

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2021

Bc. David Dorotík



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

DEPONOVANÉ VRSTVY NA BÁZI OLOVA A KOBALTU PRO LI-ION AKUMULÁTORY

DEPOSITED LAYERS BASED ON LEAD AND COBALT FOR LI-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Dorotík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Máca, Ph.D.

BRNO 2021

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. David Dorotík

ID: 174278

Ročník: 2

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Deponované vrstvy na bázi olova a kobaltu pro Li-ion akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu z oblasti lithium iontových akumulátorů a seznamte se s metodou depozice tenkých vrstev. Připravte tenké vrstvy na bázi kobaltu a olova. Optimalizujte depoziční proces z pohledu střídy procházejícího proudu. Vzniklé vzorky analyzujte z pohledu topologie a prvkového složení. U vybraného vzorku proveďte měření kapacity deponované vrstvy v systému pro lithium iontové akumulátory.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2021

Termín odevzdání: 24.5.2021

Vedoucí práce: Ing. Josef Máca, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda rady studijního programu

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

Diplomová práce se zabývá principy fungování lithiium iontových baterií a jejich vlastností při použití deponovaných tenkých vrstev. Práce je zaměřena především na vytvoření tenkých vrstev pomocí elektrolytické metody a následně testováním vlastností tenké vrstvy v elektrochemické cele. Testovacími kritérii jsou především hodnota kapacity připravené elektrody a dopad cyklování na samotnou vrstvu elektrody kde se posuzuje deponovaná vrstva před cyklováním a po cyklování na SEM mikroskopu.

Klíčová slova

Li-ion akumulátor, kapacita, konverze, interkalace, anoda, katoda, elektrolyza, tenká vrstva, deponování tenkých vrstev

Abstract

The diploma thesis deals with the principles of operation of lithium ion batteries and their properties when using deposited thin films. The thesis is mainly focused on the formation of thin films using the electrolytic method and subsequently testing the properties of the thin film in an electrochemical cell. The test criteria are mainly the value of the capacity of the prepared electrode and the impact of cycling on the electrode layer itself, where the deposited layer is assessed before cycling and after cycling on an SEM microscope.

Keywords

Lithium-ion accumulators, capacity, conversion, anode, cathode, electrolysis, thin film, deposited thin films

Bibliografická citace

DOROTÍK, David. *Deponované vrstvy na bázi olova a kobaltu pro Li-ion akumulátory*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134700>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef Máca.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *David Dorotík*

VUT ID studenta: *174278*

Typ práce: *Diplomová práce*

Akademický rok: *2020/21*

Téma závěrečné práce: *Deponované vrstvy na bázi olova a kobaltu pro Li-ion akumulátory*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné 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 závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné 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: 23. května 2021

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu semestrální práce Ing. Josefu Mácovi Ph.D., za účinnou, metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Čudkovi, Ph.D. za pomoc při zpracování snímku z elektronového mikroskopu. Velké díky patří Evě Bejšovcové, Vendule Martaus a také Lucii Sládkové za skvělé rady a čas, který si udělaly na nejlepší konstruktivní kritiku, kterou jsem kdy dostal. A v neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé své rodině a všem blízkým za psychickou podporu.

V Brně dne: 23. května 2021

podpis autora

Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK.....	12
ÚVOD	13
1. ELEKTROLÝZA.....	14
1.1 HISTORIE.....	14
1.2 MICHAEL FARADAY	14
1.3 FARADAYOVY ZÁKONY	14
1.3.1 První Faradayův zákon.....	14
1.3.2 Druhý Faradayův zákon.....	14
1.4 PRINCIP	15
1.5 GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ.....	18
1.5.1 Postup při galvanickém pokovování	18
2. LI-ION AKUMULÁTORY	20
2.1 PRINCIP	20
2.2 INTERKALAČNÍ REAKCE	21
2.3 KONVERZNÍ REAKCE	22
2.4 ELEKTRODY PRO LI-ION AKUMULÁTORY	23
2.4.1 Katoda.....	23
2.4.2 Anoda.....	25
2.5 SEPARÁTOR.....	26
2.6 ELEKTROLYT PRO AKUMULÁTORY	26
2.7 DEGRADAČNÍ MECHANISMY	26
2.7.1 Vznik pasivační vrstvy.....	27
2.7.2 Impedance anody	27
2.7.3 Ztráta cyklovatelnosti lithiových iontů.....	27
3. POUŽITÉ METODY	28
3.1 CYKlická VOLTAMETRIE (CV).....	28
3.2 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVÁNÍ (GCPL)	29
3.3 CHRONOAMPEROMETRIE (CA)	29
3.4 CHRONOPOTENCIOMETRIE (CP)	30
3.5 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	30
4. PRAKTICKÁ ČÁST.....	31
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	31
4.1.1 Měď.....	31
4.1.2 Olovo.....	31
4.1.3 Kobalt.....	32
4.1.4 Lithium.....	32
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	33
4.2.1 Glove Box Jacomex.....	33

4.2.2	<i>Měřicí cela ECC-Std</i>	33
4.2.3	<i>Stanice VMP3</i>	34
4.3	MĚŘENÍ	34
4.3.1	<i>Sestavení elektrochemické cely</i>	34
4.3.2	<i>Nastavení měřicího zařízení</i>	35
4.4	PŘÍPRAVA ELEKTROD PRO DEPOZICI	35
4.5	DEPOZICE OLOVA	36
4.5.1	<i>Příprava roztoku pro depozici olova</i>	36
4.5.2	<i>Depozice</i>	37
4.6	ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI OLOVĚNÝCH ELEKTROD	39
4.6.1	<i>Olověná elektroda – náboj 30 C, kontinuální depozice</i>	39
4.6.2	<i>Olověná elektroda – náboj 30 C, deponovací proud se střídou 1:1</i>	40
4.7	TOPOLOGIE DEPONOVANÝCH OLOVĚNÝCH VRSTEV	41
4.7.1	<i>Olověná elektroda – náboj 30 C, kontinuální průběh deponovacího proudu</i>	41
4.7.2	<i>Olověná elektroda po cyklování elektrochemické cele – náboj 30 C, kontinuální průběh deponovacího proudu</i>	43
4.7.3	<i>Olověná elektroda – náboj 30 C, deponovací proud se střídou 1:1</i>	44
4.7.4	<i>Olověná elektroda po cyklování elektrochemické cele – náboj 30 C, deponovací proud se střídou 1:1</i>	46
4.8	DEPOZICE KOBALTU	47
4.8.1	<i>Příprava roztoku pro depozici olova</i>	47
4.8.2	<i>Pourbaixův diagram a nastavení pH</i>	49
4.8.3	<i>Depozice</i>	50
4.9	VYHODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ KOBALTOVÝCH ELEKTROD	52
4.9.1	<i>Kobaltová elektroda s časem depozice 15 min</i>	52
4.9.2	<i>Kobaltová elektroda s časem depozice 30 min</i>	54
4.9.3	<i>Kobaltová elektroda s časem depozice 45 min</i>	56
4.10	TOPOLOGIE DEPONOVANÝCH KOBALTOVÝCH VRSTEV	57
4.10.1	<i>Kobaltová elektroda – 15 min depozice</i>	57
4.10.2	<i>Kobaltová elektroda – 15 min depozice, cyklování</i>	59
4.10.3	<i>Kobaltová elektroda – 30 min depozice</i>	60
4.10.4	<i>Kobaltová elektroda – 30 min depozice, cyklování</i>	62
4.10.5	<i>Kobaltová elektroda – 45 min depozice</i>	63
5.	POROVNÁNÍ PB A CO ELEKTROD	65
6.	ZÁVĚR	66
	LITERATURA	68

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

FEKT	Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
VUT	Vysoké učení technické v Brně
Ag	Stříbro
Cu	Měď
Al	Hliník
Zn	Zinek
Pb	Olovo
Co	Kobalt
CV	Cyklická voltametrie
GCPL	Galvanostatické cyklování
CA	Chronoamperometrie
CP	Chronopotenciometrie
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
PEEK	Polyetheretherketon – vysokoteplotní plastový polymer
SCE	Kalomelová elektroda
SEI	Pasivační vrstva
EC/DMC	Ethylenkarbonát/Demithylkarbonát
OCV	Měření napětí naprázdno

Symboly:

U	napětí	[V]
I	proud	[A]
K	konstanta úměrnosti	[-]
t	čas	[s]
F	Faradayův náboj	[C/mol]
A	atomová konstanta	[-]
q	náboj	[C]

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Rozpouštění kovu v elektrolytu [7]	16
1.2	(a) Voltův článek, (b) Voltův sloup [7]	17
1.3	Rozpouštění kovu v elektrolytu [7]	19
2.1	Princip nabíjecího cyklu Li-ion akumulátoru [2]	21
2.2	Náhled na rozdíl principu konverzních a interkalačních materiálů [15]	22
2.3	Náhled na teoretické kapacity přechodových oxidů kovů v porovnání i s aktuálně používanými materiály. Převzato z [16]	23
2.4	(a) vrstevnatá krystalická struktura, (b) spinelová krystalická struktura, (c) olivínová krystalická struktura [3]	24
2.5	Interkalace Li iontů do struktury grafitu [5]	25
3.1	Vzorový záznam cyklické voltametrie [20]	28
3.2	(a) Potenciál v krokovém experimentu. (b) Profil křivky koncentrace v různých časech experimentu. (c) Velikost proudu v závislosti na čase. Převzato z [24]	29
4.1	Rukavicový box od firmy JACOMEX	33
4.2	Řez měřicí celou. Převzato a upraveno z [27]	34
4.3	Elektroda připravena na depozici	36
4.4	Elektroda po depozici olova po průchodu 30 C a střídou 1:1	38
4.5	Vyseknutá elektroda po depozici olova střídou 1:1	38
4.6	GCPL průběh olovené elektrody s kontinuálním průběhem proudu depozice a prošlým nábojem 30 C	39
4.7	Vybíjecí kapacita olovené elektrody s kontinuálním průběhem proudu depozice a prošlým nábojem 30 C	40
4.8	GCPL průběh olovené elektrody se střídou 1:1 proudu depozice a prošlým nábojem 30 C	41
4.9	Snímek olovené elektrody po depozici kontinuálním proudem na rastrovacím elektronovým mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení	42
4.10	Spektrální analýza olovené elektrody po depozici kontinuálním proudem	42
4.11	Snímek olovené elektrody po depozici kontinuálním proudem a po cyklování v elektrochemické cele na rastrovacím elektronovým mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení	43
4.12	Spektrální analýza olovené elektrody po depozici kontinuálním proudem a po cyklování v elektrochemické cele	44
4.13	Snímek olovené elektrody po depozici proudem se střídou 1:1 na rastrovacím elektronovým mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení	45
4.14	Spektrální analýza elektrody olovené elektrody po depozici proudem se střídou 1:1	45
4.15	Snímek olovené elektrody po depozici proudem se střídou 1:1 a po cyklování v elektrochemické cele na rastrovacím elektronovým mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení	46
4.16	Spektrální analýza olovené elektrody po depozici proudem se střídou 1:1 a po cyklování v elektrochemické cele	47
4.17	Roztok „0,01M CoSO ₄ · 7H ₂ O +0,1M CH ₃ COONH ₄ “	49
4.18	Pourbaixův diagram pro kobalt [19]	50
4.19	Kobaltová elektroda po 30 min depozici	51
4.20	Kobaltová elektroda po 15 min depozici	52
4.21	GCPL kobaltové elektrody s 15 min depozicí	53
4.22	Vybíjecí kapacita kobaltové elektrody s 15 min depozicí v 10 cyklech	54
4.23	GCPL kobaltové elektrody s 30 min depozicí	55
4.24	Vybíjecí kapacita kobaltové elektrody s 30 min depozicí v 10 cyklech	55
4.25	GCPL kobaltové elektrody s 45 min depozicí	56

4.26	Vybíjecí kapacita kobaltové elektrody s 45 min depozicí v 10 cyklech.....	57
4.27	Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 15 min	58
4.28	Spektrální analýza kobaltové elektrody po 15 min depozici	58
4.29	Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 15 min po cyklování v elektrochemické cele	59
4.30	Spektrální analýza kobaltové elektrody po 15 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele	60
4.31	Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 30 min	61
4.32	Spektrální analýza kobaltové elektrody po 30 min depozice	61
4.33	Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 30 min po cyklování v elektrochemické cele	62
4.34	Spektrální analýza kobaltové elektrody po 30 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele	63
4.35	Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 45 min	64
4.36	Spektrální analýza kobaltové elektrody po 45 min depozici o	64

.

SEZNAM TABULEK

1.1	Tabulka hodnot standardních redukčních potenciálů [8].....	17
4.1	Fyzikální vlastnosti mědi. Převzato z [26]	31
4.2	Fyzikální vlastnosti olova. Převzato z [26]	32
4.3	Fyzikální vlastnosti kobaltu. Převzato z [26]	32
4.4	Fyzikální vlastnosti lithia. Převzato z [26]	32
4.5	Tabulka molárních hmotností použitých prvků pro namíchání (0,2M Pb(NO ₃) ₂ + 0,3M HNO ₃)	36
4.6	Tabulka vstupních hodnot pro olověnou elektrodu s kontinuálním proudem.	39
4.7	Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici kontinuálním proudem	43
4.8	Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici kontinuálním proudem a po cyklování v elektrochemické cele	44
4.9	Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici proudem se střídou 1:1	46
4.10	Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici proudem se střídou 1:1 a po cyklování v elektrochemické cele	47
4.11	Molárních hmotnosti použitých prvků pro namíchání (0,01M CoSO ₄ · 7H ₂ O +0,1M CH ₃ COONH ₄)	47
4.12	Tabulka naměřených hodnot hmotností nadeponovaných kobaltových elektrod.....	52
4.13	Tabulka vstupních hodnot pro kobaltovou elektrodu s časem depozice 15 min.	53
4.14	Tabulka vstupních hodnot pro kobaltovou elektrodu s časem depozice 30 min.	54
4.15	Tabulka vstupních hodnot pro kobaltovou elektrodu s časem depozice 45 min.	56
4.16	Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 15 min depozici	58
4.17	Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 15 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele	60
4.18	Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 30 min depozice	61
4.19	Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 30 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele	63
4.20	Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 45 min depozici	64

ÚVOD

V současné době nejpoužívanější lithium iontové baterie fungují na interkalačním principu. Jejich největším omezením je nedostatek kapacity. Z tohoto důvodu se hledají alternativní materiály, a také alternativní metody, jak dostat kapacitu do měřítek dnešní doby. Dnes jsou baterie využívány ve většině zařízení od malé elektroniky, jako jsou chytré hodinky nebo telefony až po automobilový průmysl.

Drtivá většina všech lithium iontových baterií používá, pro zápornou elektrodu uhlíkový materiál, ať už se jedná o čistý uhlík nebo grafit. Tím je značně omezena kapacita, jelikož tyto materiály fungují na interkalačním principu a do své struktury dokážou pustit jen omezené množství lithiových iontů. Práce se věnuje možnostem využití tenké vrstvy přechodových kovů, jmenovitě olova a kobaltu, pro zápornou elektrodu. Tyto kovy fungují skrze konverzní reakci, jejíž předností je násobně větší teoretická kapacita, oproti uhlíkovým elektrodám. Použití elektrod z oxidu přechodových kovů v praxi brání samotná vlastnost konverzních materiálů, které v průběhu reakce mohou značně měnit svůj objem. Tento jev vede k pnutí uvnitř materiálu, což může mít za následek až rozpad použité elektrody.

Hlavním tématem práce je optimalizace depozičního procesu při vytváření tenkých vrstev kovů a dopad depozičního procesu na výslednou topologii vrstvy. Testovacím kritériem je čas depozice a dopad změny střídavy depozičního proudu na výsledné vrstvy. U vybraných vzorků se bude testovat teoretická kapacita elektrody.

Diplomová práce je členěna do 4 základních částí. První kapitola představuje teoretické znalosti vytváření tenké vrstvy pomocí elektrolytické metody. Teoretické znalosti a problematiku samotných lithium iontových baterií shrnuje druhá kapitola. Následující třetí kapitola pojednává o testovacích metodách použitých v práci. Poslední kapitola popisuje postupy a výsledky dosažené během testování.

1. ELEKTROLÝZA

1.1 Historie

Elektrolýza byla objevena už roku 1800 a to W. Nicholsem a A. Carlislem, avšak zákonitost popsal až Michael Faraday roku 1834. Díky jeho experimentu, který probíhal tak, že elektrolytem nechal procházet proud a měřil hmotnost látky vyloučené na elektrodách v závislosti na jednotce času. Na počest Faradaye byl tento zákon po něm pojmenován jako První Faradayův zákon [6].

1.2 Michael Faraday

Michael Faraday (narozen 22. září 1791) anglický fyzik a chemik jako první objevil přesné vztahy mezi množstvím proudu prošlého skrz galvanickou lázeň a množstvím vyloučeného nebo rozpuštěného prvku na elektrodě. Příslušné výpočetní vztahy formuloval Faraday svými dvěma zákony elektrolýzy [9].

1.3 Faradayovy zákony

1.3.1 První Faradayův zákon

Tento zákon vyjadřuje vztah mezi množstvím spotřebovaného proudu a množstvím vyloučeného prvku na elektrodě:

Množství M vyloučené nebo rozpuštěné látky je úměrné elektrickému náboji, který prošel elektrolytem, tedy jde o součin intenzity proudu „ i “ a časovou jednotkou „ t “ která vyjadřuje čas po který procházel elektrolytem proud. První zákon je vyjádřen vztahem (1.1).

$$m = K \cdot q = K \int_0^t i \cdot dt, \quad (1.1)$$

Kde K vyjadřuje konstantu úměrnosti, která je elektrochemický ekvivalent a je to množství látky, které se vyloučí proudem jednoho ampéru za jednu vteřinu. Písmeno m nám udává hmotnost vyloučené látky, i je elektrický proud a t je čas [7, 9].

1.3.2 Druhý Faradayův zákon

Druhý zákon nám udává množství různých látek vyloučených na elektrodách stejným množstvím proudu. Jsou přímo úměrné příslušným chemickým ekvivalentům.

Chemické ekvivalenty jsou množství látek, které se na sebe vážou při chemických reakcích. U prvků platí, že jejich chemické ekvivalenty se rovnají jejich atomové hmotnosti dělené mocenstvím. Vyjádříme-li chemický ekvivalent v gramech, mluvíme o gramekvivalentu. Například pro stříbro, které má atomovou hmotnost 107,88 je tedy chemicky ekvivalent roven 107,88, u dvojmocné mědi jejíž atomová hmotnost je 63,54

je chemický ekvivalent roven 31,77, pro trojmocný hliníky je chemický ekvivalent roven 8,99 apod. To znamená že stejným určitým množstvím proudu se tedy vyloučí 107,88 g Ag, 31,77 g Cu, a 8,99 g Al [9].

Jestliže k vyloučení 1,118 mg stříbra je potřeba elektrického množství 1 C, pak k vyloučení jednoho gramekvivalentu stříbra je $107,88 / 0,001118 \approx 96\,500$ C.

Podle druhého Faradayova zákona je tedy k vyloučení gramekvivalentu látky vždy třeba stejného náboje, který nazýváme Faradayův náboj F , a je roven přibližně 96 500 C. Druhý Faradayův zákon můžeme zapsat následující rovnicí

$$K = \frac{1}{F} \frac{A}{z}, \quad (1.2)$$

A je atomová hmotnost, z nám udává valenci dané látky, a $1/F$ je koeficient úměrnosti kde F je Faradayův náboj. Kombinací obou Faradayových zákonů můžeme psát rovnici ve tvaru

$$m = \frac{A}{z} \frac{q}{F}, \quad (1.3)$$

Bude-li $q=F$, bude $m = A/z$. Při tomhle nastavení bude potřeba pro vyloučení jednoho kilogramekvivalentu libovolné látky zapotřebí, aby elektrolytem protekl náboj číselně rovný F . Hodnota F byla stanovena experimentálně na

$$F = 96,497 \times 10^6 \text{ C/kilogramekvivalent}, \quad (1.4)$$

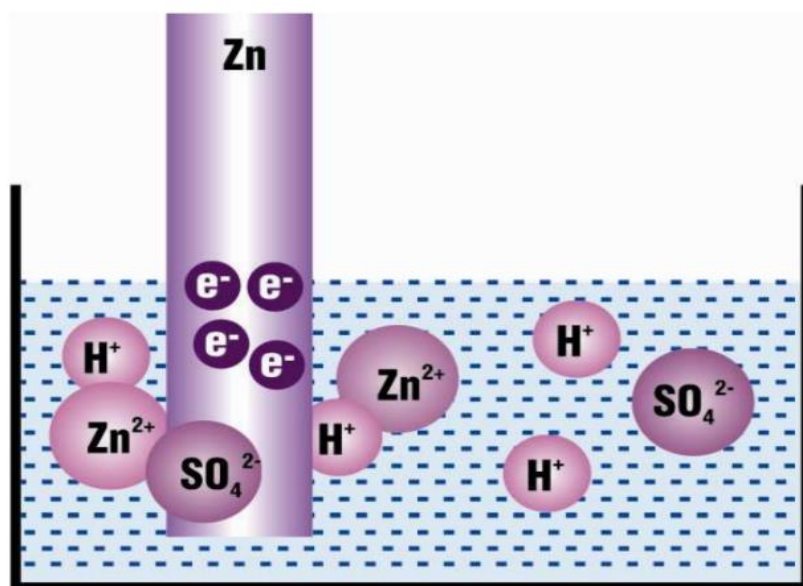
Nebo

$$F = 96,497 \text{ C/gramekvivalent}, \quad (1.5)$$

Faradayové zákony byly velmi důležité pro fyziku při objevení důkazů atomové podstaty elektrických jevů [7, 9, 10].

