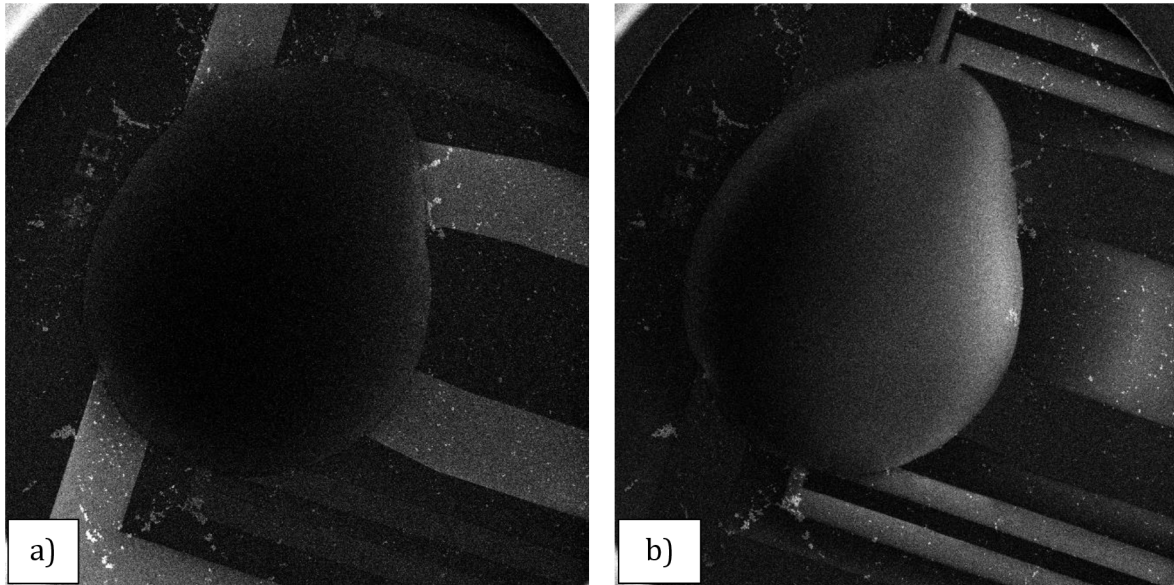
Při dalším pokusu byl nový kousek lithia přenesen k mikroskopu v ochranné atmosféře a ihned vložen do komory mikroskopu, mikroskop byl uzavřen a vyčerpán na vakuum mezi 10^{-4} a 10^{-3} Pa. Lithium bylo ve vakuu mikroskopu ponecháno po 10 hodin a nejevilo žádné známky oxidace. Lithium uvnitř mikroskopu je tedy stabilní.



Obr. 4-10: Nezoxidovaný povrch lithia

4.3.2 Test MEMS čipu

Před položením elektrod na kontakty MEMS čipu bylo nutné zkontrolovat, jestli je čip správně usazen a kontakty jsou funkční. Tato zkouška byla provedena pomocí softwaru mikroskopu Helios 5 UC. V ovládání MEMS čipu je možné nastavit napětí na kontaktech. Byla nastavena napětí +40 V a -40 V, při kterých byly sledovány změny obrazu čipu na monitoru. Na následujícím obrázku jsou snímky pořízené právě při těchto napětích, kde lze vidět, že při +40 V se vodivé cesty a kontakty zatmaví, při -40 V jsou vodivé cesty a kontakty světlé. Navíc byla přidána iontová kapalina, která mění barvu s kontakty, lze tedy potvrdit, že je vodivá.