1.4 Princip

Při ponoření elektrody z kovového materiálu do elektrolytu začne docházet ke vzniku rozdílu kontaktního potenciálu (elektrodotový potenciál). Elektrolyt se začne nabíjet kladně a kov materiálu záporně. Je to zapříčiněno vlastností kovu se částečně rozpouštět – do elektrolytu přechází kladné ionty kovu. Ionty kovů, které se dostaly do elektrolytu se od kovu nevzdalují do velkých vzdáleností, jelikož jsou přitahovány zpátky záporným nábojem, který se objevuje na povrchu kovu. Z toho plyne, že se kolem povrchu objeví dvojvrstva tvořena ionty a elektrony, jak ukazuje následující obrázek 1.1 [7].

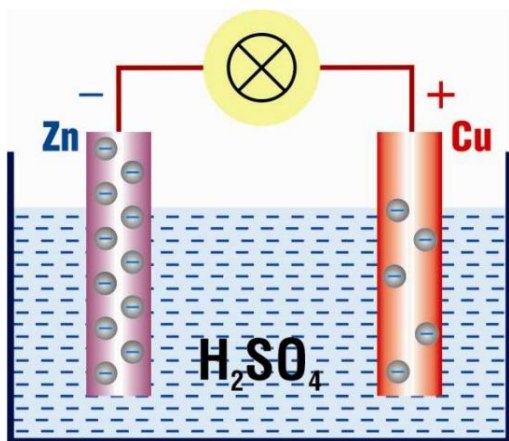


Obrázek 1.1 Rozpouštění kovu v elektrolytu [7]

Ionty migrují z kovu do elektrolytu tak dlouho, dokud vznikající rozdíl potenciálu mezi kladnými ionty a zápornými elektrony na povrchu kovu nedosáhne úrovně, kdy už neumožní přechod dalších iontů do elektrolytu. Velikost takto vzniklé potenciálové bariéry závisí na použitém kovu a také na použitém elektrolytu. Dalším parametrem ovlivňujícím velikost potenciálové bariéry je množství iontů kovu, který je stejný jako kov použitý pro elektrodu, a je již přítomný v elektrolytu ještě před ponořením samotné elektrody. Při dostatečné koncentraci iontů kovu nemusí dvojrstva vůbec vzniknout. Může nastat případ, že elektrolyt je přesycen ionty kovu a po ponoření kovu do elektrolytu dojde k vyloučení daného množství iontu na kov, který se potom nabíjí kladně a elektrolyt se nabije záporně. Připojíme-li na ponořené elektrody v elektrolytu napětí, dojde k pohybu iontů a vznikne elektrický proud. Kationty, jakožto kladně nabité ionty, budou migrovat směrem k záporné elektrodě a obráceně anionty (záporné ionty) se budou pohybovat ke kladné elektrodě. Jakmile se anionty a kationty dostanou k elektrodě předají jim své náboje, tzn. že anionty odevzdávají elektron a kationty získají elektron. Následně podle druhu použitých elektrod a elektrolytu dochází k chemickým reakcím. Produkty chemických reakcí mohou přecházet zpátky do roztoku nebo se usazují na elektrodách. Jevu, kdy dochází k chemické reakci na elektrodách při průchodu proudem elektrolytem, se říká elektrolýza [7].

Samotná elektroda v elektrolytu nedokáže produkovat žádný elektrický proud, jelikož v okolí elektrody se nachází rovnováha mezi náboji. Produkovat elektrický proud jsme schopni v systému, kde se použije dvou chemicky rozdílných materiálů pro elektrody. Příkladem takového systému může být měděná elektroda spolu se zinkovou umístěné v zředěné kyselině sírové. Tímto nám vznikne chemický zdroj elektrického proudu (Voltův článek). Voltův článek disponuje elektromotorickým napětím o hodnotě 1,1 V.

Ve své době byl zdokonalen (Voltův sloup) a sloužil jako elektrický zdroj pro vědecké experimenty. Voltův článek a Voltův sloup je znázorněn na obrázku 1.2 [7].



(a)



(b)

Obrázek 1.2 (a) Voltův článek, (b) Voltův sloup [7]

Elektrický zdroj založený na tomto principu můžeme získat i jinou dvojicí kovů. Baketova řada kovů (1.1 Tabulka) nám ukazuje jednotlivé kovy a jejich napětí vztahované k vodíkové elektrodě jejíž potenciál volíme roven nule [7].

Tabulka 1.1 Tabulka hodnot standardních redukčních potenciálů [8]

Li^+/Li^0	-3,045 V	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$	-0,250 V
K^+/K^0	-2,925 V	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	-0,140 V
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^0$	-2,906 V	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	-0,126 V
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^0$	-2,284 V	H^+/H^0	0 V
Na^+/Na^0	-2,713 V	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	0,339 V
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$	-2,363 V	Cu^+/Cu^0	0,520 V
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$	-1,662 V	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$	0,798 V
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	-0,736 V	Ag^+/Ag^0	0,799 V
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	-0,440 V	$\text{Br}^-/\text{Br}_2^0$	1,066 V
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	-0,408 V	$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2^0$	1,359 V
Tl^+/Tl^0	-0,335 V	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$	1,420 V
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$	-0,271 V	F^-/F_2^0	2,850 V

Podle parametrů, jako je použitý materiál elektrody a složení elektrolytu můžeme dělit elektrody na:

- **Elektrody prvního druhu** – dělí se na anionty a kationty.
- **Elektrody druhého druhu** – tvořeny kovem, který je pokryt jeho málo rozpustnou solí a je do roztoku ponořen.
- **Elektrody oxidačně-redukční** – elektrody z ušlechtilých kovů. Elektroda je ponořena do roztoku obsahující redukované i oxidované složky dané látky.
- **Iontově selektivní elektrody** – Skládají se z iontově selektivní membrány, vnitřního elektrolytu a vnitřní referenční elektrody nebo z iontově selektivní membrány a pevného kontaktu.

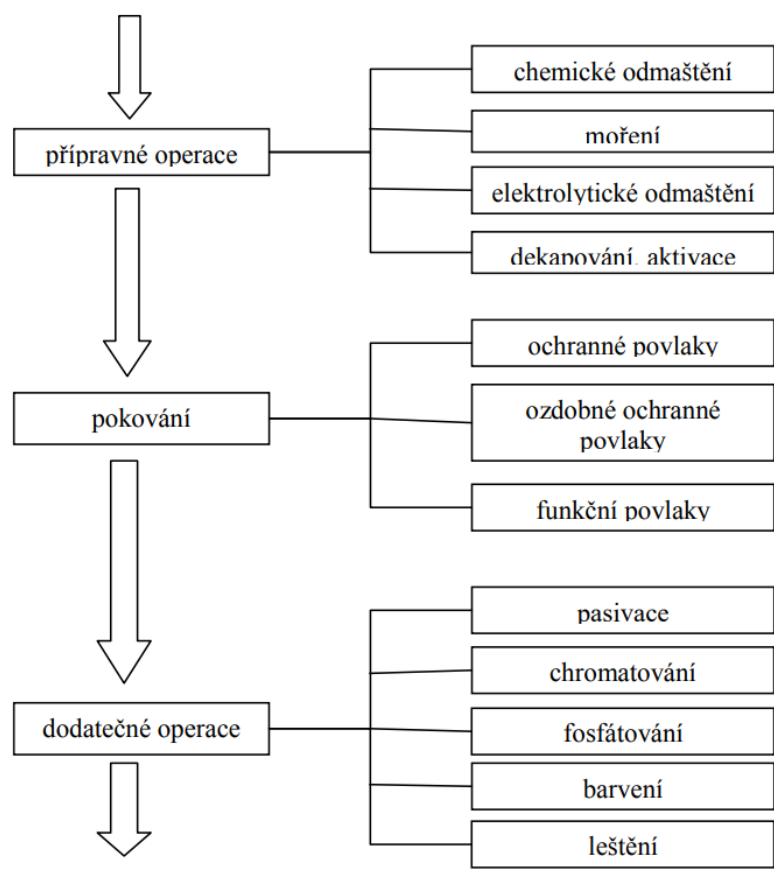
1.5 Galvanické pokovování

Galvanické pokovování je metoda, která slouží k vytváření kovových tenkých povlaků, které jsou většinou vylučovány z roztoků elektrolytu na povrchu kovu. Nejčastější využití této metody je pro ochrannou funkci povrchu, a u ní nejvíce záleží na vytvořené tloušťce a poréznosti. Dále nachází metoda hojně využití v dekoraci [11].

Celý proces probíhá za přítomnosti stejnosměrného proudu. Výslednou vrstvu může tvořit pouze jeden kov nebo kombinace několika vrstev různých kovů vytvořené v jednotlivých galvanických procesech. Tloušťka takto vytvořené vrstvy se pohybuje v rozmezí 10-35 μm . Nevýhoda takové vrstvy spočívá v nerovnoměrné tloušťce (větší vrstva na hranách) [12].

1.5.1 Postup při galvanickém pokovování

Katoda nám slouží jako kov, na který budeme tenkou vrstvu nanášet, a musí být před ponořením do lázně důkladně očištěna. Jako anodu zapojíme kov, který má za úkol vytvořit tenkou vrstvu. Nejčastěji se využívají materiály měď, nikl a chrom, které mají vynikající odolnost proti atmosférickým podmínkám, jako je například vlhkost a tím vznikající koroze. Cílem je vytvoření kvalitního povrchu, který bude splňovat požadované vlastnosti jako správnou korozní odolnost, vzhled a lesk. Jednotlivé kroky postupu galvanického pokovování jsou shrnuty ve schématu 1.3 [11]. Celý proces lze rozdělit do 3 základních kroků: přípravné operace, kdy dochází k úpravě povrchu před samotným pokovováním. V další fázi je povrch pokryt vrstvou kovu během samotného pokovování, po kterém mohou následovat dodatečné operace, zlepšující výslednou kvalitu povrchu



Obrázek 1.3 Rozpouštění kovu v elektrolytu [7]

2. LI-ION AKUMULÁTORY

Li-ion akumulátory patří mezi nejpoužívanější akumulátory dnešní doby. Vysoké postavení na trhu získaly díky své vysoké energetické hustotě. Li-ion akumulátory jsou schopné dosahovat výkonu až několika řádu MW (pro mobilní elektronické a automobilové využití). Akumulátory disponují dlouhou životností a nízkým samovybíjením, které se pohybuje okolo 5 % za měsíc. Tyto pozitivní vlastnosti akumulátoru jsou příčinou vytlačování konkurenčních nikel-kadmiových, a také olovených akumulátorů. Lithium je v článku přítomné ve formě iontů, což eliminuje problémy související s alkalickými kovy, jako je například tvorba kovových dendritů během nabíjecího cyklu [1].

Li-ion akumulátory se vyrábí v nejrůznějším provedení, které se liší tvarem a velikostí. Pro mechanickou ochranu akumulátoru slouží pouzdro, na kterém je kladný a záporný kontakt. Vnitřek akumulátoru tvoří kladná elektroda, záporná elektroda, elektrolyt a separátor [2].

Výhody Li-ion akumulátoru:

- teplotní rozsah (-40 °C až 60 °C),
- bezúdržbové články,
- skladovatelnost,
- dlouhá životnost (500 až 2000 cyklů popřípadě 5 let),
- míra samovybíjení kolem 5 %/měsíc,
- nulový paměťový efekt,
- vysoká hodnota energetické účinnosti,
- vysoké nominální napětí,
- vysoký výkon,
- vysoká specifická energie (až do 200 Wh/kg).

Nevýhody Li-ion akumulátoru:

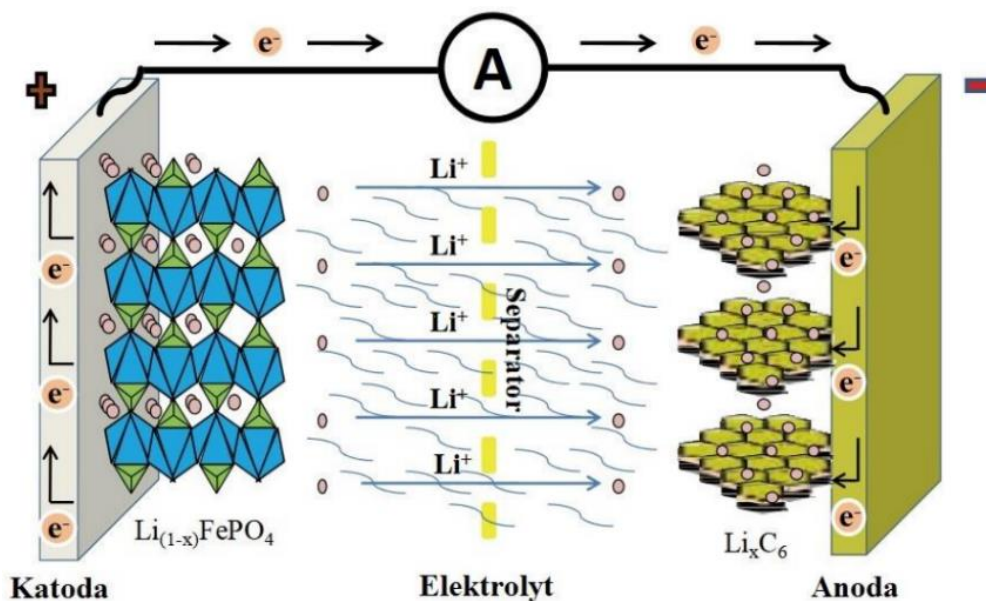
- vysoká pořizovací cena,
- degradace elektrodových materiálů při vyšších a nižších teplotách (nad 60 °C a pod 40 °C),
- zapotřebí ochranné obvody – ochrana proti úplnému vybití baterie, a tím způsobené degradaci elektrodových materiálů,
- ztráta kapacity při přebíjení a u vysokých rychlostí nabíjení,
- ztráta kapacity úplným vybitím [5].

2.1 Princip

Při nabíjecím cyklu dochází v Li-ion akumulátorech k extrahování iontu lithia z katody pomocí elektrického pole a následně tyto ionty prochází elektrolytem přes separátor k anodě. Anody jsou tvořeny ve většině případů z tzv. interkalačních sloučenin nebo

konverzních materiálů (Interkalační sloučeniny, jsou také, které mohou do své krystalové mřížky přijmout cizí atom nebo molekulu.) Zatímco konverzní materiály při absorbování iontu mění svou látkovou strukturu. Na základě těchto vlastností se ionty mohou dostávat do struktury anody. Při vybíjecím cyklu je proces obrácený. Elektrony přechází vnějším obvodem z anody do katody a plní práci na základě konkrétního obvodu. Ionty lithia se přemísťují zpátky z anody ke katodě [2].

Princip funkce akumulátoru popsany v přechozím odstavci je znázorněn na obr. 2.1.



Obrázek 2.1 Princip nabíjecího cyklu Li-ion akumulátoru [2]

2.2 Interkalační reakce

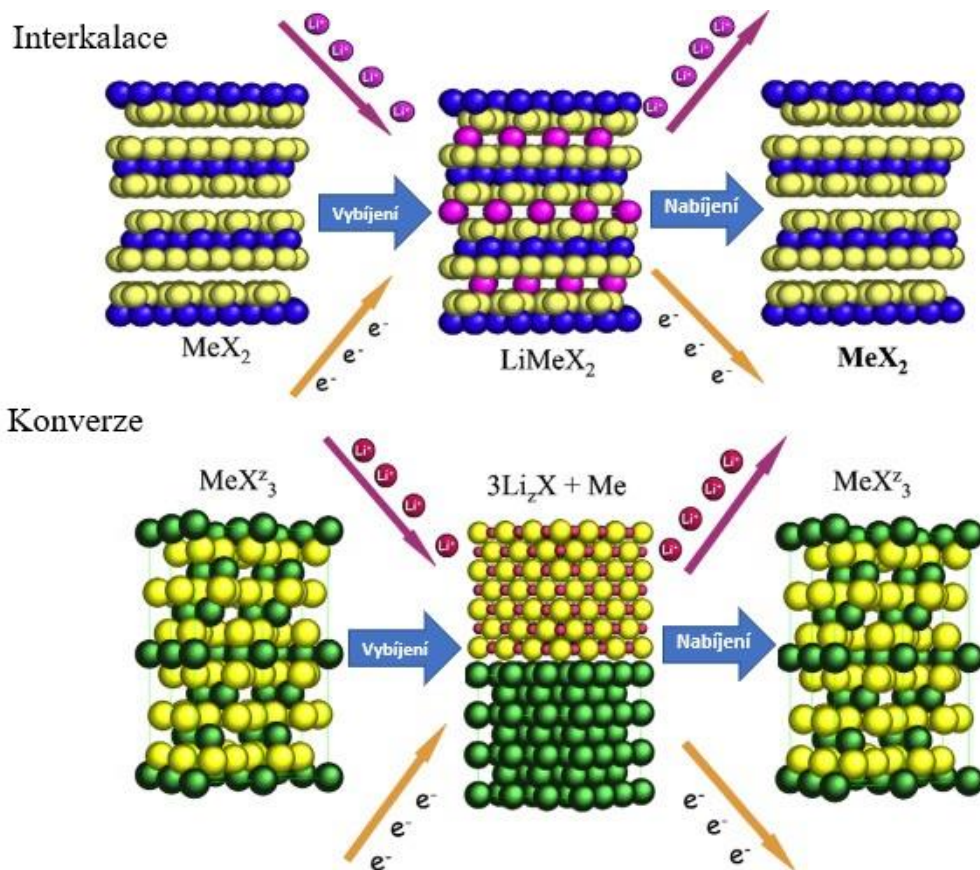
V Li-ion akumulátorech fungují aktivní materiály na principu extrakce a implementace iontů lithia. V podstatě jde o umístování iontu do hostitelské mřížky a tomuto procesu se říká interkalační proces. Celý proces je ideálně z chemického pohledu reverzibilní. Nemění mikroskopickou a ani makroskopickou stavbu během nabíjení a vybíjení. Veškeré chemické reakce (oxidace a redukce) se tak odehrávají pouze na elektrodách, a tím se zlepšuje celková životnost baterie. Elektrolyt nám zde funguje jen jako nosné medium pro ionty a v podstatě se v akumulátoru fungujícím na interkalačním procesu nemění vlastnosti elektrolytu ani během nabíjení a ani během jeho vybíjení [5].

Největší podíl akumulátoru na trhu mají právě akumulátory, které jsou založeny na interkalačním procesu. Tento proces téměř neovlivňuje krystalografickou strukturu materiálu a z toho plyne, že používání interkalačních materiálů během používání mění svůj objem jen minimálně. Kapacita těchto baterií je také omezená právě využíváním

interkalačních materiálů, jelikož tyto materiály disponují malým množstvím lithia, které dokážou začlenit do své struktury [13].

2.3 Konverzní reakce

Oproti tomu materiály využívající konverzní proces mění svou krystalografickou strukturu a tím vzniká jiný typ látky, a také mění rozměry krystalové buňky. Největší výhodou použití těchto materiálu je jejich větší kapacita, která přesahuje několika násobek kapacity interkalačních materiálů. Z pohledu kapacity a bezpečnosti mají lepší vlastnosti jak interkalační materiály, ale jejich velkému využívání v průmyslu a v přenosné elektronice brání právě velká změna objemu, která vzniká při používání. To může mít za následek rozpad elektrody díky velkému pnutí, které vzniká právě změnou objemu. Na následujícím obrázku 2.2 můžeme vidět rozdíl mezi funkcí interkalačních materiálů a funkcí konverzních materiálů [13, 14, 16].



Obrázek 2.2 Náhled na rozdíl principu konverzních a interkalačních materiálů [15]

Problém s velkou změnou objemu u konverzních materiálů můžeme částečně omezit použitím polymerního aditiva. Omezení změny objemu tímto způsobem má za následek snížení výsledné kapacity [16].

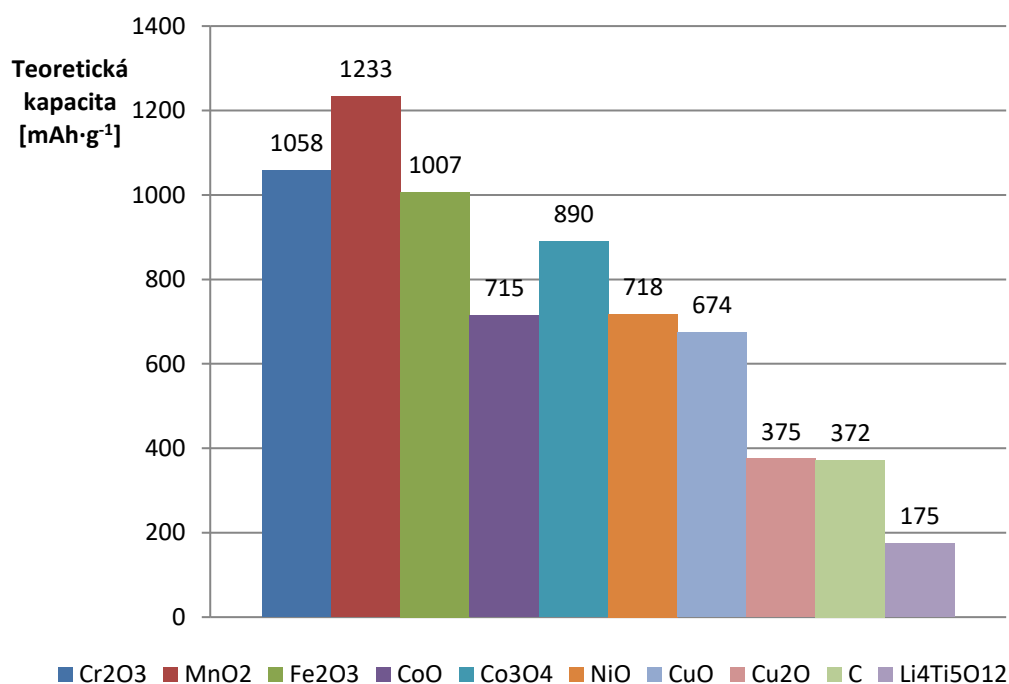
Konverzní reakce je obecně popisována rovnicí (2.1).



kde X je aniont, n je oxidační stav X a M je přechodový kov [16].

Používání přechodových kovů reagujících s lithiem má velký potenciál stát se do budoucna konkurencí pro aktuální průmyslově vyráběné akumulátory fungující na interkalačním principu [16].

Přechodové oxidy kovů využívající konverzní reakci disponují velkou teoretickou kapacitou, jak ukazuje obrázek č. 2.3



Obrázek 2.3 Náhled na teoretické kapacity přechodových oxidů kovů v porovnání i s aktuálně používanými materiály. Převzato z [16]

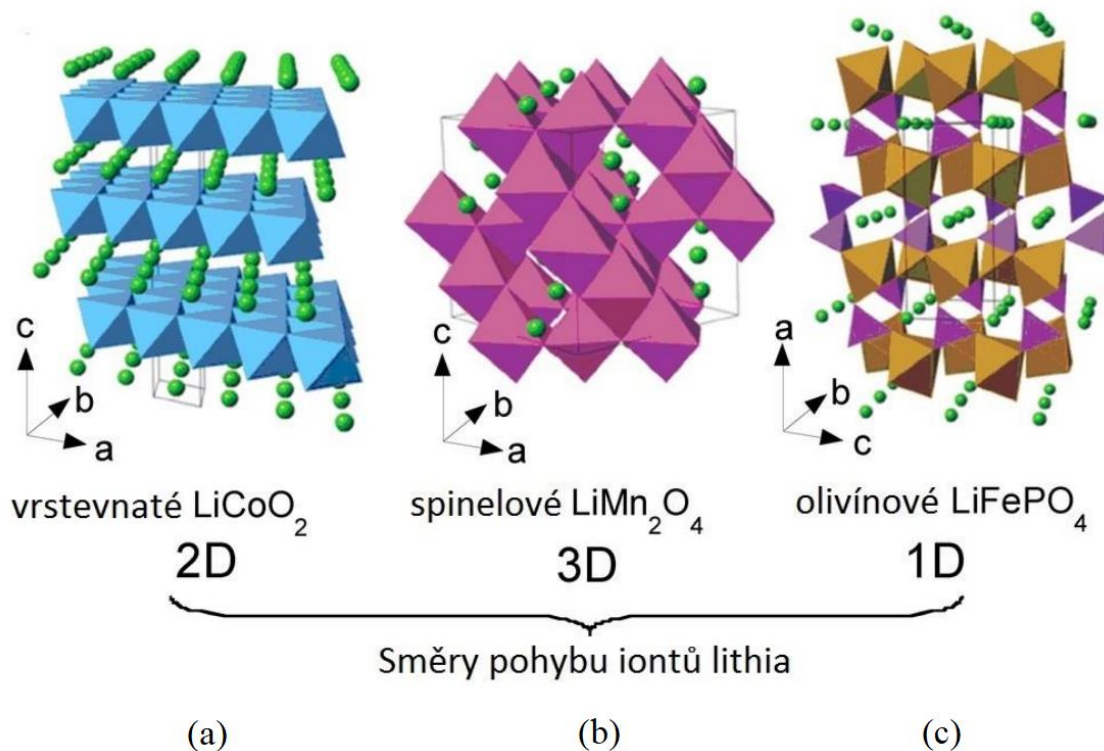
2.4 Elektrody pro Li-ion akumulátory

2.4.1 Katoda

Katoda, jakožto kladná elektroda je jednou z nejdůležitějších součástí li-ion akumulátorů a má největší dopad na celkovou cenu akumulátoru. Volba materiálu pro výrobu katody má největší dopad jak na pozitivní, tak i na negativní vlastnosti. Hlavní materiálová vlastnost, na kterou se zaměřuje současný výzkum, je krystalová struktura materiálu a pohyblivost iontu v tomto materiálu. Rozlišujeme tři základní používané struktury materiálu:

1. **Vrstevnatá** – struktura povoluje pohyb iontu ve dvou směrech. Typickým materiálem je LiCoO_2 . (obrázek 2.4. a)
2. **Spinelová** – struktura povoluje pohyb iontu ve třech směrech. Typickým materiálem je LiMn_2O_4 . (obrázek 2.4. b)
3. **Olivínová** – struktura povoluje pohyb iontu pouze v jednom směru. Typickým materiálem je LiFePO_4 [3]. (obrázek 2.4. c)

Jednotlivé struktury jsou znázorněny na obrázku 2.4. Výhodou vrstevnaté struktury je nejvyšší teoretická měrná kapacita. Naopak nejmenší měrnou kapacitu má struktura spinelová, ale ta naopak disponuje nejvyšším jmenovitým napětím až 4,7 V [3].



Obrázek 2.4 (a) vrstevnatá krystalická struktura, (b) spinelová krystalická struktura, (c) olivínová krystalická struktura [3]

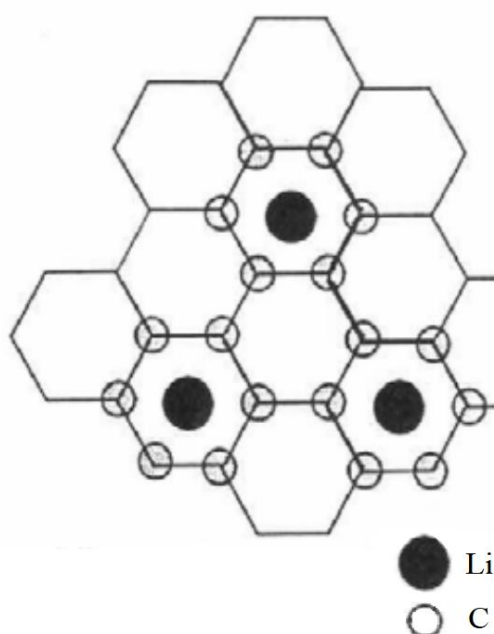
Nejčastěji používaným materiálem pro katodu je již zmíněný LiCoO_2 . Díky vysoké hustotě energie se tento materiál hodí při použití pro přenosné zařízení, jako jsou mobilní telefony, notebooky, atd... Nevýhodou tohoto materiálu je krátká životnost a pořizovací cena kobaltu. Cena tohoto materiálu je také příčinou toho, že výrobci přechází na katody tvořené z více oxidů kovů. Dalším používaným materiálem je oxid manganu LiMn_2O_4 , jehož přednosti jsou především v nízkém vnitřním odporu, což umožňuje velice krátké nabíjecí časy a dlouhou životnost Li-ion akumulátoru. Katody tvořené tímto materiálem se využívají pouze ve výjimečných situacích. Větší využití mají až při spojení s dalšími oxidy kovů jako je například LiNiMnCoO_2 . Tato kombinace je jedním z nejvíce perspektivních systémů. Každá složka této směsi má dopad na jiné vlastnosti a vhodnou kombinací použitého množství daného prvku můžeme dosáhnout specifických vlastností,

a díky tomu najít kombinaci vlastností vyhovující konkrétnímu použití akumulátoru. Nejrozšířenější využití tohoto typu katody je v oblasti elektrických vozidel a elektrického nářadí [4].

2.4.2 Anoda

Představuje zápornou elektrodu Li-ion akumulátoru. Na začátku se jako materiál pro anodu využívalo kovového lithia, od kterého se muselo z bezpečnostních důvodů upustit. Při jeho používání docházelo k růstu dendritů, které dokázali prorůst separátorem a zkratovat článěk. Další rizika neslo samotné kovové lithium, které je vysoce reaktivní. Z těchto důvodů se začalo kovové lithium nahrazovat uhlíkem, který splňuje vlastnost pro interkalaci lithia do své struktury, také disponuje dlouhou životností a strukturní neměnností podobně jako kovové lithium. Uhlíkové materiály můžeme dělit do dvou skupin podle vnitřního uspořádání. První skupinu tvoří uhlík se čtyřmi vazbami v tetraedrickém uspořádání (diamant). Druhá skupina je tvořena uhlíkem, který má tři vazby svírající 120° , do této skupiny spadá grafit, amorfni uhlík, uhlíkové nanotrubičky a další. Právě tato druhá skupina může být využita jako záporná elektroda v Li-ion akumulátorech. Vývoj materiálů pro uhlíkové anody prošel mnoha modifikacemi pro zlepšení a zvětšení plochy anod, a tím i zvýšením kapacity [2, 5].

Jak již bylo zmíněno, při interkalačním procesu v Li-ion akumulátorech dochází k implementaci iontu lithia nejčastěji do grafitové struktury. Lithné ionty se dostanou do středu šestiúhelníkových sad, jak ukazuje následující obrázek 2.5 [5].



Obrázek 2.5 Interkalace Li iontů do struktury grafitu [5]

2.5 Separátor

Separátory jsou důležitou součástí lithium iontových baterií využívající kapalným elektrolyt. Nejdůležitější požadavek na separátory je jejich iontová propustnost a zároveň musí být elektricky nevodivé, jelikož se separátor vkládá mezi elektrody akumulátoru, a tak zároveň chrání elektrody před zkratem. Separátory se neúčastní žádné chemické reakce v akumulátoru, a proto by měly být chemicky odolné, aby při kontaktu s elektrolytem nevnikaly žádné vedlejší produkty, které by mohli mít negativní vliv na vlastnosti a funkci akumulátoru. Mezi další požadavky pro separátory jsou jejich mechanická odolnost, pevnost, propustnost a poréznost, aby dokázaly dobře absorbovat elektrolyt a zároveň bránily vznikajícím dendritům prorůst přes separátor a tím zkratovat akumulátor.

Jde o porézní vrstvu, která je tvořena polymerní membránou nejčastěji z polyethylenu, polypropylenu nebo z PVC (polyvinylchlorid) také se používá i textilní rohož.

2.6 Elektrolyt pro akumulátory

Elektrolyt je hlavní prvek pro elektrochemické zařízení. Většina elektrolytu je postavena na rozpuštěných solích v jednom nebo ve více organických rozpouštědlech. Elektrolyty se přizpůsobují konkrétní aplikaci, jelikož každá potřebuje jiné vlastnosti. Někdy jsou požadovány kvalitní dielektrické vlastnosti, jindy zase nízká viskozita [14].

Používané elektrolyty v Li-ion akumulátorech můžeme rozdělit do kategorií podle použitého skupenství, a to na gelové polymerní, kapalně a pevné (keramické). Gelové elektrolyty jsou z hlediska jejich bezpečnosti (neobsahují těkavá rozpouštědla, nehrozí vylití článku při poškození) a vysoké iontové vodivosti hojně využívané v praxi. Také samotná práce s gelovým elektrolytem je mnohem jednodušší. Velkou výhodou kapalných elektrolytů je jejich 100% kontakt s elektrodou. Bez ohledu na druh použitého elektrolytu musí každý z nich splňovat podmínku vysoké iontové vodivosti, aby mohl akumulátor vůbec fungovat [5].

2.7 Degradční mechanismy

Li-ion akumulátory během své životnosti ztrácí svou kapacitu a obecně své vlastnosti, což je způsobeno řadou degradačních mechanismů. Těchto mechanismů je celá řada a každá část baterie ať už anoda, katoda, elektrolyt nebo separátor jsou nějakým způsobem degradovány. Elektrolyt se dokáže rozkládat, separátor se rozpouští a koroduje. Na anodě a katodě probíhá také hned několik degradačních mechanismů a v následující části budou některé z nich okrajově probrány [2].

2.7.1 Vznik pasivační vrstvy

Tato vrstva vzniká během prvního nabíjecího cyklu, kdy se na anodě díky jejímu kontaktu s elektrolytem vytváří mezifázová pevná vrstva. Tato vrstva dokáže chránit grafit před vnikáním molekul elektrolytu a zároveň je vrstva vodivá pro lithiové ionty. Nežádoucím účinkem této vrstvy je snížení kapacity akumulátoru, jelikož při vzniku této vrstvy dochází k absorpci iontu lithia. Vrstva je stabilní a po jejím vytvoření během prvního nabíjecího cyklu už svou tloušťku během dalšího cyklování nijak nemění [2].

2.7.2 Impedance anody

Impedance anody je také způsobená pasivační vrstvou popsanou výše. Jde o to, že tato vrstva vytvoří odpor pro Li-ionty, což zvedá přenosový odpor a impedanci celé anody [2].

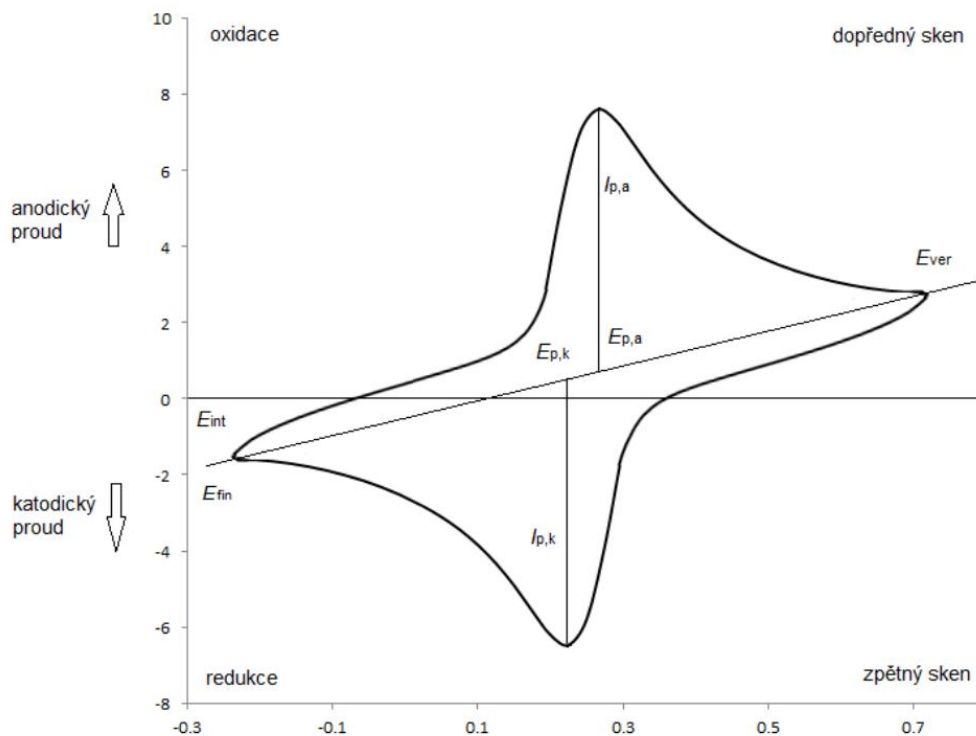
2.7.3 Ztráta cyklovatelnosti lithiových iontů

O část lithiových iontů přicházíme při vytváření pasivační vrstvy. Tyto ionty již dále nepřispívají k účinnosti a celkové kapacitě článku. Dalším způsobem, jak o lithiové ionty přicházíme je při delším používání akumulátoru, kdy začnou lithiové ionty reagovat se složkami elektrolytu, které vznikají při rozkládání samotného použitého elektrolytu [2].

3. POUŽITÉ METODY

3.1 Cyklická voltametrie (CV)

Jedná se o elektrochemickou měřicí metodu, která je v elektrochemii nejvíce využívána pro oxidační a redukční procesy, a také pro stanovení difuzního koeficientu. V potenciálovém okně se sleduje průběh potenciálu na pracovní (zkoumané) elektrodě od jedné mezní hodnoty do druhé mezní hodnoty a zpět v průběhu času. Sledovaný potenciál je přiložen mezi pracovní elektrodou a referenční elektrodou. Nejdůležitějšími hodnotami pro měření je počet uskutečněných cyklů a rychlost změny potenciálu. Vyhodnocuje se také závislost protékajícího proudu na napětí. Výsledkem této závislosti je polarizační křivka (Obrázek 3.1). Kde jednotlivé píky odpovídají každé proběhlé elektrochemické reakci, a každý pík má své specifické údaje [21].



Obrázek 3.1 Vzorový záznam cyklické voltametrie [20]

Křivka na obrázku 4.1 je jedním z nejjednodušších případů vratné redoxní reakce během jednoho cyklu. Začátek měření probíhá do záporných hodnot potenciálů. Oxidovaná forma obsažená v roztoku se začíná redukovat. Katodový proud roste až do hodnoty, kdy dojde k vyčerpání reaktantů z difúzní vrstvy, a tím dosahuje katodový proud maxima, vrchol píku. Následně se začíná protékající proud snižovat. Po proměření hodnot v oblasti redukce začíná měření v opačném směru. Během zpětného měření molekuly

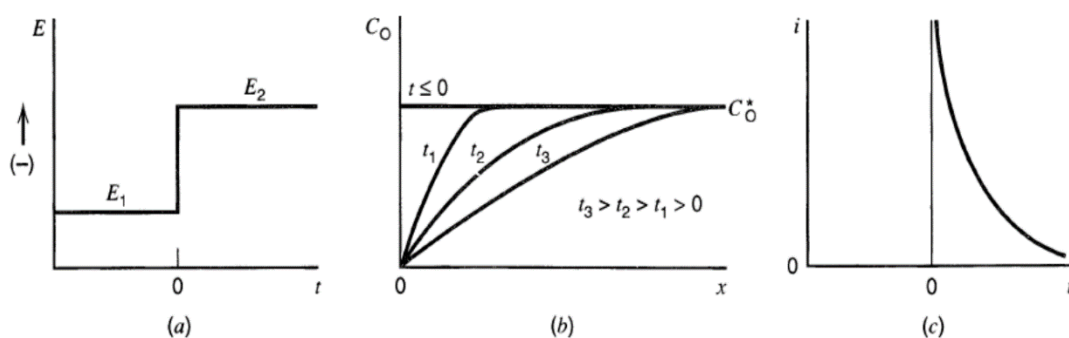
znovu oxidují a dochází ke vzniku anodového píku. Tyto píky jsou charakteristické pro měření cyklické voltametrie [23].

3.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)

GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) je metoda používána primárně k analýze výkonu aktivních hmot v reálných podmínkách. Metoda simuluje reálné podmínky pro nabíjení a vybíjení akumulátoru. Mezi pracovní (testovací) elektrodou a protilehlou elektrodou prochází konstantní proud a sledujeme napětí jako funkci času v úseku mezi minimální a maximální hodnotou. Proud se nastavuje jako podíl nebo násobek (C , $2C$, $5C$, ...) kapacity elektrody. Data získané během nabíjecích a vybíjecích cyklů vyjadřují vlastnosti a charakteristiky testovaného systému, jako je kapacita elektrody, změna potenciálu, střední napětí článku, termodynamická reverzibilita, odhad ohmického poklesu a cyklovatelnost [22].

3.3 Chronoamperometrie (CA)

Při metodě chronoamperometrie je na pracovní elektrodě nastavován konstantní nebo schodový potenciál, jak je znázorněno na následující obrázku 3.2. Průběh proudu je měřen do chvíle, kdy se v systému ustanoví dynamická rovnováha. To znamená, že měření proudu probíhá od chvíle, kdy se ještě neuskutečnily žádné faradické reakce, až do doby, kdy je nulová povrchová koncentrace elektroaktivních částic. Odezva proudu v závislosti na čase nám udává gradient koncentrace nosičů v oblasti pracovní elektrody [23].



Obrázek 3.2 (a) Potenciál v krokovém experimentu. (b) Profil křivky koncentrace v různých časech experimentu. (c) Velikost proudu v závislosti na čase. Převzato z [24]

Chronoamperometrie je nejčastěji využívána pro měření hodnoty difuzního koeficientu elektroaktivních molekul či stanovení plochy pracovní elektrody. Dále se metodou studují procesy probíhající na elektrodách [23, 24].

3.4 Chronopotenciometrie (CP)

Jedná se o galvanostatickou metodu, ve které je proud na pracovní elektrodě udržován po danou dobu na konstantní úrovni. Potenciál a proud pracovní elektrody se zaznamenává jako funkce času. Nejčastěji je tato metoda využívána ke studiu mechanismu chemických reakcí, kinetiky nebo také ke studiu baterii a elektrolytického nanášení.

3.5 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie SEM (Scanning Electron Microscope) je jedna z několika možností, jak analyzovat povrch vzorku. Metoda je založena na elektronovém svazku, který se pohybuje řádek po řádku po povrchu vzorku (rastruje). Pohyb svazku v mikroskopu je realizován pomocí vychylovacích elektromagnetických čoček. Informace o vzorku nám poskytují signály z detektorů, které zachytili signály, vzniklé po dopadu elektronového svazku na povrch materiálu. Detekujeme zpětně odražené elektrony, sekundární elektrony, Augerovy elektrony, viditelné záření, a také charakteristické rentgenové záření a spojité rentgenové záření.

Signály zachycené detektory jsou zpracovány, a následně nám přinášejí informace jak o topografii zkoumaného povrchu, tak o krystalografické struktuře, a také o elementárním složení vzorku.

4. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část diplomové práce se zabývala optimalizací depozičního procesu pro přípravu elektrod a jejich možnosti využití v lithium iontových bateriích. Elektrody byly tvořené z přechodových oxidů kovů olova a kobaltu. Jedná se o skupinu materiálů, které reagují prostřednictvím konverzní reakce. Vzniklé elektrody byly analyzovány z pohledu topologie a prvkového složení. U vybraných vzorků se provedlo měření kapacity deponované vrstvy.