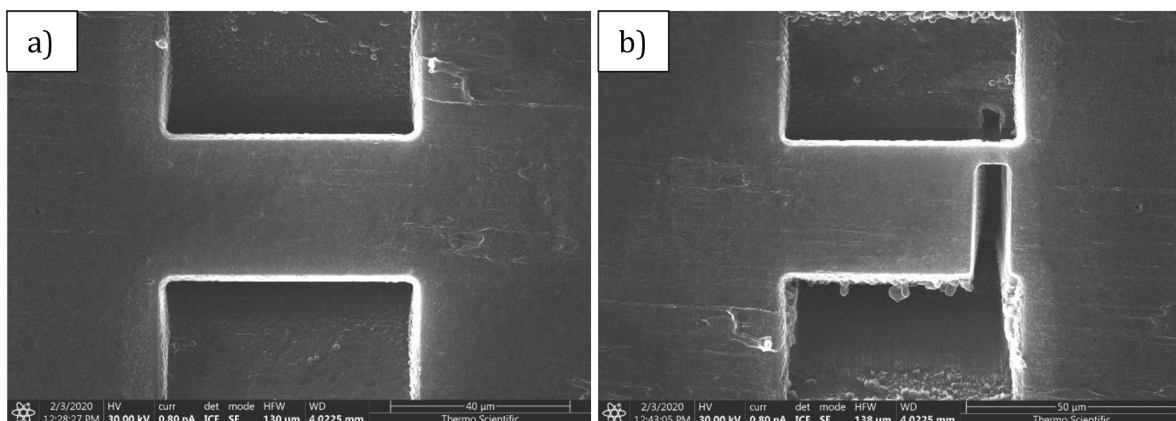


Obr. 4-11: Test MEMS čipu: a) +40 V; b) -40 V

4.3.3 Vytváření elektrod pro články

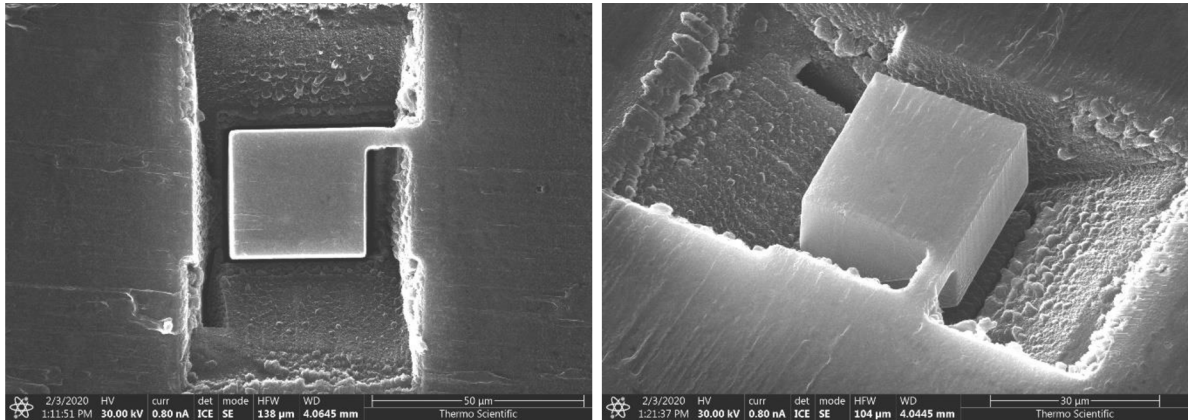
Časově nejnáročnější částí vytváření článku pro elektronový mikroskop byla právě tvorba elektrod. Příprava elektrod probíhala v mikroskopu pomocí FIB (fokusu iontového svazku). Tato metoda je založena na fokusování usměrněného toku ionizovaných atomů (v našem případě iontů galia) na určité místo vzorku. Tyto ionty způsobují v místě dopadu a blízkém okolí mimo dalších procesů i vyrážení atomů z materiálu.

Na následujícím obrázku jsou zobrazeny první kroky k vytvoření elektrody z lithia o rozměrech přibližně 50 x 50 x 20 μm . Nejprve byly pomocí FIB vytvořeny dvě díry pod úhlem, aby se vytvořil most o šířce okolo 50 μm . Pak byl most na jedné straně seříznut dle obrázku.



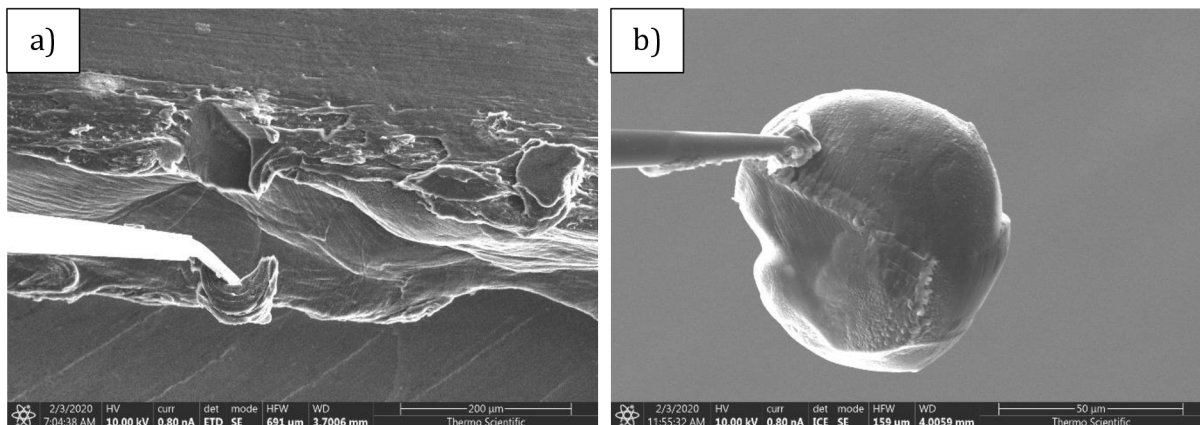
Obr. 4-12: Příprava elektrody z lithia: a) most; b) seříznutí mostu

Dalším krokem bylo seříznutí mostu i z druhé strany viz následující obrázek. Dle potřeby byly ještě strany elektrody začištěny. Výsledná elektroda byla připravena na přesunutí na MEMS čip.



Obr. 4-13: Výsledná elektroda

Přesunutí výsledné elektrody na čip probíhalo pomocí jehly mikroskopu. Jehla byla přesunuta k blízkosti elektrody, dokud nedošlo k mírnému kontaktu. Pak byla jehla přilepena k elektrodě depozicí uhlíku v místě kontaktu. Poté byla jehla s elektrodou vyzvednuta a proběhlo poslední začištění elektrody zespod. Tím dostala elektroda lepší tvar a spodní část byla zarovnána, aby došlo k lepšímu kontaktu mezi elektrodou a kontaktem čipu. Manipulace s lithiem uvnitř mikroskopu byla obtížná, zejména kvůli měkkosti lithia. Na následujícím obrázku lze vidět měkkost lithia, kde došlo k jeho odchlípnutí pomocí jehly a také rozteklé lithium na jehle. K roztečení lithia došlo při prvním začišťování elektrody zespod, protože byl použit příliš vysoký proud iontového svazku, takže došlo k prudkému ohřevu a překročení poměrně nízké teploty tavení lithia.