4.1 Použité materiály

4.1.1 Měď

Jedná se o ušlechtilý lesklý kov s načervenalou barvou, který oxidací tmavne do hnědé barvy. Měď krystalizuje v kubické plošně centrované soustavě. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Měď je hned po stříbře druhým nejlepším kovem pro vedení elektrického proudu za normálních teplot. Samotná měď je zároveň i dobrým vodičem tepla. Vyznačuje se také skvělou schopností tvořit slitiny s ostatními kovy. Díky dobré zpracovatelnosti, tj. je dobře tažná a kujná, se z mědi často vyrábí vodiče elektrického proudu [25, 26].

Tabulka 4.1 Fyzikální vlastnosti mědi. Převzato z [26]

	${}_{29}\text{Cu}$
Elektronová konfigurace	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$
Kovový poloměr [pm]	128
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	1083
Teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	2595
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	8,92

4.1.2 Olovo

Olovo je nízkotavitelný toxický kov. Jde o jeden z nejtěžších kovů se stabilním izotopem, který se stává při teplotě 7,19 K supravodičem. Olovo krystalizuje v kubickém nejtěsnějším uspořádání ($q = 0,74$) ve strukturním typu mědi. Olovo je odolné vůči atmosférickým podmínkám, a také slouží jako skvělé stínění proti rentgenovému záření. Více jak polovina produkce olova slouží na výrobu olověných akumulátorů [25, 26].

Tabulka 4.2 Fyzikální vlastnosti olova. Převzato z [26]

	$_{82}\text{Pb}$
Elektronová konfigurace	$[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Kovový poloměr [pm]	175
Teplota tání [°C]	327
Teplota varu [°C]	1752
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	11,34

4.1.3 Kobalt

Kobalt se řadí mezi feromagnetický prvek, která je stříbřitě lesklý s modrým nádechem. Kobalt předbíhá i ocel ve své tvrdosti a pevnosti. Tvoří dvě alotropické modifikace s nejtěsnějším uspořádáním, jde o α -Co a β -Co. Modifikace β je stabilní pouze za vyšších teplot, přidáním několika procent železa lze modifikaci β stabilizovat tzn. že se tato forma s určitým množstvím železa může vyskytovat i za obvyčné teploty [25, 26].

Tabulka 4.3 Fyzikální vlastnosti kobaltu. Převzato z [26]

	$_{27}\text{Co}$
Elektronová konfigurace	$[\text{Ar}] 3d^74s^2$
Kovový poloměr [pm]	125
Teplota tání [°C]	1495
Teplota varu [°C]	3100
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	8,89

4.1.4 Lithium

Lithium se vyrábí tavnou elektrolýzou autentické směsi LiCl s některými dalšími halogenidy. Jde o měkký, nízkotající alkalický kov stříbrobílé barvy. Lithium disponuje nejmenší hustotou $0,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ze všech pevných látek. Stejně jaké ostatní alkalické kovy zbarvuje charakteristický plamen do karmínové barvy v důsledku přímé excitace vnějšího elektronu. Z alkalických kovů je lithium jediné stálé na vzduchu. Všechny alkalické kovy reagují s vodou za vzniku hydroxidu a vodíku [26].

Tabulka 4.4 Fyzikální vlastnosti lithia. Převzato z [26]

	$_{2}\text{Li}$
Elektronová konfigurace	$[\text{He}] 2s^1$
Kovový poloměr [pm]	157
Teplota tání [°C]	181
Teplota varu [°C]	1342
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,53

4.2 Použité přístroje

4.2.1 Glove Box Jacomex

Box je vzduchotěsný a slouží pro práci v interní atmosféře. Jako inertní plyn byl použit argon. V boxu je udržován mírný přetlak, který napomáhá zabránit vniknutí vody a kyslíku do boxu během vkládání přípravku a nástrojů dovnitř boxu. K těmto účelům je box vybaven přetlakovou komorou, která je opatřena svou vlastní vývěvou. Box je vybaven dvěma pryžovými rukavicemi určenými pro bezpečnou práci uvnitř boxu.

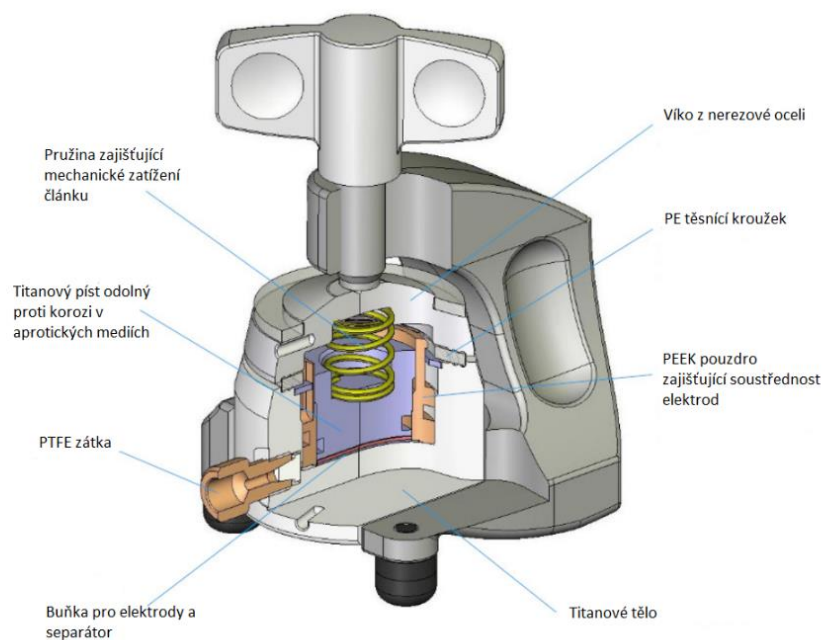


Obrázek 4.1 Rukavicový box od firmy JACOMEX

4.2.2 Měřící cela ECC-Std

Elektrochemická měřící cela ECC-Std (obrázek 4.2) se věnuje charakterizaci aprotických bateriových a kondenzátorových systémů ve dvouelektrodové konfiguraci. Nejtypičtější aplikací je charakterizace lithium-iontové bateriové elektrody (anody nebo katody) proti lithiové kovové protielektrodě.

Části elektrochemické cely, které přicházejí do styku s elektrolytem, jsou vyrobeny z nerezové oceli a z materiálu PEEK, a tak vydrží všechny běžné aprotické organické elektrolyty používané v lithium-iontové baterii a technologii superkondenzátoru [27].



Obrázek 4.2 Řez měřící celou. Převzato a upraveno z [27]

4.2.3 Stanice VMP3

Jde o výkonný vícekanálový potenciostat od firmy Biologic. Potenciostat je určen k měření elektrochemických procesů, korozi, baterií a senzorů. Stanice byla zkonstruována pro připojení až 16 na sobě nezávislých kanálů. Řídit stanici lze dvěma způsoby, a to buď přes USB sběrnici, nebo pomocí ethernetového připojení. Pro každý kanál jsou dostupné dva analogové vstupy a jeden analogový výstup pro připojení a práci s externími nástroji. Firma Biologic dodává přístroj spolu se softwarovou aplikací EC-LAB.

4.3 Měření

4.3.1 Sestavení elektrochemické cely

Měření probíhalo v elektrochemické cele popsané v podkapitole 4.2.3. Jednotlivé části elektrochemické cely byly před samotným měřením důkladně umyty pomocí saponátu, opláchnuté demineralizovanou vodou a na závěr ponořené v isopropyl alkoholu. Pro lepší těsnění byl izolační kroužek ještě omotán folii z parafilmu.

Připravená cely a potřebné pracovní nástroje byly uloženy v přetlakové komoře rukavicového boxu. Přetlaková komora byla třikrát odčerpaná a napuštěna inertním plynem kvůli zabezpečení proti proniknutí kyslíku a vody do vnitřního prostoru boxu.

V rukavicovém boxu bylo pomocí skalpelu očištěno použité lithium od povlaku a nečistot a za pomoci kruhového výsečnicku o průměru 16 mm byla vyseknutá lithiová

elektroda, která byla použita jako protielektroda ke zkoumaným elektrodám. Na dno elektrochemické cely byla umístěna elektroda z lithia a na ní byl vložen separátor, který byl tvořen skelnými mikrovlákný. Separátor se rovnoměrně napustil 130 μ l elektrolytu za pomoci mikropipety. Byl použit EC/DMC elektrolyt v poměru 1:1, ve kterém byl rozpuštěn LiPF_6 o koncentraci 1 M. Připravená elektroda se zkoumaným materiálem položila dolů na separátor. Elektrody se zatížily titanovým pístem, který udržoval konstantní zatížení díky pružině umístěné mezi pístem a víkem elektrochemické cely. Složená cela se sevřela do mechanického držáku.

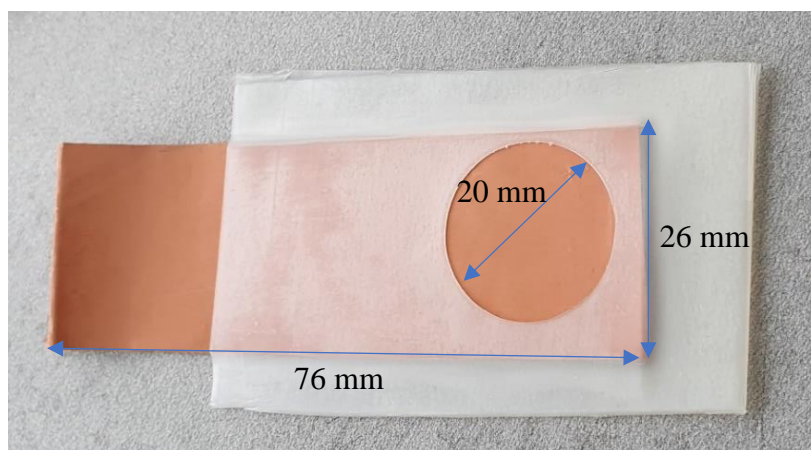
4.3.2 Nastavení měřícího zařízení

Připravené elektrochemické cely se připojily k potenciostatu. Na testované elektrody byla jako první použita metoda OCV (Open Circuit Voltage). Jde o měření napětí naprázdno, kdy článkem neprochází žádný proud a měří se potenciál do doby, než dojde ke stabilizaci chemických dějů na článku uvnitř elektrochemické cely. Touto metodou jsme nechali články stabilizovat po dobu 10 hodin.

Po oběhnutí 10hodinové stabilizace chemických dějů se na elektrody použila metoda GCPL (galvanostatické cyklování), při které se formuje SEI (Solid Electrolyte Interface) vrstva. Nastavení této metody bylo individuální ke každé elektrodě. Nastavené nabíjecí a vybíjecí proudy byly stanoveny z hmotnosti nadeponované vrstvy a jednotlivých elektrod po odečtení hmotnosti měděné části elektrody.

4.4 Příprava elektrod pro depozici

Elektrody byly tvořeny měděnou folií, která sloužila jako substrát pro depozici požadovaného materiálu. Měděná folie byla umístěna na preparačním sklíčku a sklíčko s folií bylo umístěno mezi dvě vrstvy parafilmu. V parafilmu, který přiléhal k měděné folii, byl výsečником o průměru 20 mm vyseknut otvor a tím se odkryla část měděné folie. Odkrytý povrch měděné folie sloužil na nanesení tenké vrstvy pomocí elektrolýzy. Tato sendvičová struktura (parafilm – preparační sklíčko – měděná folie – parafilm) byla umístěna na vyhřátou desku o teplotě 45 °C po dobu 5 minut, aby se parafilm zatavil a při depozici se zamezilo vniknutí roztoku pod parafilm. Tím se došlo k zajištění, že se při depozici bude vrstva tvořit jen na odhalené části měděné folie. Následující obrázek 4.3 ukazuje připravenou elektrodu na depozici.



Obrázek 4.3 Elektroda připravena na depozici.

4.5 Depozice olova

4.5.1 Příprava roztoku pro depozici olova

Depozice olova probíhala ze 100ml roztoku „0,2M $Pb(NO_3)_2$ + 0,3M HNO_3 “, který byl namíchán ze dvou chemikálií. Jedná se o dusičnan olovnatý (dobře rozpustnou látku ve vodě) se vzorcem $Pb(NO_3)_2$ o koncentraci 0,2M a kyselinu dusičnou se vzorcem HNO_3 o koncentraci 0,3M.

Tabulka 4.5 udává hodnoty molární hmotnosti použitých prvku potřebné pro výpočet celkové molární hmotnosti použité látky.

Tabulka 4.5 Tabulka molárních hmotností použitých prvků pro namíchání (0,2M $Pb(NO_3)_2$ + 0,3M HNO_3)

Prvek		Pb	N	O	H
Molární hmotnost	g/mol	207,2	14,01	16	1,0079

Molární hmotnosti použitých sloučenin jsou vypočítány podle následujících vztahů:

$$Pb(NO_3)_2 \Rightarrow 207,2 + 2 * (14,01 + 3 * 16) = 331,2 \text{ g/mol}, \quad (4.1)$$

$$HNO_3 \Rightarrow 1,0079 + 14,01 + (3 * 16) = 63,01 \text{ g/mol}, \quad (4.2)$$

Pro výpočet hmotnosti potřebné k namíchání roztoku byl použit vzorec

$$m = M \cdot c \cdot V, \quad (4.3)$$

kde m je hmotnost v gramech, M je molární hmotnost v g/mol, c nám udává požadovanou koncentraci v mol/dm³ a V je objem v litrech. Výpočet množství dusičnanu olovnatého:

$$m = 331,2 \cdot 0,2 \cdot 0,1 = 6,624 \text{ g}, \quad (4.4)$$

Výpočet množství kyseliny dusičné:

$$m = 63,01 \cdot 0,3 \cdot 0,1 = 1,89 \text{ g}, \quad (4.5)$$

Jelikož byl použit 65% roztok místo 100% roztoku musel být výsledek ještě upraven pomocí nepřímé úměrnosti a pro namíchání správné koncentrace jsme potřebovali 2,91 g kyseliny dusičné kde 1 l kyseliny se rovnal 1,4 kg.

4.5.2 Depozice

Parametry pro depozici byly nastaveny tak, aby prošlý náboj dosahoval hodnoty 30 C s proudovou hustotou $J = 10 \text{ mA/cm}^2$. Čas potřebný k takto nastavené depozici byl vypočítán ze vztahu

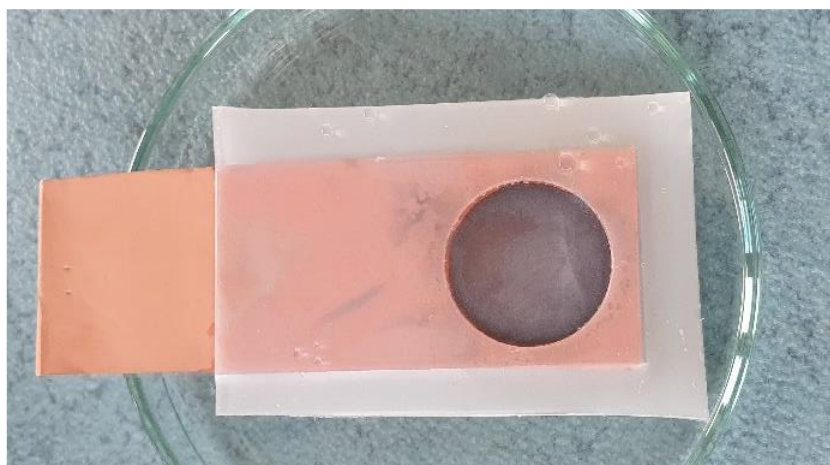
$$t = \frac{Q}{I} = \frac{Q}{J \cdot S} = \frac{Q}{J \cdot \pi \cdot r^2}, \quad (4.6)$$

kde t představuje čas v sekundách, Q reprezentuje náboj v coulombech, I udává proud ampérech, který je třeba spočítat vynásobením proudové hustoty J v A/m^2 a plochy elektrody S , která je v m^2 . Plocha elektrody je ve tvaru kruhu o poloměru 10 mm. Výsledný čas potřebný k dosažení 30 C byl spočítán 955,41 s.

$$t = \frac{30}{100 \cdot \pi \cdot (10 \cdot 10^{-3})^2} = 955,41 \text{ s}. \quad (4.7)$$

Pro depozici olova byla zvolena metoda chronopotenciometrie (CP) popsána v kapitole 3.4.

Do předem připraveného roztoku byla vložena připravena elektroda s odhalenou měděnou plochou, na kterou byla deponována vrstva olova. Tato elektroda byla připojena na záporný konektor. Jako druhou elektrodu jsme použili olověný plíšek připojený na kladný konektor. Depozice probíhá z nekonečného zdroje tzn. že olovo nadeponované na měděné elektrodě, je odebíráno z roztoku, což by mělo za následek snížení koncentrace olova v roztoku, tomu je zabráněno právě použitím olověného plíšku jako kladné elektrody. Tento olověný plíšek se nám během depozice postupně rozpouští a tím vyrovnává koncentraci olova v roztoku.



Obrázek 4.4 Elektroda po depozici olova po průchodu 30 C a střídou 1:1.

Touto metodou byly nadeponovány 3 vzorky, u kterých během depozice byla upravována střída procházejícího proudu. U všech vzorků byl nastaven procházející náboj na 30 C. U prvního vzorku proběhla depozice kontinuálním proudem bez střídavy. U dalšího vzorku byla nastavena střída 1:1 a u posledního vzorku byla použita střída 1:2. Střída byla měněna v závislosti kvality nadeponované vrstvy a následným měřením byl zjišťován vliv změn střídavy na celkové kapacitě, kterou elektroda dokázala pohltit.

Pro otestování elektrody v elektrochemické cele, musela být elektroda nejdříve vysušena a následně vyseknuta kruhovým výsečником o průměru 18 mm. Aby bylo možné elektrodu vyseknout, bylo třeba jí vyříznout z parafilmu a odebrat z preparačního sklíčka, které by mohlo jinak způsobit poškození elektrody.



Obrázek 4.5 Vyseknutá elektroda po depozici olova střídou 1:1.

4.6 Elektrochemické vlastnosti olověných elektrod

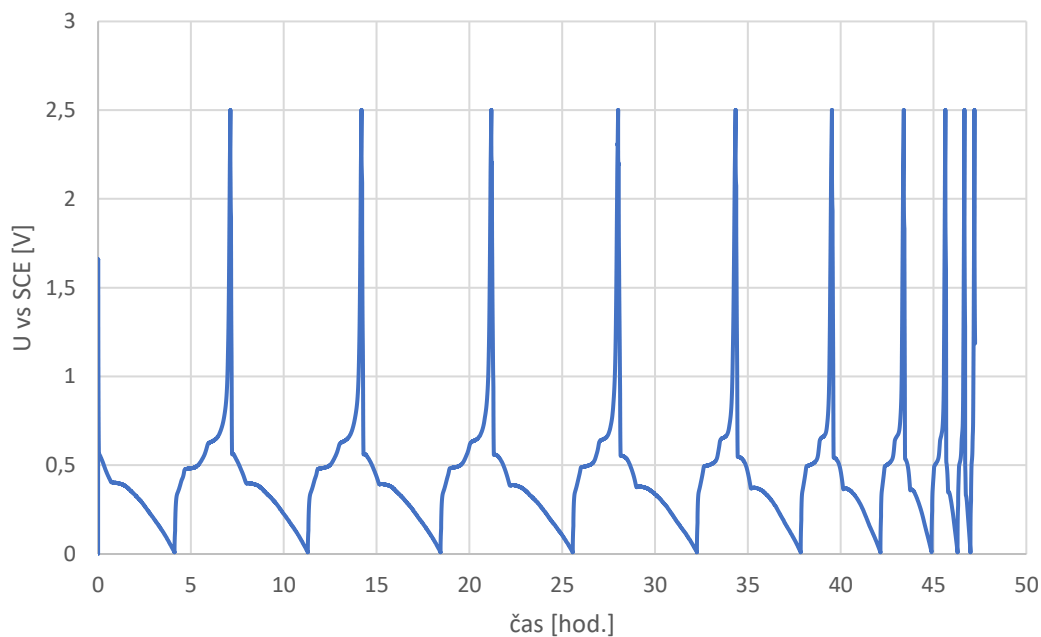
4.6.1 Olověná elektroda – náboj 30 C, kontinuální depozice

Elektroda s prošlým nábojem 30 C a kontinuální proudem prošlým během depozice měla vstupní parametry:

Tabulka 4.6 Tabulka vstupních hodnot pro olověnou elektrodu s kontinuálním proudem.

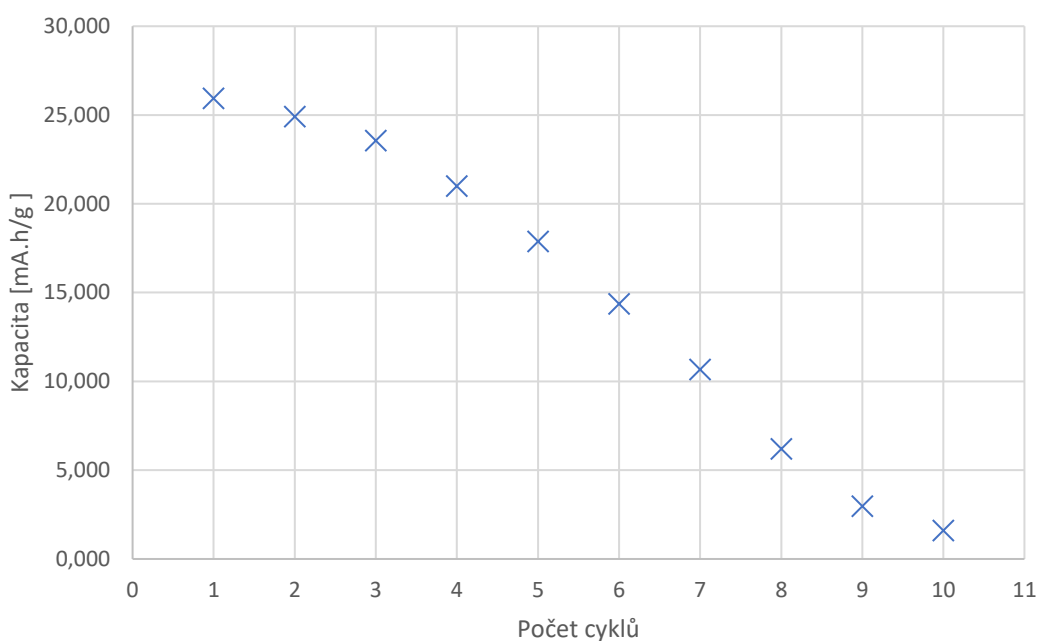
Hmotnost elektrody	0,0472 g
Hmotnost měděného substrátu	0,0277 g
Kapacita kobaltu	85 mAh/g

Hodnota proudu během GCPL cyklování byla vypočtena na 166 μ A. Průběh cyklování je znázorněn na následujícím obrázku 4.6.



Obrázek 4.6 GCPL průběh olověné elektrody s kontinuálním průběhem proudu depozice a prošlým nábojem 30 C

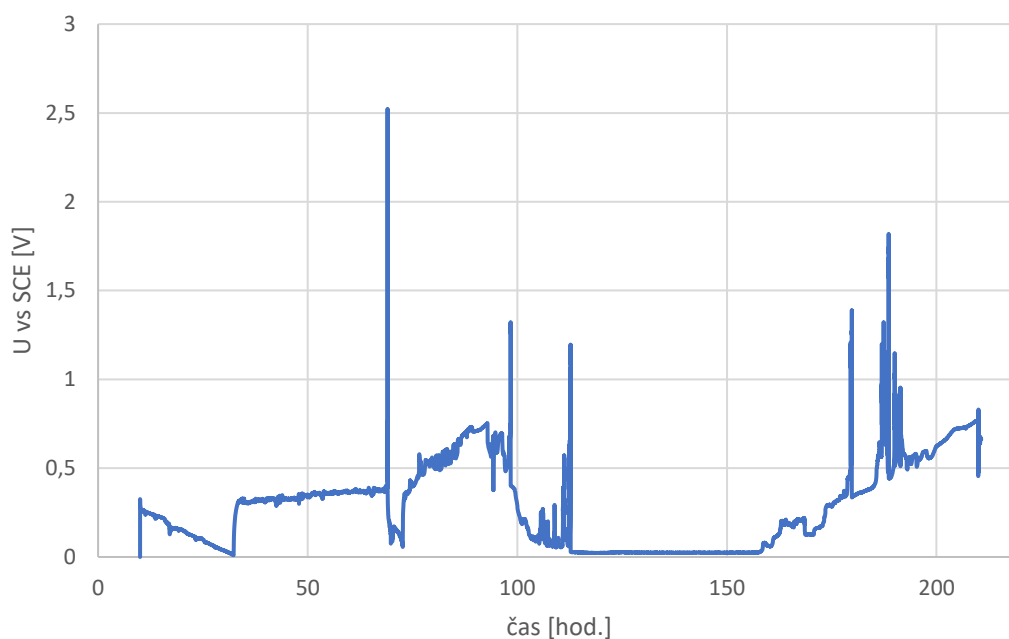
Obrázek 4.7 znázorňuje, jak se měnila vybíjecí kapacita během 10 cyklů u olověné elektrody. Kapacita se od 1. do 10. cyklu snížila z hodnoty 25,93 mAh/g na hodnotu 1,59 mAh/g. Jde o pokles kapacity o 93,9 %. Extrémní propad kapacity byl nejspíš zapříčiněn strukturálními změnami nadeponované olověné vrstvy. Část úbytku byl způsoben tvorbou SEI vrstvy během prvních cyklů. Délka nabíjecího cyklu se zkrátila v závislosti na snížené kapacitě.



Obrázek 4.7 Vybíjecí kapacita olověné elektrody s kontinuálním průběhem proudu depozice a prošlým nábojem 30 C

4.6.2 Olověná elektroda – náboj 30 C, deponovací proud se střídou 1:1

Jak lze vidět na následujícím obrázku 4.8 z GCPL cyklování, za těchto podmínek u Pb elektrody nastal problém a cyklování neproběhlo. Chyba mohla vzniknout během skládání elektrochemické cely, kdy se na vyseknutou lithiovou elektrodu vložil separátor a na něj testovaná olověná elektroda. Při manipulaci tak mohlo dojít porušení separátoru a tím zkratování elektrod.

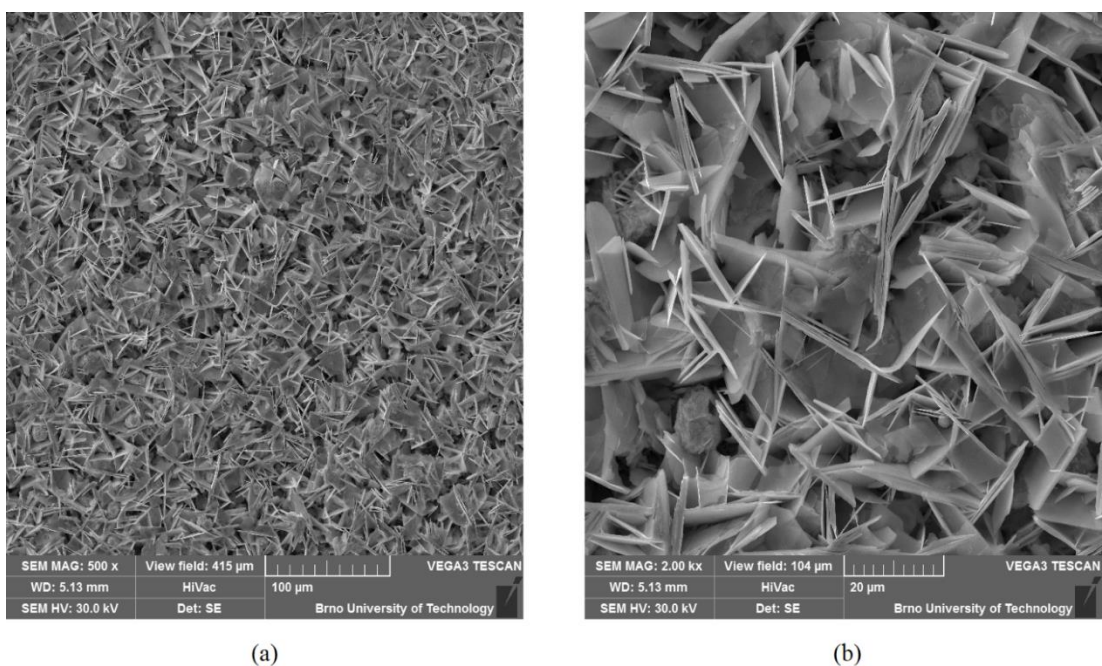


Obrázek 4.8 GCPL průběh olověné elektrody se střídou 1:1 proudu depozice a prošlým nábojem 30 C

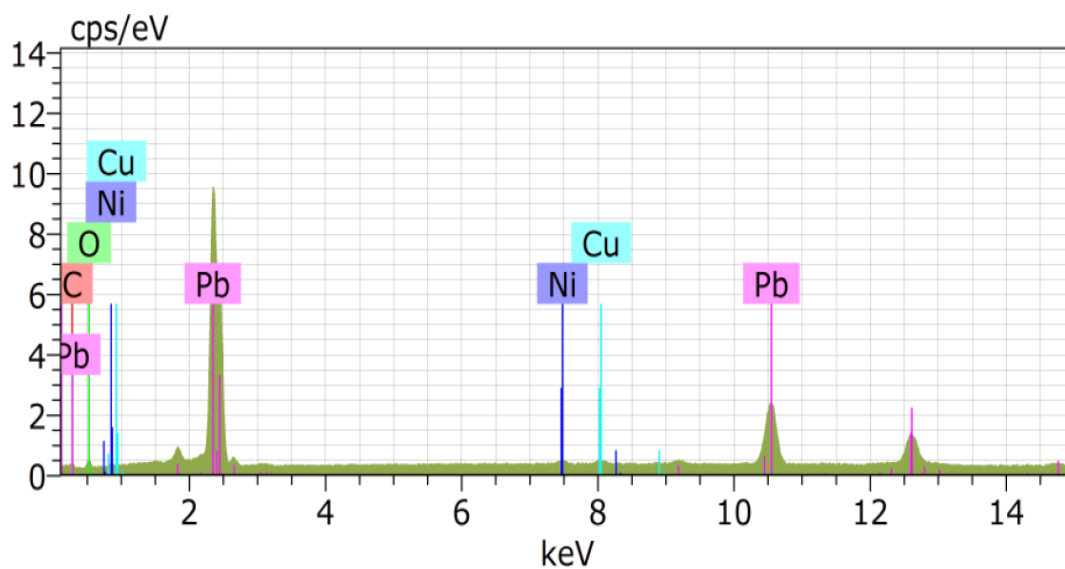
4.7 Topologie deponovaných olověných vrstev

4.7.1 Olověná elektroda – náboj 30 C, kontinuální průběh deponovacího proudu

Kvalita povrchu vytvořené vrstvy byla analyzována pomocí elektronového mikroskopu (obrázek 4.9). Na snímcích lze vidět strukturu připomínající „destičky“ a růst jehličkových dendritů, které by mohly při tlustší vrstvě a použití tenkého separátoru způsobit zkrat elektrod. S využitím X-Ray spektroskopie byla zhotovena prvková analýza elektrody (obrázek 4.10). Jejím výsledkem je přehled o atomárním a hmotnostním zastoupení prvků shrnutý v tabulce 4.7. Z výsledků analýzy je jasně patrné, že olovo bylo majoritním prvkem v deponované vrstvě a tvořilo 86,47 %_{hm}.



Obrázek 4.9 Snímek olověné elektrody po depozici kontinuálním proudem na rastrovacím elektronovém mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení



Obrázek 4.10 Spektrální analýza olověné elektrody po depozici kontinuálním proudem

Tabulka 4.7 Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici kontinuálním proudem

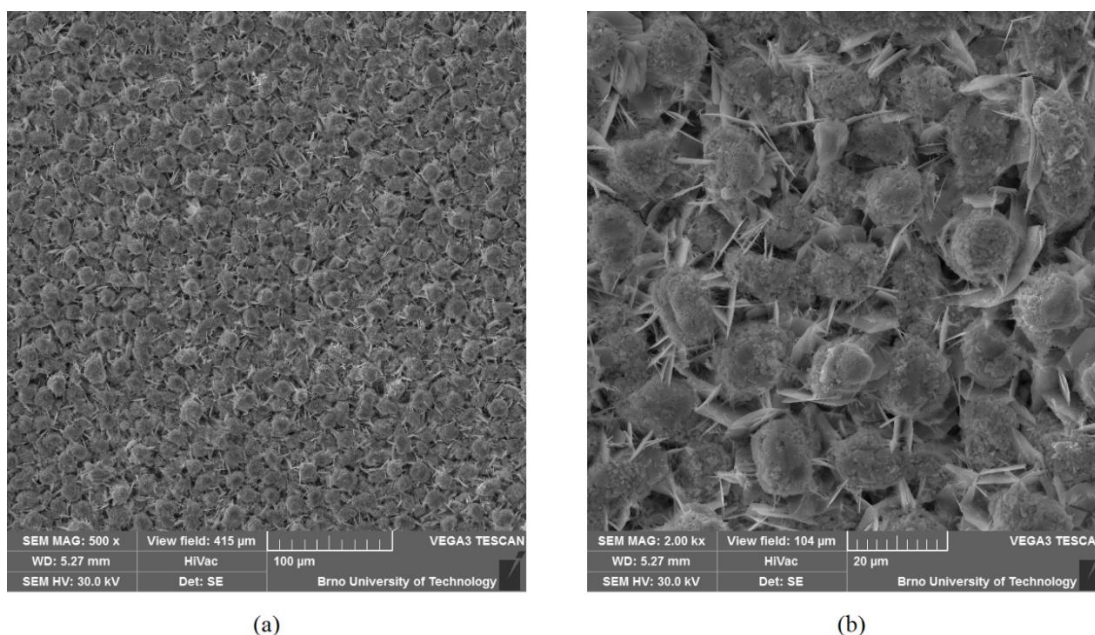
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	3,41	23,4
Kyslík	7,49	38,61
Nikl	1,17	1,65
Měď	1,46	1,9
Olovo	86,47	34,44

4.7.2 Olověná elektroda po cyklování elektrochemické cele – náboj 30 C, kontinuální průběh deponovacího proudu

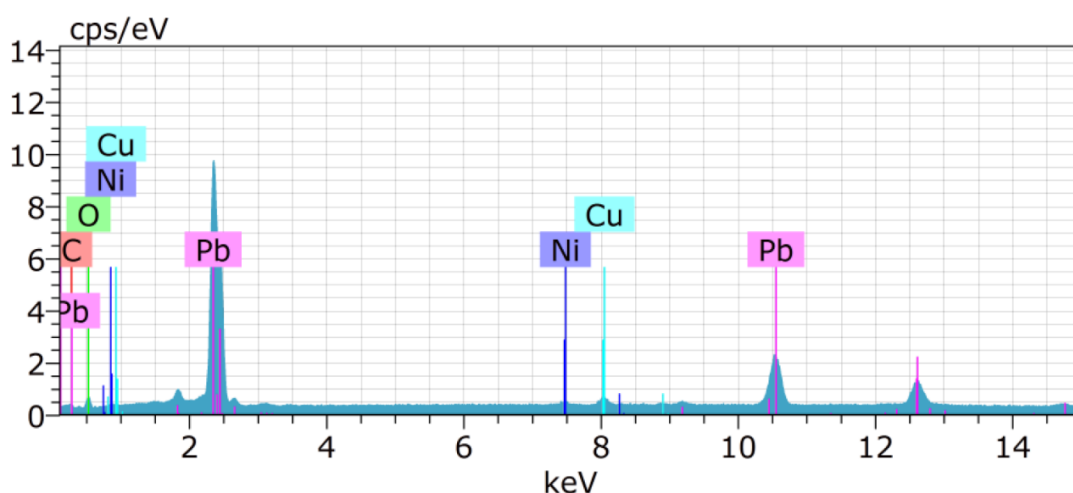
Elektroda má stejné nastavení depozičního procesu jako elektroda v kapitole 4.7.1. Tato elektroda po depozici prošla galvanostatickým cyklováním v elektrochemické cele.

Na následujícím obrázku 4.11 je vidět dopad cyklování na strukturu v elektrochemické cele. Změnu struktury, lze z velké části přičíst tvorbě pasivační vrstvy ale část změn může být také tvořena konverzní reakcí, která doprovází oxidy přechodných kovů.

Rozdíly oproti předchozí elektrodě, s rozdílnou depozicí, lze vidět v zastoupení prvků (tabulka 4.8) získaném ze spektrální analýzy (obrázek 4.12). Z porovnání hodnot, menší zastoupení olova v deponované vrstvě, a to zhruba o 5 %_{hm}. Což mohlo být způsobeno jinou vzdáleností elektrod během depozice.



Obrázek 4.11 Snímek olověné elektrody po depozici kontinuálním proudem a po cyklování v elektrochemické cele na rastrovacím elektronovém mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení



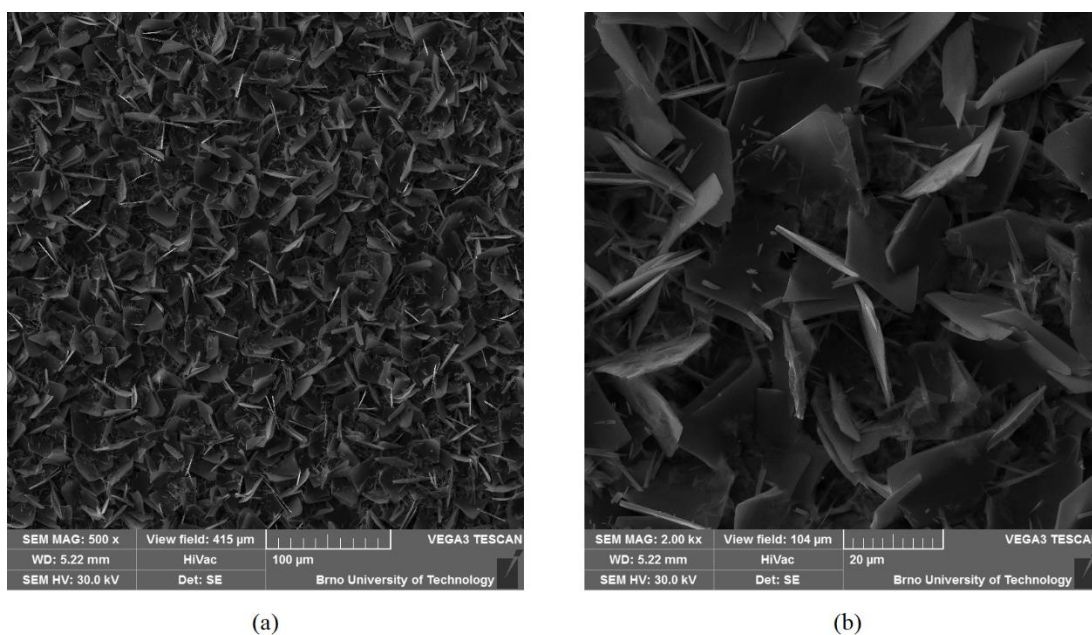
Obrázek 4.12 Spektrální analýza olověné elektrody po depozici kontinuálním proudem a po cyklování v elektrochemické cele

Tabulka 4.8 Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici kontinuálním proudem a po cyklování v elektrochemické cele

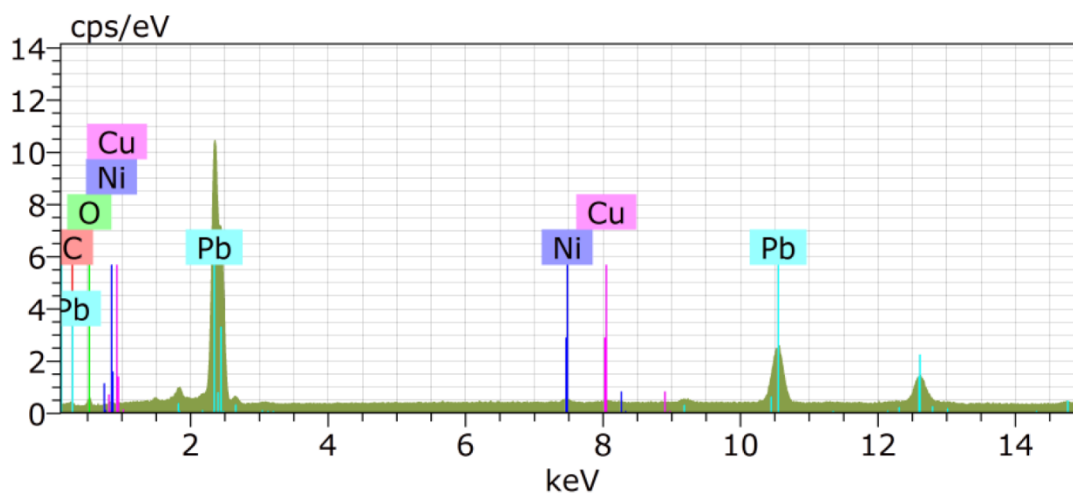
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	3,55	20,74
Kyslík	10,7	46,95
Nikl	1,27	1,53
Měď	2,79	3,08
Olovo	81,69	27,69

4.7.3 Olověná elektroda – náboj 30 C, deponovací proud se střídou 1:1

Výsledná vytvořená vrstva (obrázek 4.13) ukazuje dopad použití střídavy během depozice. Ta má za následek menší hustotou vytvořených olověných „destiček“. Olovo je v této vrstvě zastoupeno z 87,21 %hm, jak ukázala spektrální analýza (obrázek 4.14), a z ní získané prvkové zastoupení v deponované vrstvě (tabulka 4.9).