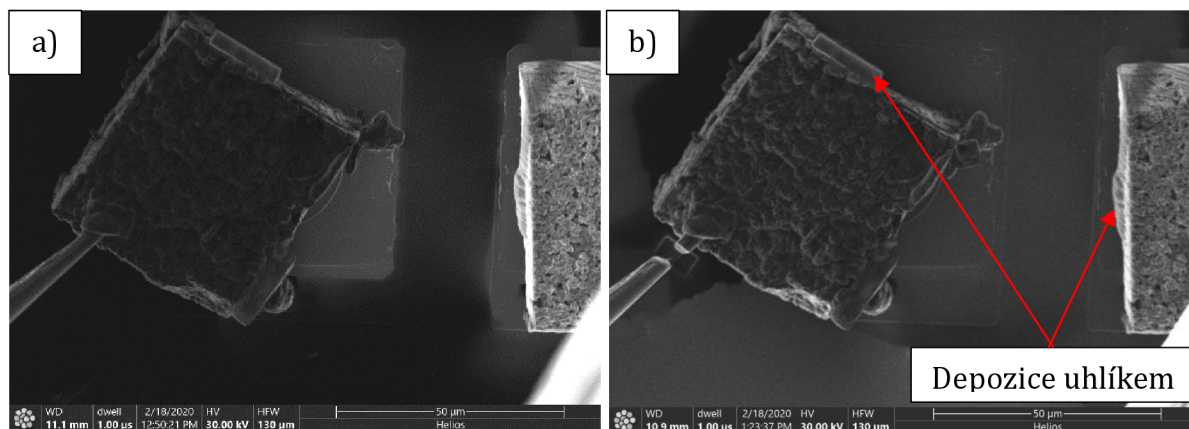
Obr. 4-14: a) Odchlípnutí lithia; b) rozteklé lithium

Doba přípravy jedné elektrody se pohybovala okolo 8 hodin. Bohužel občas docházelo k chybám spojených s měkkostí lithia a pracováním v opravdu malých rozměrech (mikrometrech), pak bylo nutné zahájit přípravu od začátku.

Jako materiál pro výrobu druhé elektrody článku jsme použili LTO. Postup výroby byl stejný jako u lithiové elektrody. LTO však disponovalo lepšími vlastnostmi – stabilnější, tvrdší, proto se s ním lépe pracovalo.

4.3.4 Kompletace článku

Výroba LTO elektrod probíhala na elektronovém mikroskopu, který umožňoval vyšší proudy pro FIB, z důvodu zkrácení výrobního času. Následně byla LTO elektroda umístěna na funkční kontakt MEMS čipu a depozicí uhlíku v místech kontaktu mezi elektrodou a kontaktem byla tato elektroda přilepena. Poté byl čip s LTO elektrodou přesunut do komory SEM Helios 5 UC, kde bylo zároveň umístěno i lithium. Komora byla uzavřena a vyčerpána. Následně byla v mikroskopu připravena lithiová elektroda. Vyzvednutí a začištění elektrody zespod je popsáno v předchozí kapitole. Tato elektroda byla pomocí jehly mikroskopu přesunuta na druhý kontakt MEMS čipu. Opět bylo třeba opatrnosti při přibližování se jehlou s elektrodou k čipu, aby nedošlo k protrhnutí čipu a zároveň aby došlo k dostatečnému kontaktu mezi elektrodou a kontaktem čipu. Jakmile byla elektroda na kontaktu, byla přilepena depozicí uhlíku. Po přilepení elektrody byla manipulační jehla pomocí FIB uříznuta.

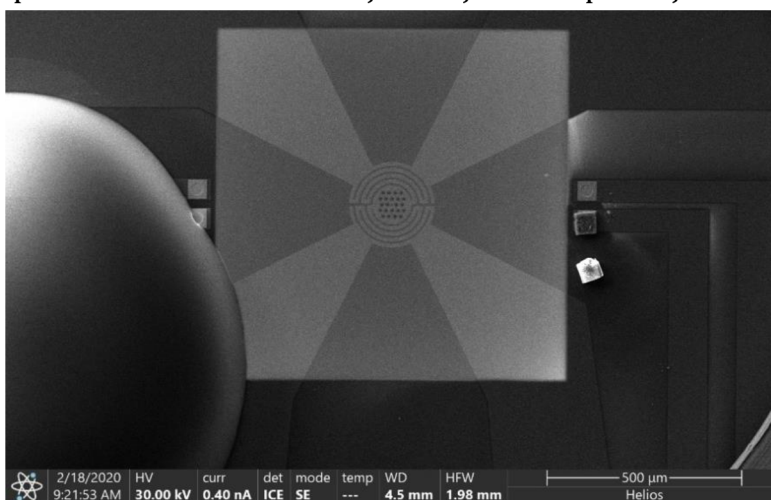


Obr. 4-15: Odříznutí jehly: a) před; b) po

Posledním krokem pro zkompletování funkčního článku v elektronovém mikroskopu bylo zalití elektrod iontovou kapalinou. Iontová kapalina byla mezi elektrody dopravena mírným nakláněním stolku elektronového mikroskopu. Mezi kontakty (elektrodami) jsme pak vně mikroskopu pomocí multimetru měřili vzniklé napětí.