Obrázek 4.13 Snímek olověné elektrody po depozici proudem se střídou 1:1 na rastrovacím elektronovém mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení



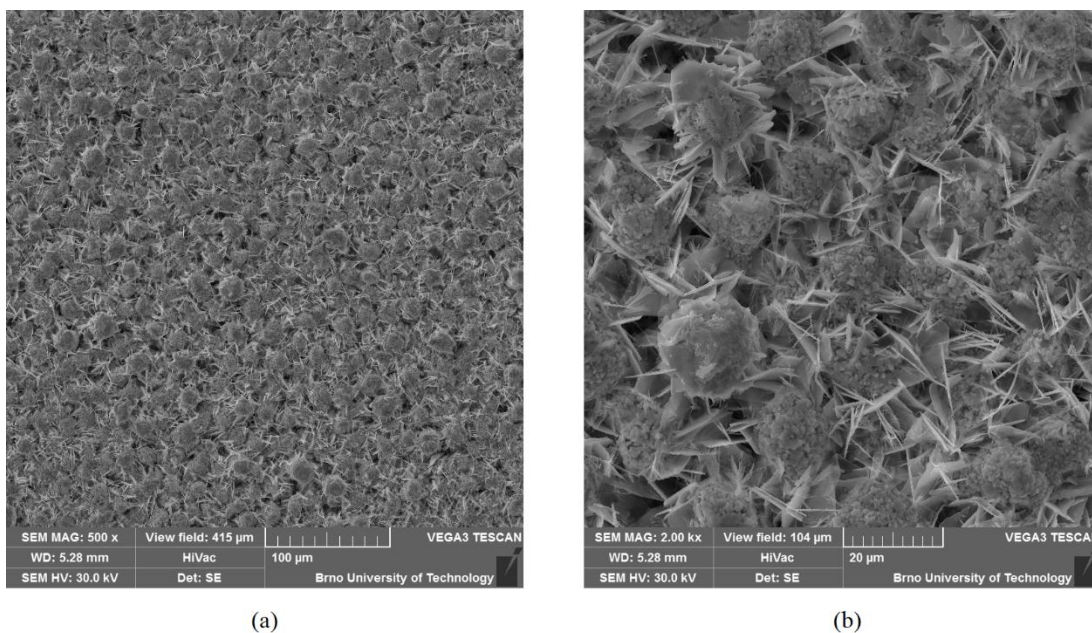
Obrázek 4.14 Spektrální analýza elektrody olověné elektrody po depozici proudem se střídou 1:1

Tabulka 4.9 Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici proudem se střídou 1:1

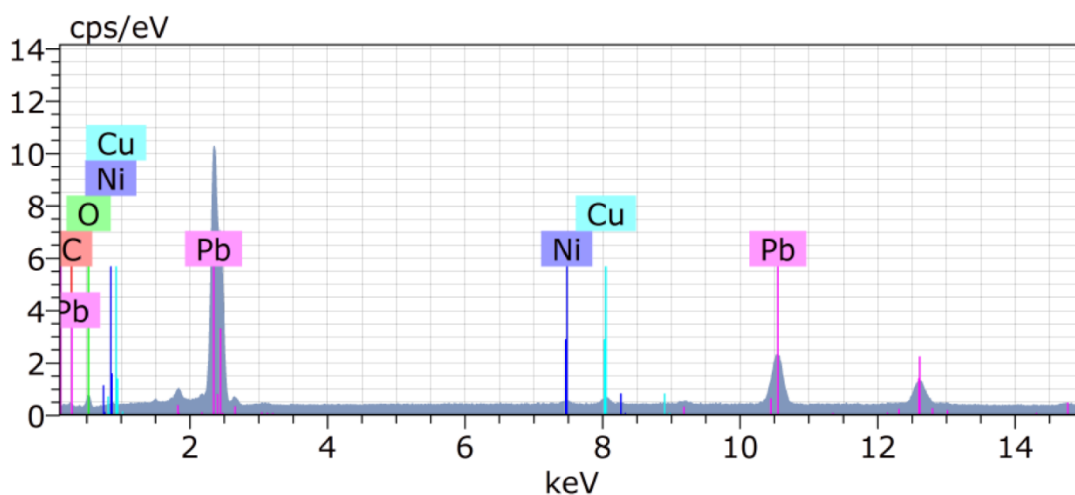
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	3,21	22,15
Kyslík	7,85	40,62
Nikl	1,33	1,88
Olovo	87,21	34,84
Měď	0,39	0,51

4.7.4 Olověná elektroda po cyklování elektrochemické cele – náboj 30 C, deponovací proud se střídou 1:1

Následující obrázky (obrázek 4.15, obrázek 4.16 a tabulka 4.10) znázorňují vliv cyklování na vrstvu vytvořenou depozicí se střídou 1:1. Jak již bylo popsáno v kapitole 4.7.2, k strukturálním změnám došlo pravděpodobně během cyklování, kdy se formovala pasivační vrstva. Část strukturálních změn může mít počátek i v konverzních reakcích, které by měly být za ideálních podmínek reverzibilní. Při těchto depozičních podmínkách byla hodnota olova ve vzniklé vrstvě opět přes 80 % a to přesně 84,46 %_{hm}.



Obrázek 4.15 Snímek olověné elektrody po depozici proudem se střídou 1:1 a po cyklování v elektrochemické cele na rastrovacím elektronovém mikroskopem, (a) 500x zvětšení, (b) 2000x zvětšení



Obrázek 4.16 Spektrální analýza olověné elektrody po depozici proudem se střídou 1:1 a po cyklování v elektrochemické cele

Tabulka 4.10 Zastoupení prvků v olověné elektrodě po depozici proudem se střídou 1:1 a po cyklování v elektrochemické cele

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	1,73	11,81
kyslík	9,57	49,1
Nikl	1,54	2,16
Měď	2,69	3,48
Olovo	84,46	33,45

4.8 Depozice kobaltu

4.8.1 Příprava roztoku pro depozici olova

Pro deponování kobaltové vrstvy na měděnou elektrodu byl použit roztok „0,01M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ “. Jedná se o smíchání heptahydrátu síranu kobaltnatého s octanem amonným ve 100 ml odměrné baňce.

Tabulka 4.11 udává hodnoty molární hmotnosti použitých prvku potřebné pro výpočet celkové molární hmotnosti použité látky

Tabulka 4.11 Molárních hmotnosti použitých prvků pro namíchání ($0,01\text{M CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $0,1\text{M CH}_3\text{COONH}_4$)

Prvek		Co	S	O	H	C	N
Molární hmotnost	g/mol	58,93	32,06	16	1,0079	12,01	14,01

Molární hmotnosti použitých sloučenin jsou vypočítány podle následujících vztahů:

$$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 58,93 + 32,06 + (4 \cdot 16) + 7 \cdot (2 \cdot 1,0079 + 16) = 281,1 \text{ g/mol}, \quad (4.8)$$

$$\text{CH}_3\text{COONH}_4 \Rightarrow 12,01 + (3 \cdot 1,0079) + 12,01 + 16 + 16 + 14,01 + (4 \cdot 1,0079) = 77,08 \text{ g/mol}, \quad (4.9)$$

Heptahydrát síranu kobaltnatého ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) je také znám jako kobaltová skalice. Vyrábí se reakcí kovového kobaltu s kyselinou sírovou. Samotná látka je ve větším množství jedovatá jak pro zvířata, tak i pro člověka. Množství látky potřebné pro namíchání 0,01 molárního roztoku bylo vypočítáno pomocí rovnice (4.3).

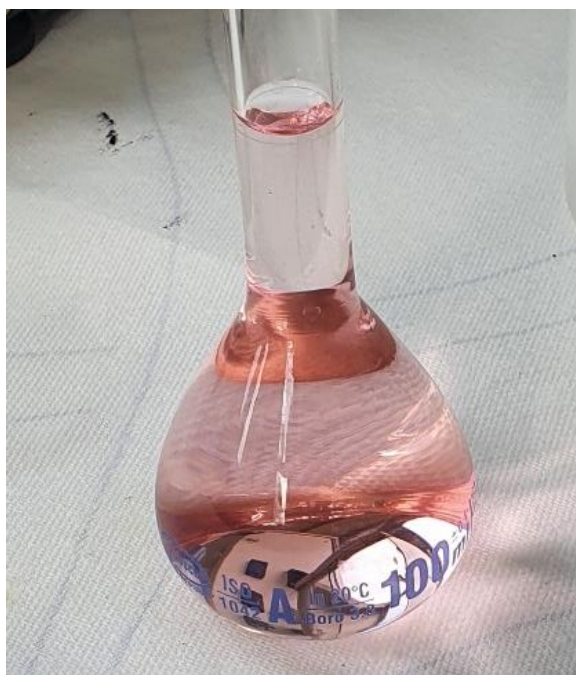
$$m = 281,1 \cdot 0,01 \cdot 0,1 = 0,281 \text{ g}, \quad (4.10)$$

Octan amonný je organická sloučenina se vzorcem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Jedná se o látku rozpustnou ve vodě, ethanolu a methanolu. Používá se jako přídavná látka, jako regulátor kyselosti. Pro výpočet byla použita stejná rovnice (4.3) jako v předchozím příkladu. Výpočet hmotnosti pro namíchání 0,1 molárního roztoku:

$$m = 77,08 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,7708 \text{ g}, \quad (4.11)$$

Bylo tedy zapotřebí na analytických váhách navážet 0,7708 g této látky.

Smícháním 0,281 g heptahydrátu síranu kobaltnatého a 0,7708 g octanu amonného bylo dosaženo roztoku „0,01M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ “ s lehce narůžovělou barvou viz. obrázek 4.17



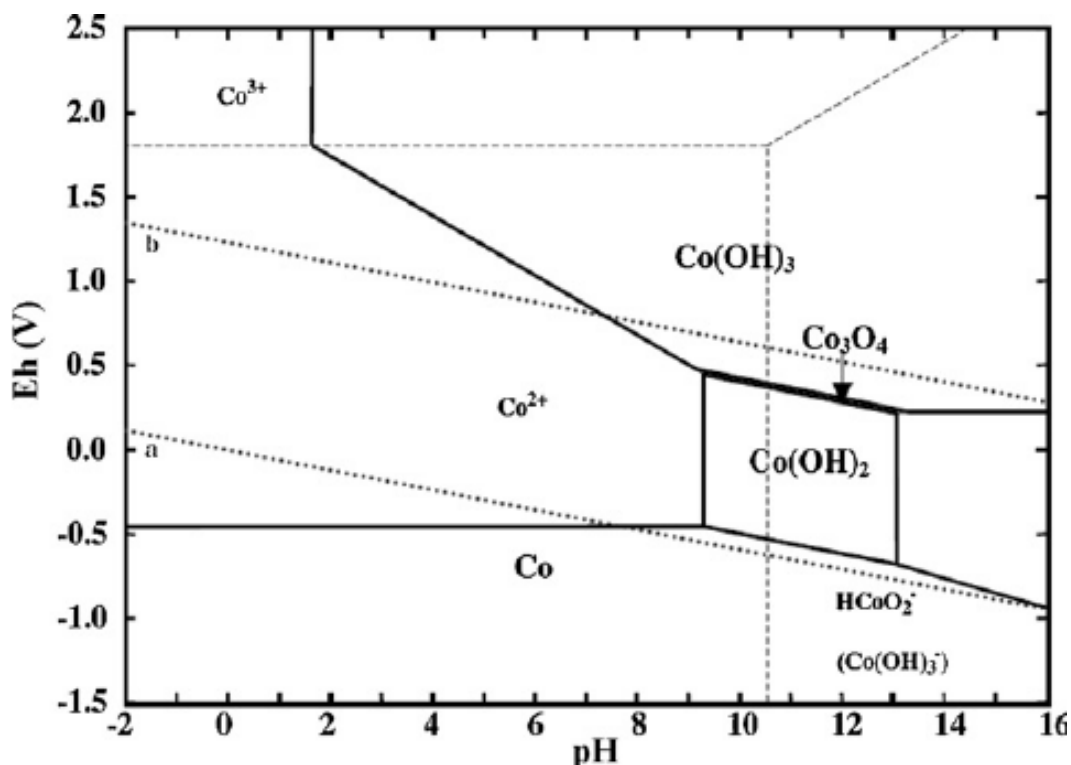
Obrázek 4.17 Roztok „0,01M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ “

4.8.2 Pourbaixův diagram a nastavení pH

Pourbaixův diagram vyjadřuje závislost mezi pH roztoku a elektrodovým potenciálem. Elektrodový potenciál ovlivňuje elektrodové reakce. Pokud je rovnovážný elektrodový potenciál E_r roven potenciálu elektrody E , je reakce v rovnováze a probíhá stejnou rychlostí oběma směry. Pokud je potenciál rozdílný, tj. pozitivní nebo negativní, mění se schopnost reakce prostředí na oxidační, resp. redukční. [18]

Pourbaixovy diagramy byly získávány teoreticky výpočtem a byly porovnávány s experimentálními výsledky. Vycházejí z termodynamických dat u látek, pro které byly tyto data dostupná. [18][19]

Diagram na obrázku 4.18, znázorňuje velkou škálu hodnot pH, ve kterém je možno dosáhnout korozi kobaltu.



Obrázek 4.18 Pourbaixův diagram pro kobalt [19]

Pro nastavení pH roztoku pro depozici kobaltu byl použit roztok amoniaku o koncentraci 24–25 %. Postupným titrováním bylo pH roztoku pro depozici nastaveno na hodnotu pH 7,17. Při použití potenciálu vůči referenční elektrodě 1,2 V se dostaneme podle Pourbaixového diagramu na hodnoty, kde se během depozice vytváří vrstva $Co(OH)_3$.

4.8.3 Depozice

Pro nanášení tenkých vrstev kobaltu byla zvolena elektrochemická metoda chronoamperometrie (CA). Princip metody byl popsán výše v kapitole 3.3.

Depozice probíhala z předem připraveného roztoku, do kterého byla ponořena připravena měděná elektroda, která byla zapojena jako pracovní elektroda, na tuto elektrodu se elektrolýzou deponovala kobaltová tenká vrstva. Dále jsme zapojili pomocnou referenční SCE (Saturated Calomel Electrode) elektrodu. Jedná se o nasycenou kalomelovou elektrodu. Elektroda se používá jako referenční, jelikož dokáže zajistit téměř konstantní hodnotu elektrodového potenciálu. Elektroda obsahuje nasycený roztok KCl, jenž tvoří vnitřní prostředí elektrody uzavřené ve skleněné baňce. Vodivé spojení referenční elektrody s roztokem je zajištěno prostřednictvím solného můstku. Solný můstek zajišťuje iontovou vodivost a zároveň brání vzájemnému mísení vnitřního roztoku referenční elektrody a použitým roztokem pro depozici. Potenciál kalomelové elektrody je roven při teplotě 25 °C hodnotě +0,242V. Mezi tyto dvě elektrody byla zapojena ještě třetí platinová elektroda. Platinová elektroda slouží především k uzavření

proudového okruhu a byla zvolena především kvůli své stabilitě. Platina jako „inertní“ materiál neovlivňuje chemické reakce a procesy probíhající na pracovní elektrodě.

Depozice probíhala z konečného zdroje kobaltu v roztoku. To znamená, že po každé depozici je v roztoku stále menší koncentrace kobaltu. Po každé depozici bylo zapotřebí zvážit nadeponovanou elektrodu a odečíst od ní váhu měděného substrátu, na který se deponovalo, a tím zjistit hmotnost nadeponované vrstvy a i množství kobaltu odebraného z roztoku.

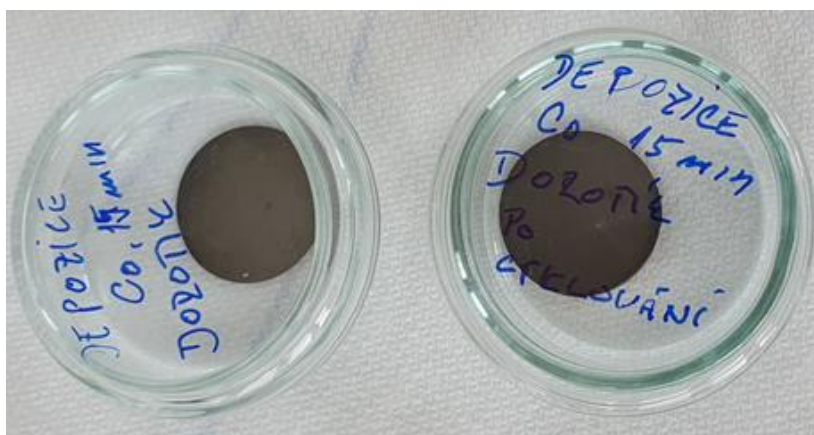
Pro depozici kobaltu bylo nachystáno 6 měděných elektrod. Byla použita tři různá nastavení depozičního procesu. Dvě elektrody byly vždy nadeponovány stejnými parametry procesu pro následné vyhodnocení kvality povrchu elektrody před cyklováním v elektronové cele a po cyklování v elektronové cele. Vyhodnocení povrchu bylo prováděno na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

U prvních dvou elektrod byl čas depozice nastaven na 15 minut a napětí mezi pracovní a referenční elektrodou bylo 1,2 V. Pro další dvojice elektrod se měnil pouze čas depozice, a to na 30 min pro druhý pár a 45 min pro třetí pár. U všech depozic zůstávalo nastavení potenciálu mezi pracovní elektrodou a referenční elektrodou 1,2 V. Obrázek 4.19 znázorňuje pracovní elektrodu, na které se vytvořila tenká vrstva kobaltu.



Obrázek 4.19 Kobaltová elektroda po 30 min depozici

Takto nadeponovanou kobaltovou elektrodu bylo zapotřebí vysušit, vyříznout preparační sklíčko s měděnou folií z parafilmu a následně výsečnickem u průměru 18 mm vyseknout elektrodu. Připravené elektrody viz obrázek 4.20.



Obrázek 4.20 Kobaltová elektroda po 15 min depozici

Následující tabulka 4.12 Tabulka naměřených hodnot hmotností nadeponovaných kobaltových elektrod ukazuje váhu vyseknutých elektrod po depozici a hmotnost deponované kobaltové vrstvy.

Tabulka 4.12 Tabulka naměřených hodnot hmotností nadeponovaných kobaltových elektrod

	Čas depozice [min]	Váha elektrody [g]	Váha deponované vrstvy [g]
Elektroda 1	15	0,0281	0,0004
Elektroda 2	15	0,0286	0,0009
Elektroda 3	30	0,0282	0,0005
Elektroda 4	30	0,0287	0,0010
Elektroda 5	45	0,0303	0,0026
Elektroda 6	45	0,0299	0,0022

4.9 Vyhodnocení elektrochemických vlastností kobaltových elektrod

4.9.1 Kobaltová elektroda s časem depozice 15 min.

Při prvním nastavení nabíjecího a vybíjecího proudu u metody GCPL se vycházelo z teoretické kapacity kobaltu. S tímto nastavením prošel materiál dvěma cykly, díky kterým jsme zjistili reálnou kapacitu kobaltové elektrody, a následně se pomocí této hodnoty vypočítala hodnota proudu.

Tabulka 4.13 Tabulka vstupních hodnot pro kobaltovou elektrodu s časem depozice 15 min.

Hmotnost elektrody	0,0282 g
Hmotnost měděného substrátu	0,0277 g
Kapacita kobaltu	116 mAh/g

Výpočet nabíjecího a vybíjecího proudu:

Rozdíl hmotnosti kobaltu a měděného substrátu:

$$\Delta m = m_e - m_{Cu} = 0,0286 - 0,0277 = 0,0009 \text{ g} , \quad (4.12)$$

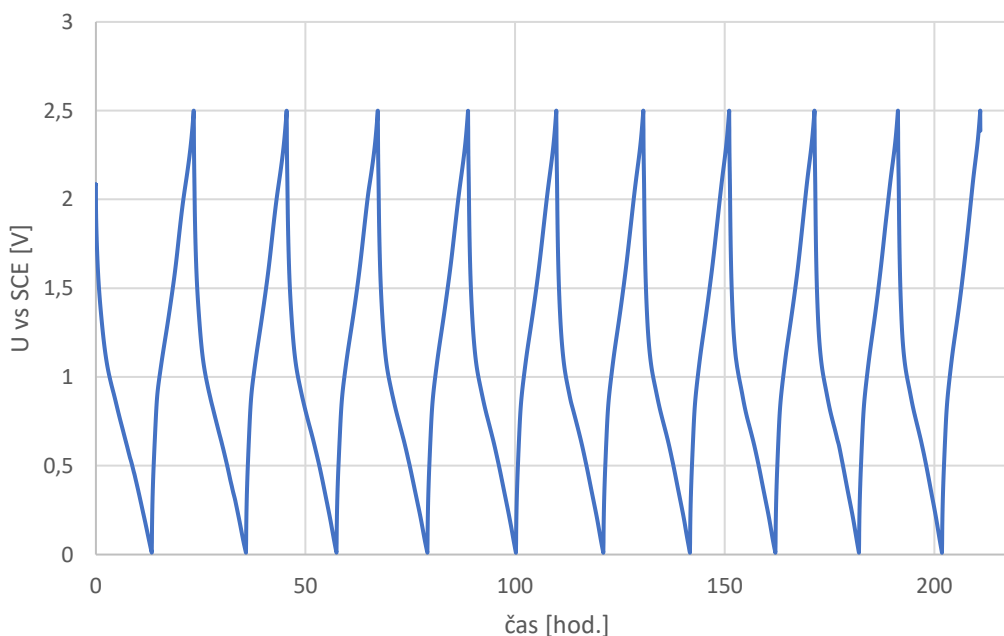
Vynásobením hmotnosti kobaltu a teoretické kapacity získáme maximální teoretickou kapacitu.

$$c = m_{Co} * c_{teor} = 0,0009 * 116 = 0,105 \text{ mAh} , \quad (4.13)$$

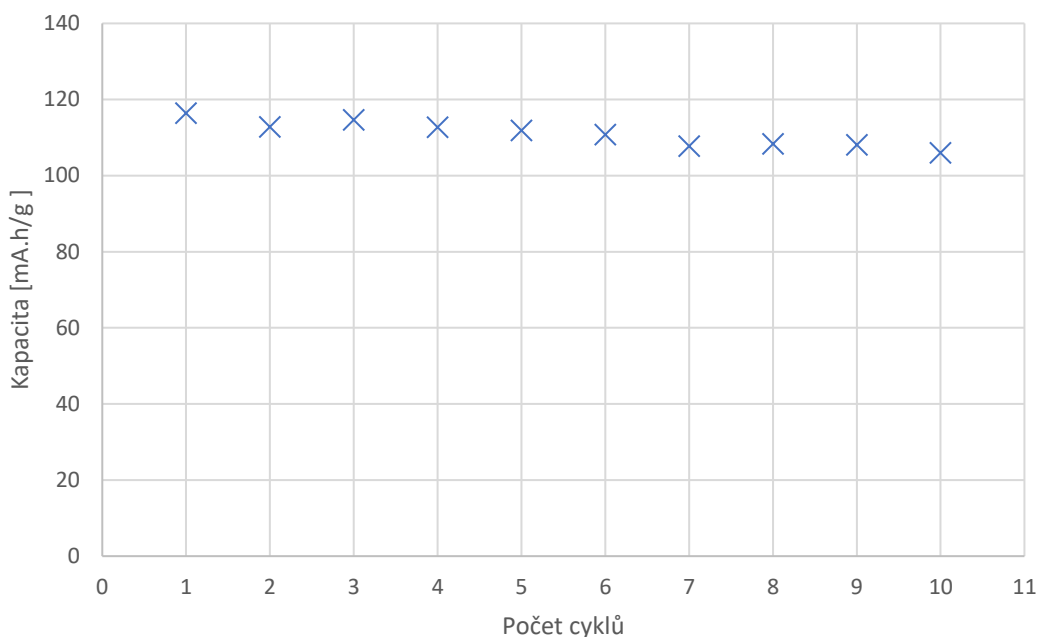
Pro získání proudu, který elektrodu nabije za dobu 10 hodin je potřeba vypočítanou kapacitu elektrody vydělit počtem hodin.

$$I = \frac{0,105}{10} = 0,0105 \text{ mA} = 10,5 \mu\text{A} , \quad (4.14)$$

Na obrázku 4.21 jsou zobrazený průběhu naměřené metody GCPL pro kobaltovou elektrodu s 15 min depozicí.