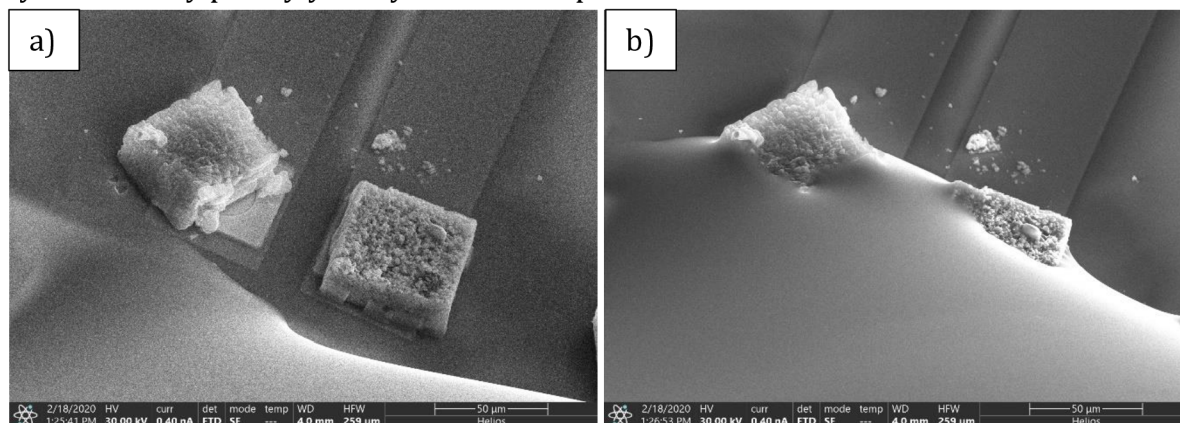
4.3.4.1 První článek

Po zalití elektrod iontovou kapalinou došlo ihned ke změnám měřeného napětí na multimetru, které před zalitím bylo nulové. Měřené napětí nejprve pomalu klesalo na hodnotu -80 mV, poté během dvou minut vystoupalo na hodnoty mezi 400 a 500 mV. Následně napětí kolísalo v rozmezí těchto hodnot. Na Obr. 4-16 lze pod připravenou LTO elektrodou na kontaktu vidět další LTO elektrodu. Tato elektroda byla na kontakt nanесena jako první a přilepena uhlíkem. Po odříznutí jehly však tato elektroda zmizela ze zorného pole, protože byla zřejmě nabita ionty při depozici uhlíku nebo elektrony primárního svazku. Později se objevila na pozici jako na obrázku.