Obrázek 4.21 GCPL kobaltové elektrody s 15 min depozicí



Obrázek 4.22 Vybíjecí kapacita kobaltové elektrody s 15 min depozicí v 10 cyklech

Graf na obrázku 4.22 znázorňuje, že s každým dalším cyklem se snižuje kapacita elektrody. Ztráta je způsobena jak tvorbou SEI vrstvy, tak dalšími negativními vlivy, jako jsou růst dendritů na povrchu elektrody, ztráta cyklovatelnosti lithiových iontů, tak i strukturální změny. Kapacita se během cyklování snížila z hodnoty 116,39 mA.h/g až na hodnotu 105,97 mA.h/g. Pokles v procentech během 10 cyklů byl 8,95 %.

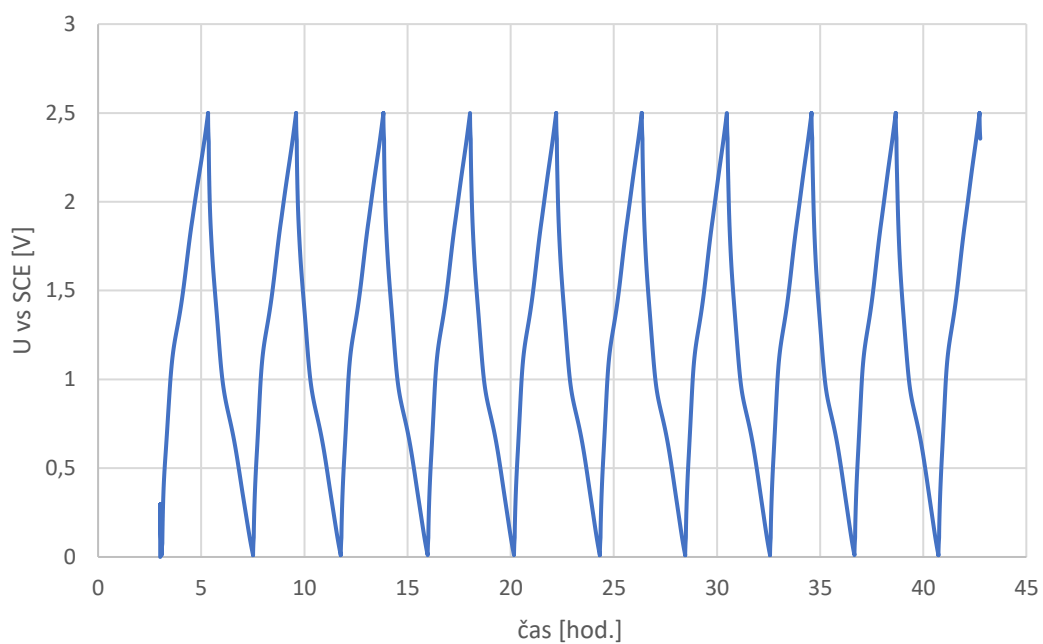
4.9.2 Kobaltová elektroda s časem depozice 30 min

Nastavení parametrů probíhalo stejným postupem jako při předchozím nastavení elektrody po 30minutové depozici.

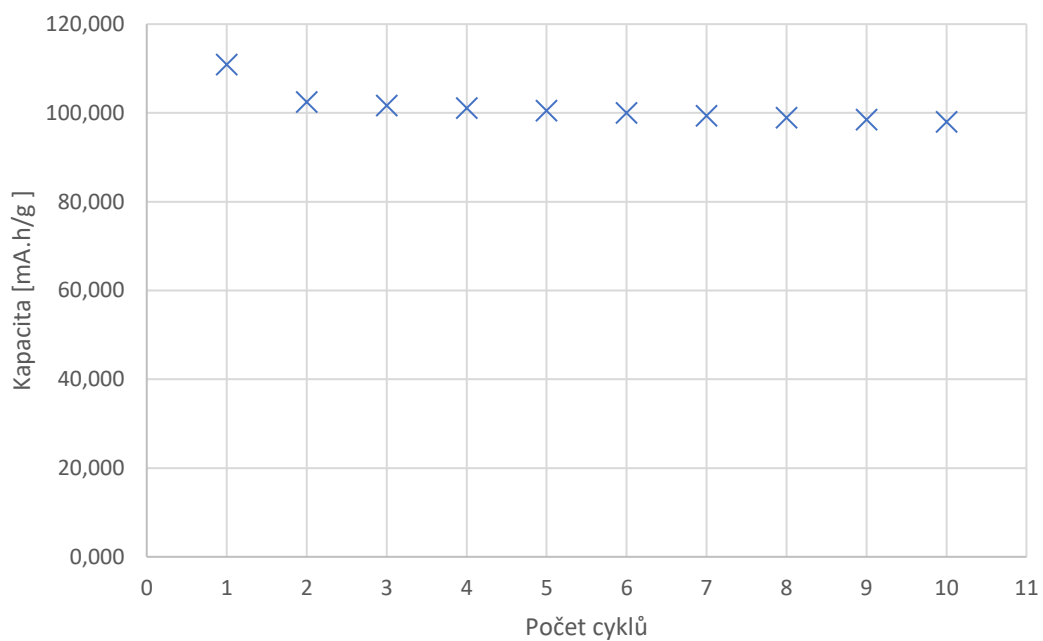
Tabulka 4.14 Tabulka vstupních hodnot pro kobaltovou elektrodu s časem depozice 30 min.

Hmotnost elektrody	0,0287 g
Hmotnost měděného substrátu	0,0277 g
Kapacita kobaltu	110 mA.h/g

Na obrázku 4.23 jsou zobrazeny průběhy naměřené metody GCPL pro kobaltovou elektrodu s 30 min depozicí.



Obrázek 4.23 GCPL kobaltové elektrody s 30 min depozicí



Obrázek 4.24 Vybíjecí kapacita kobaltové elektrody s 30 min depozicí v 10 cyklech

Změna vybíjecí kapacity zobrazena na obrázku 4.24 klesla z hodnoty 110,9 mAh/g v prvním cyklu na hodnotu 98,01 mAh/g v 10. cyklu. Celkový pokles kapacity v procentech po 10 cyklech je rovna 11,62 %.

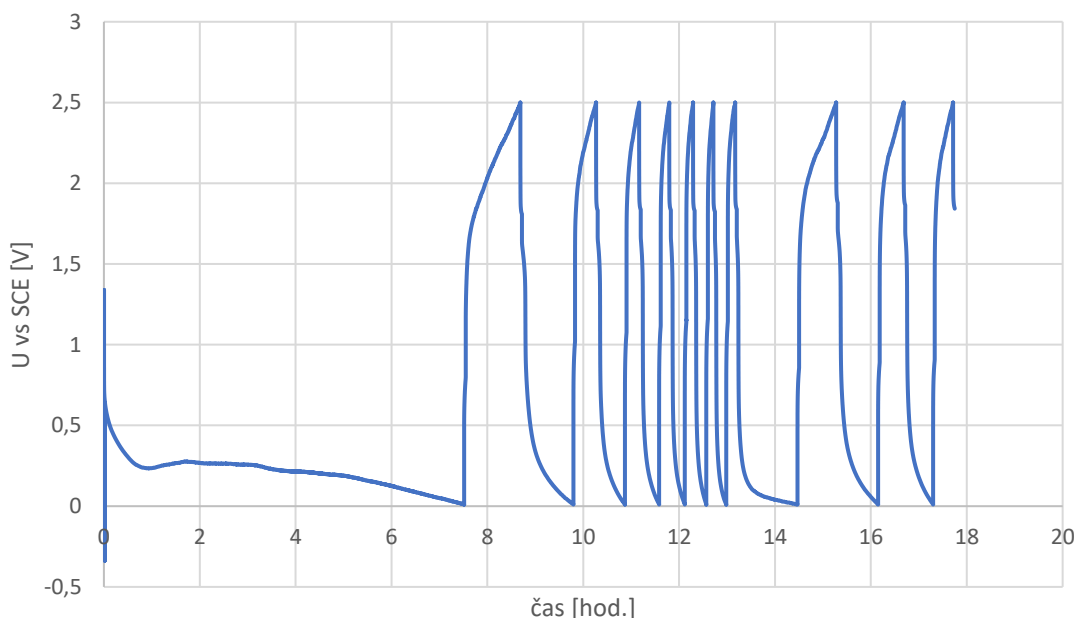
4.9.3 Kobaltová elektroda s časem depozice 45 min.

Následující tabulka 4.15 Tabulka ukazuje vstupní parametry kobaltové elektrody s časem depozice 45 min. Nastavení nabíjecího a vybíjecího proudu bylo provedeno stejným způsobem jako u elektrody s časem depozice 15 min. První dva cykly byly provedeny pomocí nabíjecího proudu 20 μA , který byl odvozen z předchozích testů. Kapacita prvního cyklu skončila na hodnotě 205 mAh/g. Z tohoto údaje byl následně vypočítán proud pro následujících 10 cyklů.

Tabulka 4.15 Tabulka vstupních hodnot pro kobaltovou elektrodu s časem depozice 45 min.

Hmotnost elektrody	0,0303 g
Hmotnost měděného substrátu	0,0277 g
Kapacita kobaltu	205 mAh/g

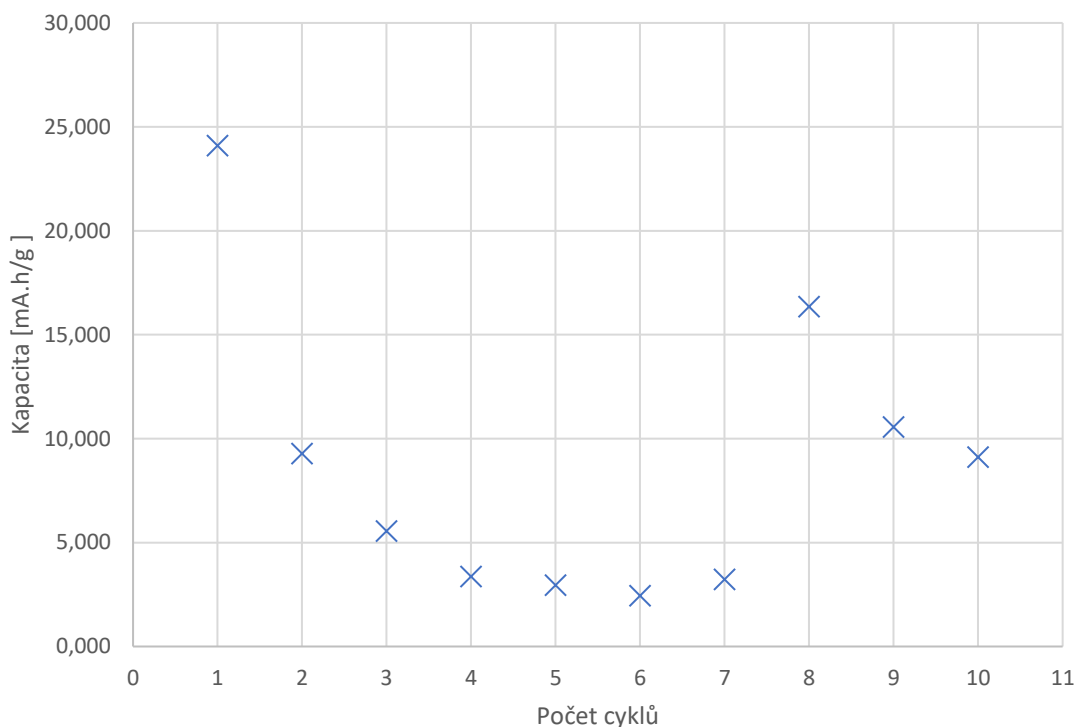
Nabíjecí a vybíjecí proud byl výpočtem stanoven na 54 μA . Jde o proud, kterým by se měla elektroda nabít na svou maximální kapacitu 205 mAh/g během 10 hodin. Průběh cyklování je znázorněn na následujícím obrázku 4.25.



Obrázek 4.25 GCPL kobaltové elektrody s 45 min depozicí

Z obrázku 4.25 je patrné, že průběh cyklování neměl ideální průběh. Během prvního cyklu byla stanovena kapacita na 205 mAh/g. Následně po výpočtu nabíjecího a

vybíjecího proudu pravděpodobně došlo k poškození elektrod nebo separátoru. Jelikož mezi prvním nabitím stanovení kapacity a spuštěním cyklování byla delší prodleva, může za takové chování nejspíš špatně utěsněná cela, což mohlo způsobit vysušení elektrolytu. Kapacity z cyklování jsou znázorněny na obrázku 4.26

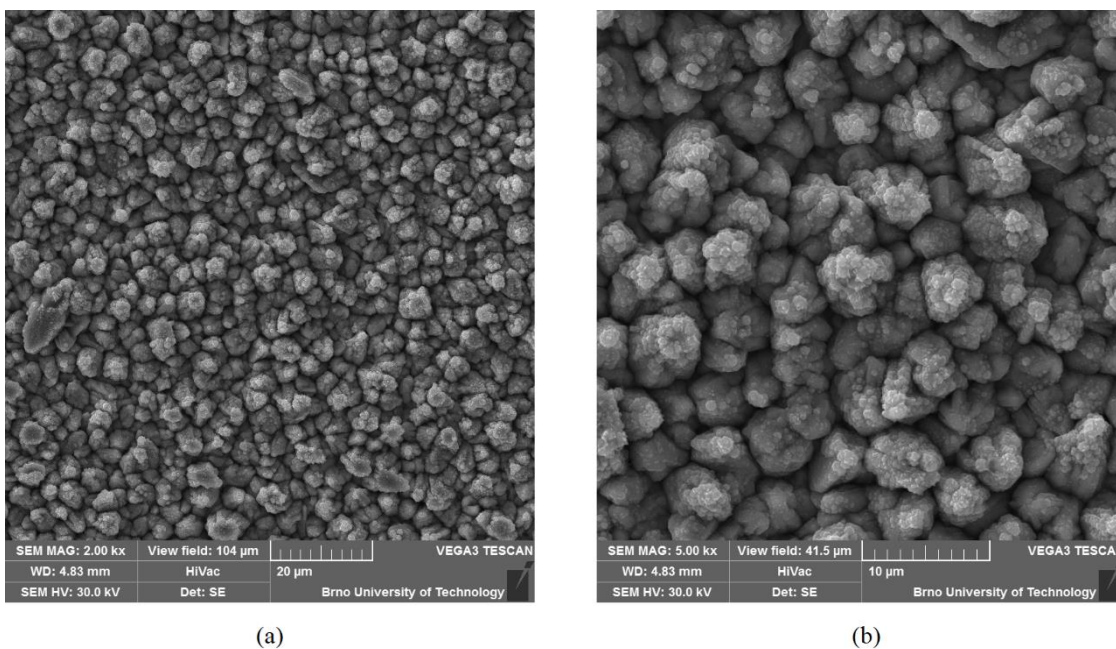


Obrázek 4.26 Vybíjecí kapacita kobaltové elektrody s 45 min depozicí v 10 cyklech

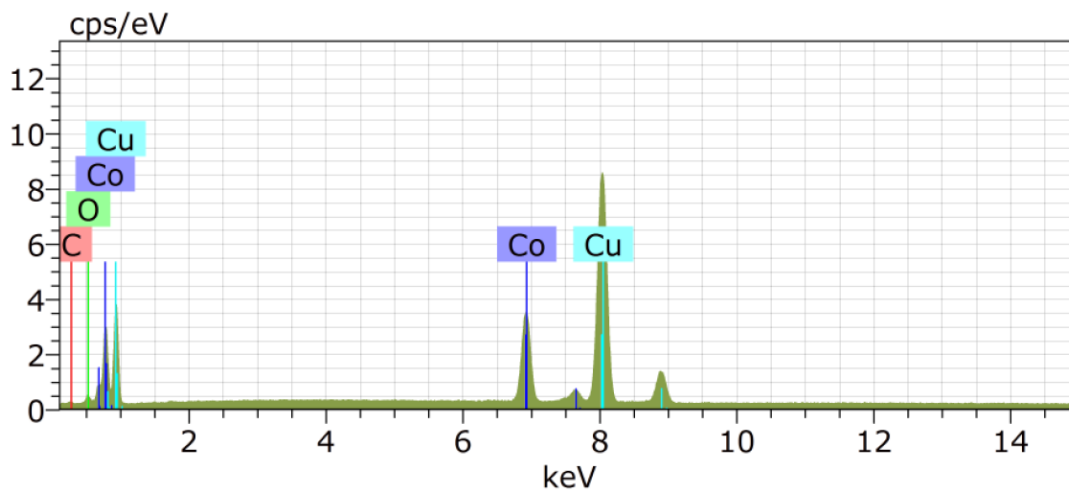
4.10 Topologie deponovaných kobaltových vrstev

4.10.1 Kobaltová elektroda – 15 min depozice

Obrázek 4.27 představuje detail vytvořené vrstvy kobaltu během 15minutové depozice na měděný substrát. Velikost vytvořených zrn se pohybuje kolem 10 μm . Podle spektrální analýzy zobrazené na obrázku 4.28 a prvkového zastoupení (tabulka 4.16) je ve vrstvě největší zastoupení mědi (71,83 %_{hm}), která tvořila substrát, na který se deponovalo. Takové zastoupení mědi je zde způsobené velmi tenkou vrstvou kobaltu, který tvoří pouze 20,03 %_{hm}.



Obrázek 4.27 Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 15 min



Obrázek 4.28 Spektrální analýza kobaltové elektrody po 15 min depozici

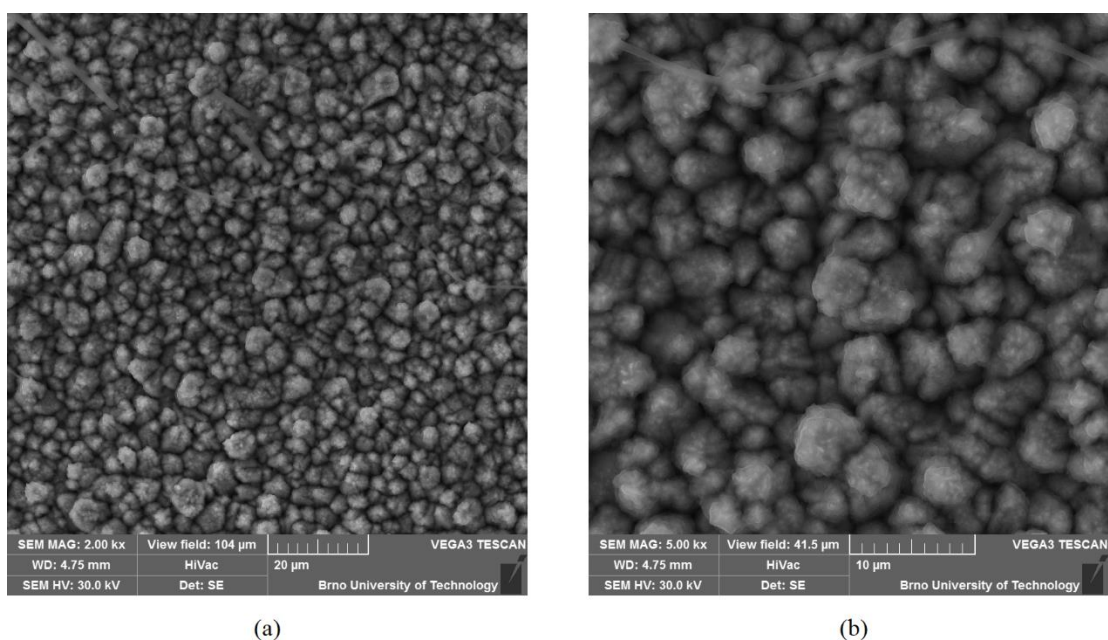
Tabulka 4.16 Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 15 min depozici

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	6,67	26,24
Kyslík	1,47	4,33
Kobalt	20,03	16,05
Měď	71,83	53,38

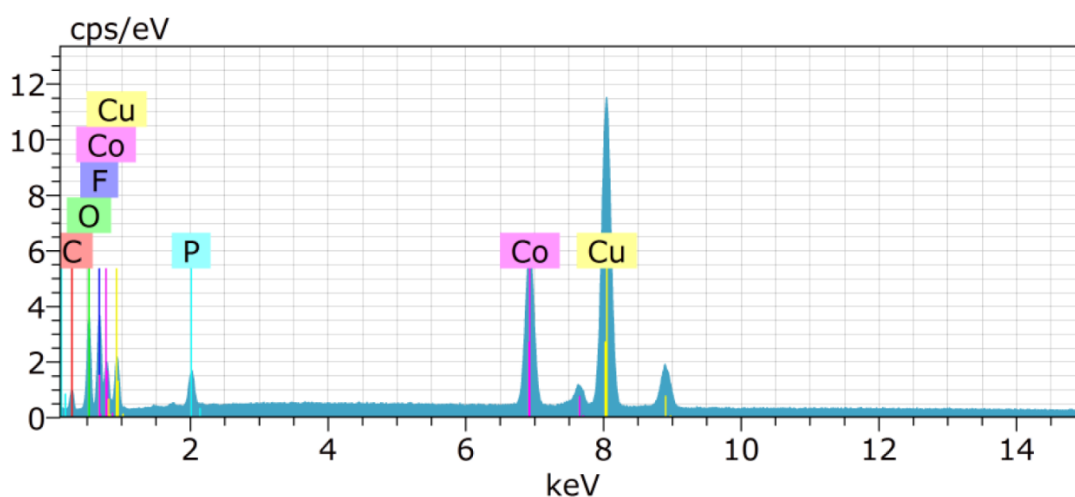
4.10.2 Kobaltová elektroda – 15 min depozice, cyklování

Povrch kobaltové elektrody po 15minutové depozici je znázorněn na obrázku 4.29. Snímek elektrody zhotoven po cyklování v elektrochemické cele. Proces cyklování způsobil nárůst pasivační vrstvy na kobaltových zrn. Za část strukturálních změn během cyklování může i samotná vlastnost kobaltu, fungovat během cyklování na konverzních reakcích.