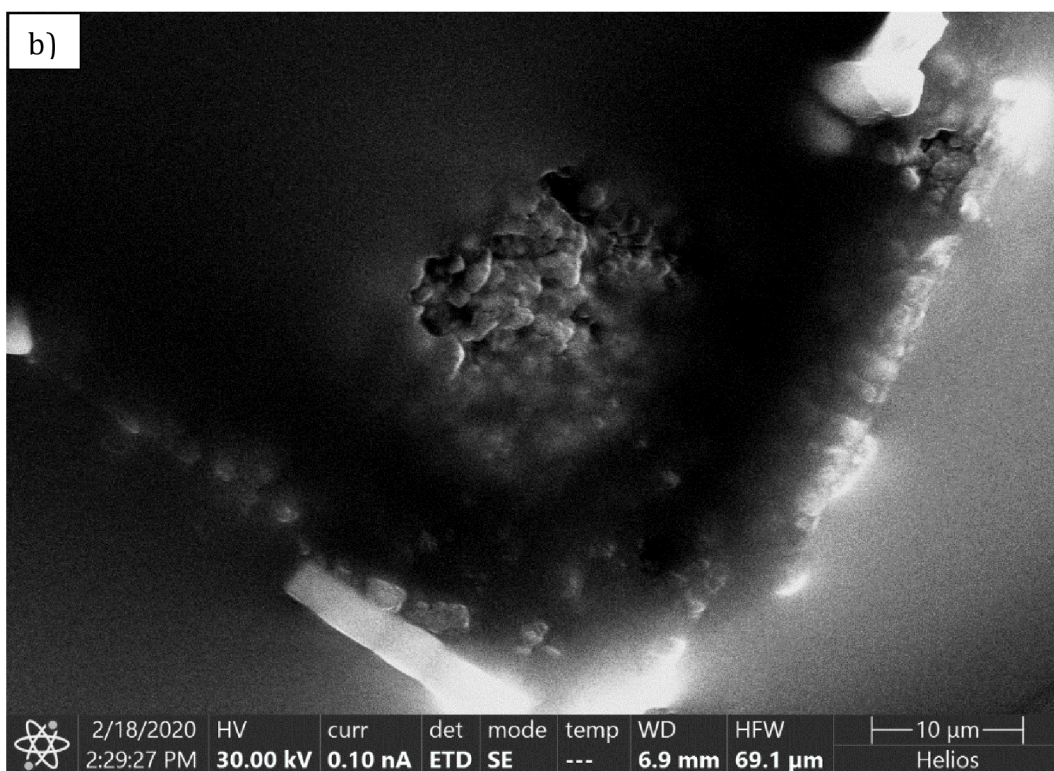
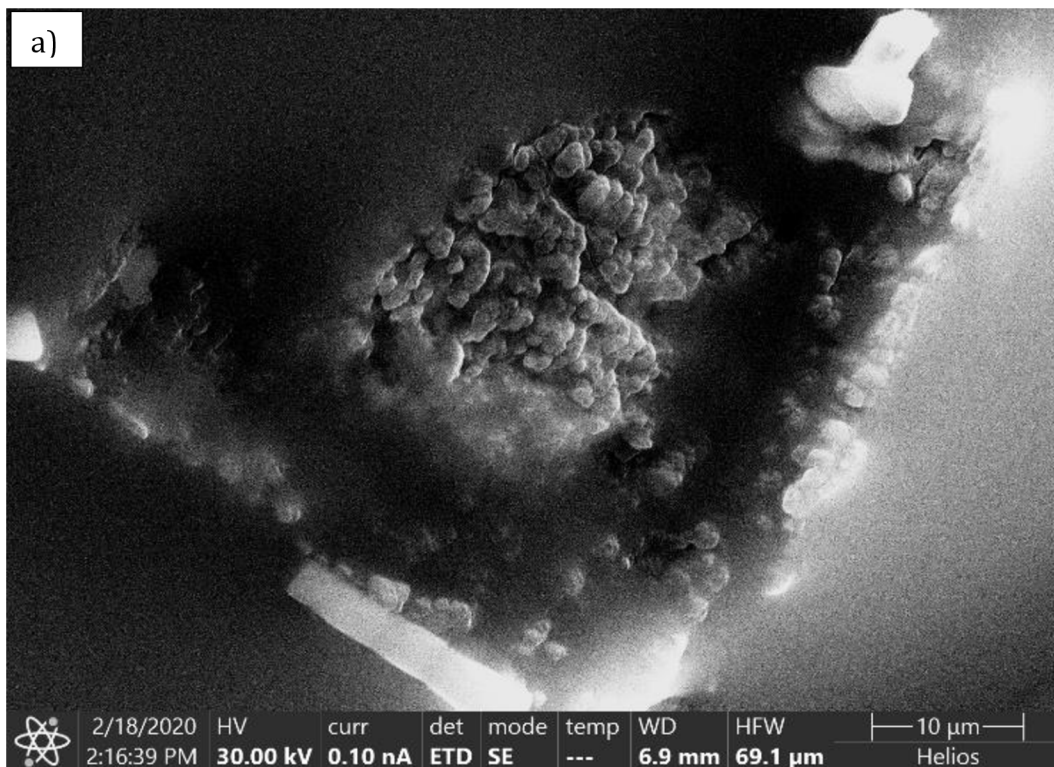
Obr. 4-16: První článek

Po umístění LTO elektrody byla na vedlejší kontakt umístěna lithiová elektroda, tyto elektrody pak byly zality iontovou kapalinou.



Obr. 4-17: Zalití elektrod iontovou kapalinou a) před; b) po

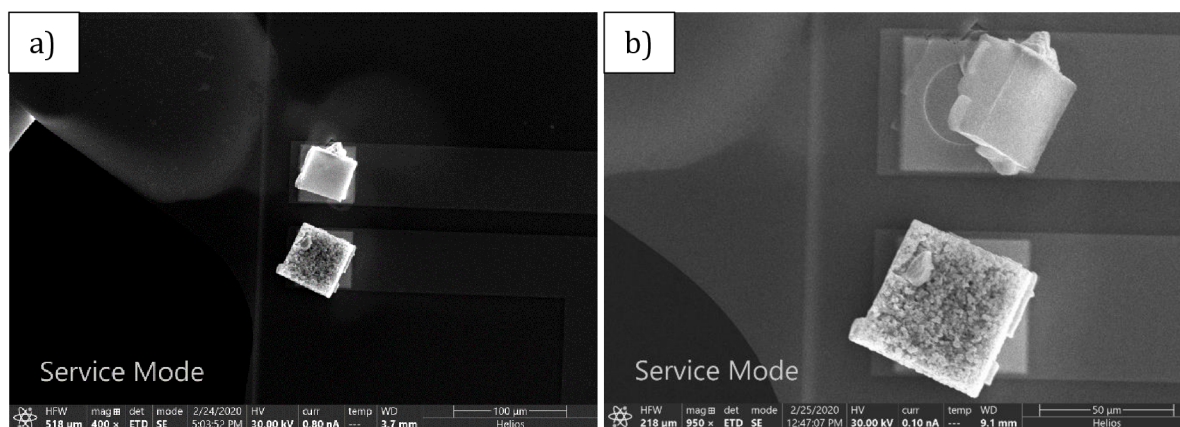
Asi hodinu po zalití elektrod iontovou kapalinou bylo možné pozorovat mírné expandování na lithiu. Tento jev je více patrný na videu, protože se jedná o opravdu malé změny, ale je také zobrazen na následujícím obrázku.



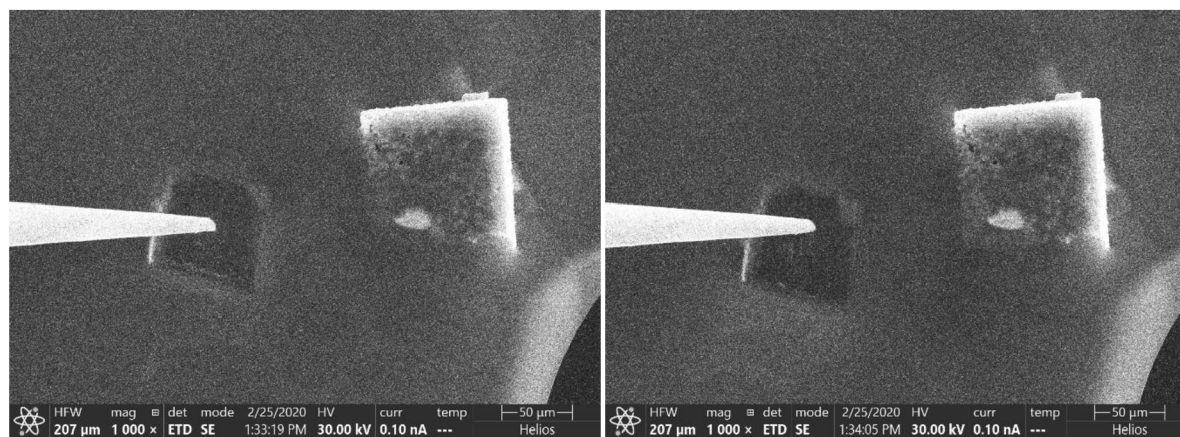
Obr. 4-18: Expandování lithia: a) před; b) po

4.3.4.2 Druhý článek

Přesunem iontové kapaliny k elektrodám a působením elektronů došlo k nabití lithiové elektrody, která nebyla dostatečně přilepená depozicí uhlíku a elektroda se tedy sama odchlípla. Stále však byl kontakt mezi kontaktem čipu a elektrodou, elektroda byla dodatečně přilepena. Při zalití iontovou kapalinou došlo k mírnému nárůstu napětí na hodnotu okolo 80 mV, pak ale došlo k úplnému odplavení lithiové elektrody a zničení článku. Na následujícím obrázku můžeme vidět stav před a po odchlípnutí lithiové elektrody a odplavení lithia.



Obr. 4-19: Druhý článek a) před odchlípnutím; b) po odchlípnutí elektrody



Obr. 4-20: Odplavení lithiové elektrody

Na předchozím obrázku je zobrazen pohyb lithiové elektrody. S jehlou se při pořizování snímků nepohybovalo. Následně byl proveden pokus o přitlačení lithia jehlou zpět na kontakt, ale došlo k protržení čipu a úplnému zničení článku.

5 ZÁVĚR

Úvod diplomové práce se zaměřuje na uvedení do problematiky elektrochemických článků. Podle možnosti opakovaného dobíjení je rozděluje na primární a sekundární články. Dále jsou detailněji popsáni hlavní zástupci jednotlivých druhů článků a elektrochemické reakce, ke kterým dochází při nabíjení a vybíjení těchto článků. Další kapitola se zabývá pouze lithno-iontovými akumulátory, které jsou jedním ze zástupců sekundárních článků. Je popsán jejich historický vývoj, lithium jako prvek, elektrochemické reakce, hlavní části, ze kterých se lithno-iontové akumulátory skládají (kladná elektroda, záporná elektroda, elektrolyt a separátor) a materiály, ze kterých jsou tyto hlavní prvky akumulátoru vyráběny. Následující kapitola se zaměřuje na elektronovou mikroskopii a její rozdělení na skenovací a transmisní. Jsou popsány základní části těchto typů mikroskopu a princip jejich funkce.

V praktické části se práce zaměřuje na vytvoření malého článku, který by mohl sloužit k pozorování pod elektronovým mikroskopem. Nejprve bylo třeba zvolit elektrolyt, který bude ve vakuu uvnitř komory mikroskopu stabilní. Byla zvolena iontová kapalina EMIM BF₄ obohacená iontovou solí LiBF₄, následně byla tlakově a teplotně testována. Po provedení zátěžových testů bylo prokázáno, že vybraná iontová kapalina je stabilní. Dále byl proveden test funkčnosti MEMS čipu, který tvoří základ článku a slouží k měření napětí mezi elektrodami. Vytvoření elektrod je popsáno v kapitole 4.3.3. Elektrody byly vytvořeny z lithia a LTO. Během práce s lithiem došlo k jeho oxidaci, proto byl proveden pokus o redukci pomocí vodíku, avšak neúspěšně.

Kompletace celého systému (článku) proběhla dvakrát. Poprvé úspěšně, kde článek vytvořil napětí 400-500 mV. Po hodině bylo možné sledovat expandování lithiové elektrody. Při druhé kompletaci došlo k nedostatečnému připevnění lithiové elektrody ke kontaktu. Elektroda byla chvíli po zalití iontovou kapalinou odplavena. Tato chyba byla způsobena obtížnou manipulací a orientací v tak malých rozměrech (mikrometrech). Provedení dalších testů bylo znemožněno z důvodu uzavření firmy kvůli aktuální situaci.

Na základě výsledků této diplomové práce by bylo zajímavé pokračovat ve zprovoznění dalších článků s různým typem elektrod, využít vyhřívání MEMS čipu a sledovat chování článku při změnách teploty, provedení prvkové analýzy vzorku během funkce článku.

Použitá literatura

- [1] LINDEN, David, Thomas REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0-07-135978-8.
- [2] VANĚK, J. KŘIVÍK, P. NOVÁK, *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skriptum, 2006, 146 s.
- [3] Ni-Cd battery construction. In: *www.cactusbush.wordpress.com* [online]. [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: <https://cactusbush.files.wordpress.com/2014/11/nc-bat4.jpg>
- [4] *Lithium, chemický prvek* [online]. [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/3.html>
- [5] *Lithium* [online]. [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: <https://laboratory.jex.cz/menu/prvky-periodicke-tabulky-a-jine/lithium>
- [6] *How do Lithium Batteries Work?* [online]. [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [7] *How does Electrolyte Work?* [online]. [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte
- [8] *What is the Function of the Separator?* [online]. [cit. 2019-11-19]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/bu_306_battery_separators
- [9] KIM, S., D. SEO a X. MA. *Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries*. Weinheim [online]. WILEY-VCH Verlag, 2012. [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: http://web.mit.edu/ceder/publications/2012_Kim_Na_review.pdf
- [10] WHITTINGHAM, M. Stanley. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. *Chemical Reviews* [online]. 2004, 4271-4302. DOI: 10.1021/cr020731c. ISSN 0009-2665. [cit. 2019-11-21]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr020731c>
- [11] *Graphite* [online]. [cit. 2019-11-21]. Dostupné z: <https://asbury.com/materials/graphite/>
- [12] *Struktura grafitu* [online]. [cit. 2019-11-21]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2339>

- [13] *Lithium titanate spinel structure* [online]. [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: https://pubs.rsc.org/image/article/2015/TA/c4ta06882c/c4ta06882c-f2_hi-res.gif
- [14] *Types of Lithium-ion* [online]. [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [15] CASIMIR, Anix, Hanguang ZHANG, Ogechi OGOKE, Joseph C. AMINE, Jun LU a Gang WU. *Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285516302622>
- [16] Lithium Cobalt Oxide. In: *ChemTube 3D* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: https://www.chemtube3d.com/lib_lco-2/
- [17] Crystalline structure of spinel LiMn₂O₄. In: *ResearchGate* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/a-Crystalline-structure-of-spinel-LiMn-2-O-4-and-b-its-corresponding-lithium_fig13_259140458Crystalline-structure-of-spinel-LiMn-2-O-4-and-b-its-corresponding-lithium.png
- [18] Lithium Iron Phosphate. In: *ChemicalStructure* [online]. [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <https://chemicalstructure.net/portfolio/lithium-iron-phosphate/>
- [19] KRUMEICH, Frank. *Introduction into transmission and scanning transmission electron microscopy* [online]. In: . [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <http://www.microscopy.ethz.ch>
- [20] *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc, 2018 [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>
- [21] GOLDSTEIN, Joseph. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, c2003. ISBN 0-306-47292-9.
- [22] *Interakce primárních elektronů se vzorkem* [online]. In: . [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/data/dejiny/pristroje/elmikro/image013.jpg>
- [23] KARLÍK, Miroslav. *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů* [online]. [cit. 2020-04-25]. Dostupné z: <https://nanoed.tul.cz/mod/resource/view.php?id=401>

- [24] *Základní schéma SEM* [online]. In: . [cit. 2020-05-12]. Dostupné z:
<http://fyzika.jreichl.com/data/dejiny/pristroje/elmikro/image001.jpg>
- [25] ZHOU, Weilie. *Fundamentals of SEM* [online]. In: . [cit. 2020-05-12]. Dostupné z:
<https://docplayer.net/21740763-Fundamentals-of-scanning-electron-microscopy.html>
- [26] *Detectors* [online]. [cit. 2020-05-19]. Dostupné z:
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-98482-7_2
- [27] *Iontové kapaliny* [online]. In: . [cit. 2020-05-19]. Dostupné z:
<https://www.scienceworld.cz/video/iontove-kapaliny-nove-trendy-v-dekontaminaci/>
- [28] *EMIM BF4* [online]. In: . [cit. 2020-05-19]. Dostupné z:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/00768>

Seznam obrázků

Obr. 1-1: Základní schéma článku Zn - C [2]	11
Obr. 1-2: Základní schéma alkalického článku s MnO ₂ [2]	12
Obr. 1-3: Základní schéma článku na bázi Hg - Zn [2]	13
Obr. 1-4: Průběh nabíjení a vybíjení oloveného akumulátoru [2]	15
Obr. 1-5: Základní schéma spirálového Ni - Cd článku [3]	16
Obr. 1-6: Porovnání hustoty energie v Ni - Cd a Ni - MH článkách [2]	17
Obr. 2-1: Schéma elektrochemické reakce Li-ion akumulátoru [1]	20
Obr. 2-2: Struktura grafitu [12]	23
Obr. 2-3: Struktura LTO [13]	23
Obr. 2-4: Vrstevnatá struktura LiCoO ₂ [16]	25
Obr. 2-5: Spinelová struktura LMO [17]	26
Obr. 2-6: Olivínová struktura LFP [18]	27
Obr. 3-1: a) Rozptyl uvnitř atomu; b) Interakce primárních elektronů v závislosti na protonovém čísle [19]	29
Obr. 3-2: Braggova podmínka [19]	30
Obr. 3-3: Interakce primárních elektronů se vzorkem [22]	32
Obr. 3-4: Zdroj elektronů [20]	34
Obr. 3-5: Katody elektronových mikroskopů: a) wolframová; b) LaB ₆ ; c) autoemisní [20]	35
Obr. 3-6: Schottkyho zdroj elektronů [20]	36
Obr. 3-7: Schéma elektromagnetické čočky [19]	37
Obr. 3-8: Srovnání ideální čočky (vlevo) a čočky ovlivněné sférickou vadou (vpravo) [19]	38
Obr. 3-9: Srovnání ideální čočky (vlevo) a čočky ovlivněné chromatickou vadou (vpravo) [19]	39
Obr. 3-10: Schéma transmisního elektronového mikroskopu [23]	41
Obr. 3-11: Kamera pro digitální záznam elektronového obrazu [20]	43
Obr. 3-12: Krystaly MnO zobrazené ve světlém poli (a) a tmavém poli (b) [20]	44
Obr. 3-13: Velikost a poloha objektivové clony pro difrakční kontrast (a) a fázový interferenční kontrast (b) [23]	45
Obr. 3-14: Základní schéma skenovacího elektronového mikroskopu [24]	46
Obr. 3-15: Štěrbinová čočka [25]	47
Obr. 3-16: Imerzní čočka [25]	48
Obr. 3-17: Snorkelova čočka [25]	48
Obr. 3-18: Umístění E-T a TTL detektorů [26]	49
Obr. 3-19: Schéma polovodičového detektoru pro EDS [20]	50
Obr. 4-1: Helios 5 UC od firmy Thermo Fisher Scientific	52

Obr. 4-2: Test tlakové stability iontové kapaliny a) při tlaku 10^{-3} Pa na začátku testu;	54
Obr. 4-3: Test teplotní stability iontové kapaliny a) při teplotě 40°C na začátku testu;	54
Obr. 4-4: Promíchávání prohřáté části iontové kapaliny.....	55
Obr. 4-5: MEMS čip pro vyhřívání.....	55
Obr. 4-6: MEMS čip	56
Obr. 4-7: Oxidace lithia 1	57
Obr. 4-8: Oxidace lithia 2	57
Obr. 4-9: Povrch lithia a) před čištěním; b) po čištění.....	58
Obr. 4-10: Neoxidovaný povrch lithia	59
Obr. 4-11: Test MEMS čipu: a) +40 V; b) -40 V	60
Obr. 4-12: Příprava elektrody z lithia: a) most; b) seříznutí mostu	60
Obr. 4-13: Výsledná elektroda.....	61
Obr. 4-14: a) Odchlípnutí lithia; b) rozteklé lithium.....	61
Obr. 4-15: Odříznutí jehly: a) před; b) po	62
Obr. 4-16: První článek	63
Obr. 4-17: Zalití elektrod iontovou kapalinou a) před; b) po.....	63
Obr. 4-18: Expandování lithia: a) před; b) po.....	64
Obr. 4-19: Druhý článek a) před odchlípnutím; b) po odchlípnutí elektrody	65
Obr. 4-20: Odplavení lithiové elektrody.....	65

Seznam tabulek

Tab. 2-1: Porovnání potenciálů proti lithiu a praktické kapacity nejpoužívanějších materiálů kladné elektrody [1][10]	24
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky:

LTO	lithium titanát
LMO	oxid manganičito-lithný
LFP	lithium-železo fosfát
BSE	zpětně odražené elektrony
FEG	autoemisní elektroda
TEM	transmisní elektronový mikroskop
SEM	skenovací elektronový mikroskop
EDS	spektrometrie na základě energie
WDS	spektrometrie na základě vlnové délky
MEMS	mikroelektromechanický systém
FIB	fokusovaný iontový svazek

Symboly:

F	síla	[N]
Q	náboj	[C]
d	vzdálenost	[m]
λ	vlnová délka	[m]
E	intenzita elektrického pole	[V·m ⁻¹]
v	rychlost	[m·s ⁻¹]
B	magnetická indukce	[T]
α	úhel	[°]
ϵ_0	permitivita vakua	[F·m ⁻¹]
ϵ_r	relativní permitivita	[-]