I zde byla vytvořena tenká vrstva, která způsobila, že je zde ve větším hmotnostním zastoupení (obrázek 4.30, Tabulka 4.17) měď, která sloužila jako substrát pro depozici. Z výsledků elementární analýzy je vidět i větší zastoupení jiných prvků, jako například kyslíku nebo fluoru. Fluor se mohl dostat do struktury elektrody z použitého elektrolytu (LiPF_6).



Obrázek 4.29 Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 15 min po cyklování v elektrochemické cele



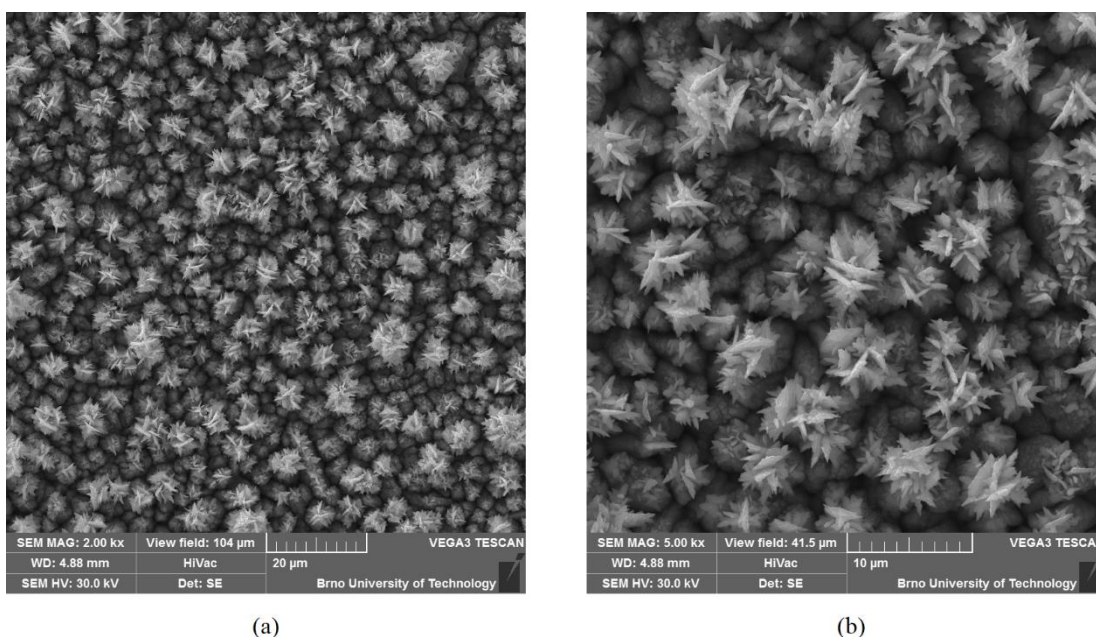
Obrázek 4.30 Spektrální analýza kobaltové elektrody po 15 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele

Tabulka 4.17 Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 15 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele

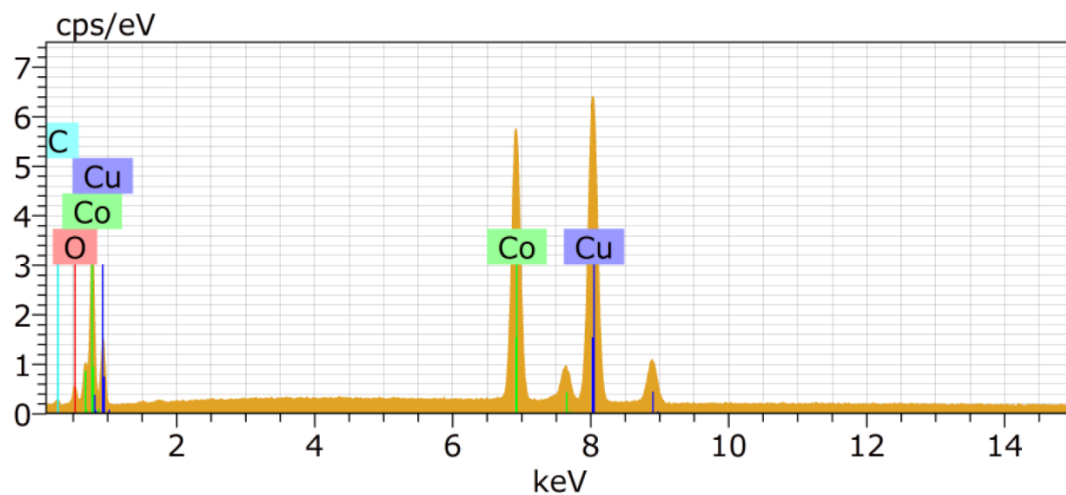
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	11,24	26,72
Kyslík	14,46	25,82
Fluor	11,32	17,01
Fosfor	3,32	3,06
Kobalt	16,09	7,8
Měď	43,57	19,59

4.10.3 Kobaltová elektroda – 30 min depozice

Kobaltová vrstva na obrázku 4.31 byla vytvořena během 30minutové depozice. Delší čas způsobil růst ostrých dendritů na vznikajících zrnech kobaltu. Podle prvkové analýzy (obrázek 4.32, Tabulka 4.18) se při 30minutové depozici, podařilo nadeponovat 34,98%_{hm} kobaltu.



Obrázek 4.31 Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 30 min



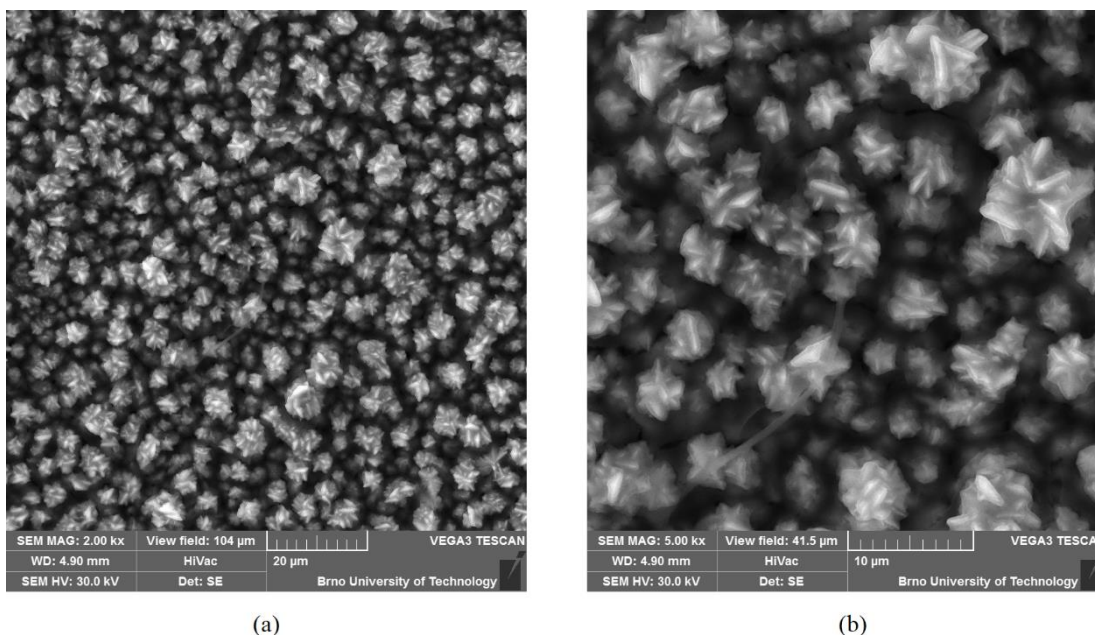
Obrázek 4.32 Spektrální analýza kobaltové elektrody po 30 min depozice

Tabulka 4.18 Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 30 min depozice

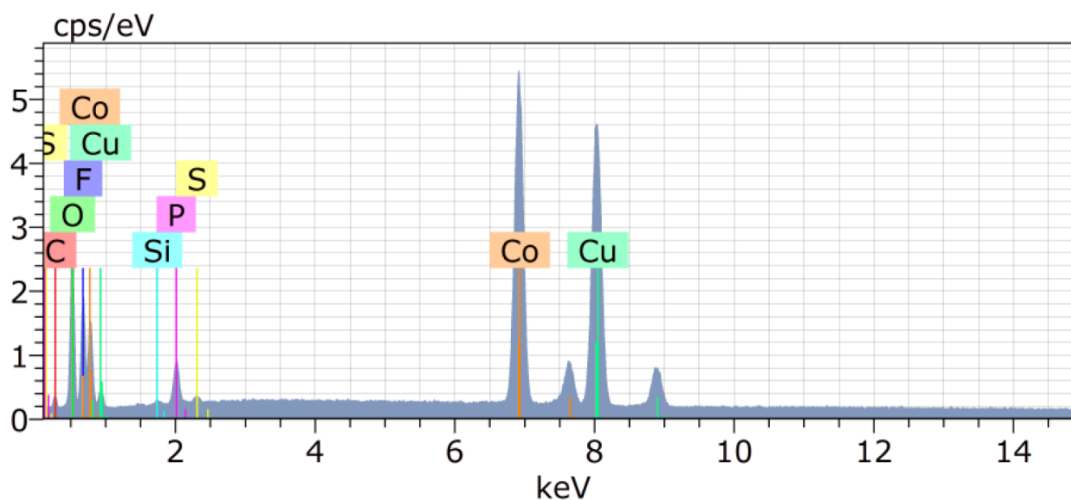
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
kyslík	2,54	7,29
Kobalt	34,98	27,27
Měď	55,94	40,44
Uhlík	6,54	25

4.10.4 Kobaltová elektroda – 30 min depozice, cyklování

Obrázek 4.33 elektrody po cyklování ukazuje strukturální změny oproti elektrodě se stejným nastavením depozice v podkapitole 4.10.3. Změny ve struktuře budou způsobeny stejnými principy, jako byly změny cyklované elektrody s depozicí 15 min. I zde vidíme ve spektrální analýze další prvky, které se u elektrod bez cyklování neobjevují. Příčinou může být vniknutí elektrolytu (LiPF_6) do struktury elektrody. Při těchto podmínkách depozice obsah Co ve vrstvě, opět klesl pod 30 %_{hm}.



Obrázek 4.33 Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 30 min po cyklování v elektrochemické cele



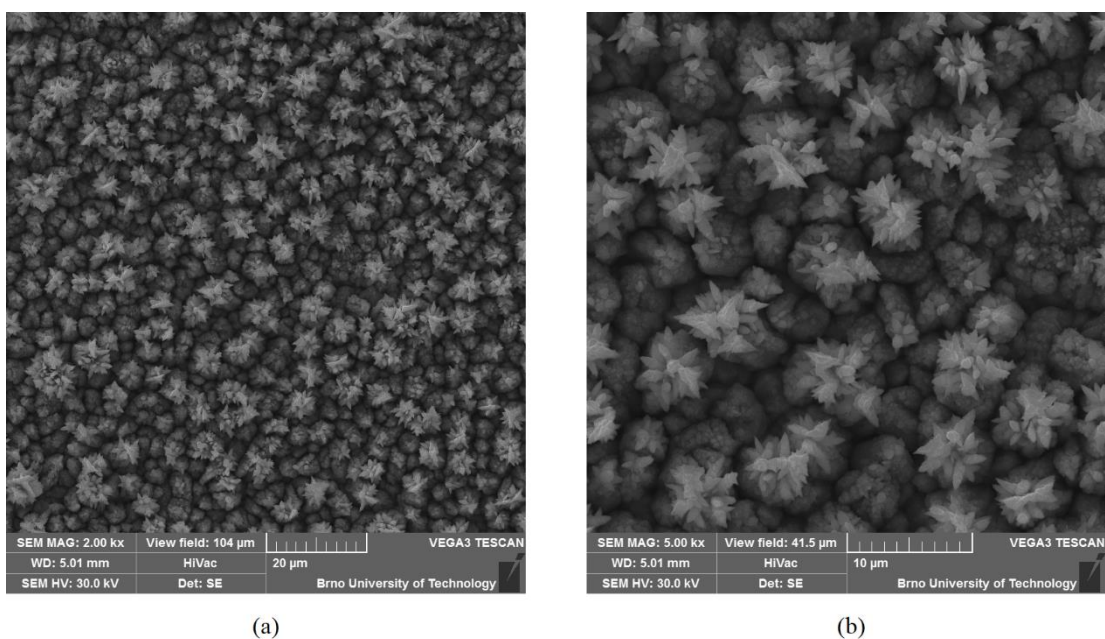
Obrázek 4.34 Spektrální analýza kobaltové elektrody po 30 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele

Tabulka 4.19 Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 30 min depozici a po cyklování v elektrochemické cele

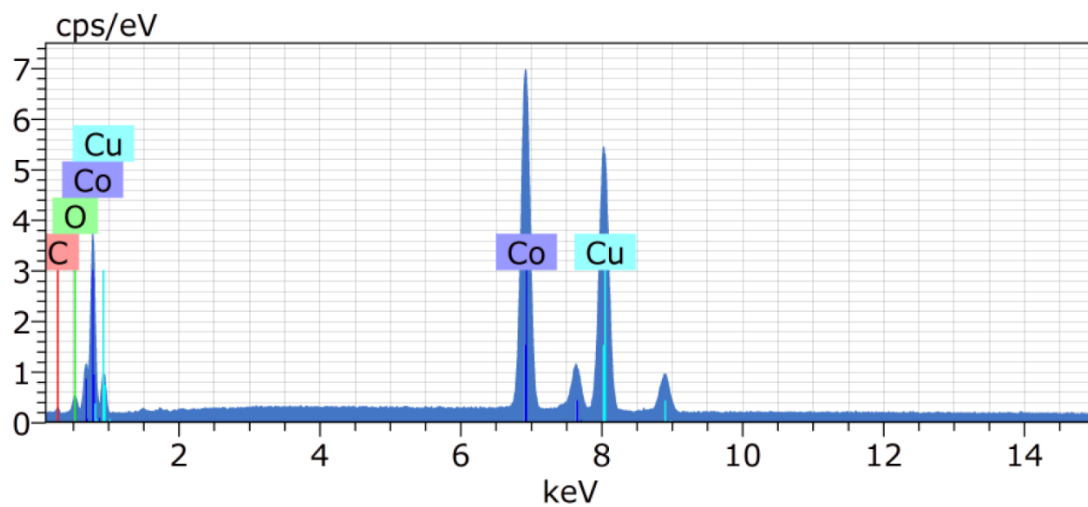
Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	7,32	17,85
Kyslík	18,53	33,92
Fluor	10,42	16,07
Křemík	0,28	0,3
Fosfor	2,93	2,77
Síra	0,47	0,43
Kobalt	27,19	13,51
Měď	32,87	15,15

4.10.5 Kobaltová elektroda – 45 min depozice

Elektroda na následujícím obrázku 4.35 byla vytvořena depozicí s nastaveným časem depozice 45 min. Oproti 30 min depozici je vidět zvětšený růst zrn a dendritů do výšky a tím se zmenšuje homogenita vytvořené vrstvy. V předchozích příkladech prvkové analýzy po cyklování bylo vidět absorbování malého množství elektrolytu. Zhoršená homogenita by mohla mít za následek ještě větší pohlcení elektrolytu. Prvková analýza této elektrody (obrázek 4.36, tabulka 4.20) nám ukazuje procentuální zastoupení hmotnosti kobaltu, která je 42,78 %_{hm}. Jednalo se o největší množství Co které se podařilo na povrch měděného substrátu deponovat.



Obrázek 4.35 Snímek kobaltové elektrody s časem depozice 45 min



Obrázek 4.36 Spektrální analýza kobaltové elektrody po 45 min depozici o

Tabulka 4.20 Zastoupení prvků v kobaltové elektrodě po 45 min depozici

Prvek	Hmotnostní zastoupení [%]	Atomární zastoupení [%]
Uhlík	6,63	25,33
Kyslík	2,23	6,41
Kobalt	42,78	33,32
Měď	48,36	34,94

5. POROVNÁNÍ PB A CO ELEKTROD

Kobaltové elektrody byly rozdělné do dvojic a lišily se časem depozice. První dvojice se deponovala 15 minut, druhá dvojice 30 min a poslední 45 minut. Potenciál mezi elektrodami byl pro všechny dvojice 1,2V. Po depozici se z každé dvojice jedna elektroda umístila do elektrochemické cely. U těchto tří elektrod bylo provedeno měření kapacity v systému pro lithium iontové akumulátory. Jako elektrolyt v systému byl použit roztok LiPF_6 o koncentraci 1M. První elektroda s časem depozice 15 min dosáhla při prvním nabití hodnoty kapacity 116,39 mAh/g, z naměřené hodnoty byl spočítán nabíjecí a vybíjecí proud, kterým se nechala elektroda nabíjet do hodnoty 1 C po dobu 10 hodin. Takto bylo provedeno 10 cyklů, během kterých elektroda ztratila 8,95 % své kapacity. Elektroda s časem depozice 30 min měla o něco málo nižší kapacitu v prvním cyklu, a to 110 mAh/g. Po provedení 10 cyklů byl pokles kapacity 11,62 %. Poslední kobaltová elektroda deponovaná po dobu 45 min dosáhla v prvním cyklu na hodnotu 205 mAh/g. Tuto elektrodu se nepovedlo cyklovat. Po stanovení nabíjecího proud po prvním nabití se při spuštění cyklování elektroda chovala jako by vznikl mikro zkrat mezi elektrodami. Všechny kobaltové elektrody (až na cyklovanou elektrodu s časem depozice 45 min, kterou se nepodařilo dostat z elektrochemické cely) byly analyzovány následně na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Snímky ze SEM mikroskopu znázorňují, jak se mění velikost zrn během přibývajících času depozice. Také se zvětšujícím se časem depozice roste i velikost vzniklých dendritů, které mohou mít za následek selhání cyklování u poslední elektrody s časem depozice 45 min. Na snímcích z cyklovaných elektrod lze vidět změnu struktury způsobenou růstem pasivační vrstvy a částečně i konverzní reakcí, která je úplně reverzibilní pouze v ideálním případě.

Prvková analýza kobaltových elektrod ukázala, že během cyklování a růstu pasivační vrstvy se část elektrolytu vstřebává do vrstvy. První 15 min elektroda obsahovala až 11,32 hmotnostních procent fluoru. U druhé elektrody s časem depozice 30 minut to bylo 10,42 hmotnostních procent.

Stejně jako u kobaltových elektrod byly olověné elektrody rozdělené do dvojic. První dvojice byla deponovaná kontinuálním proudem bez nastavené střídy. Druhá dvojice měla nastavenou střídu 1:1 s časem 20 sekund na periodu. Testování elektrod proběhlo stejně jako u kobaltových elektrod. Kapacita elektrody s kontinuálním proudem dosáhla v prvním nabití na 85 mAh/g. Pokles kapacity po provedení 10 cyklů byl 93,9 %. Pokles kapacity byl nejspíše způsobem vznikající SEI vrstvou. Olověná vrstva na snímcích představuje „destičkovou“ strukturu. Tato struktura může být příčinou velkého poklesu kapacity, tím že se na plochách „destiček“ tvoří SEI vrstva z obou stran. Tato SEI vrstva pak tvoří větší bariéru pro lithiové ionty, a tak roste celková impedance elektrody. U elektrody se střídou 1:1 vznikl problém při pokusu otestovat elektrochemické vlastnosti a nebylo tak možné pokračovat v testování dané elektrody.

6. ZÁVĚR

Diplomová práce je v teoretické části zaměřena na znalosti vytváření tenkých vrstev elektrolytickou metodou, všeobecné principy a problematiku Li-ion akumulátorů, vlastnosti jednotlivých komponentů, důležitost použitého materiálu pro elektrody a jejich dopad na celkové chování a kapacitu akumulátoru. Praktická část práce je zaměřena konkrétněji na chování záporné elektrody. V současné době převládá většina Li-ion akumulátorů využívá pro zápornou elektrodu různé druhy uhlíku (čistý uhlík, grafit), které jsou omezené počtem lithia, které dokážou včlenit do struktury. Hlavním cílem práce, bylo zjistit možnosti využití tenké vrstvy přechodových kovů jako náhradu za uhlíkové záporné elektrody. Přechodové kovy byly zvolené díky jejich činnosti skrze konverzní reakcí, čímž mohou dosahovat několika násobné kapacity oproti uhlíkovým záporným elektrodám. Pro testování byly zvolené dva přechodové kovy fungující na konverzní reakci, a to olovo a kobalt. Z vybraných materiálu se vytvořily tenké vrstvy, které byly testovány z pohledu topologie, prvkového složení a naměřené kapacity. Materiálové změny byly analyzovány pomocí SEM mikroskopie, což nám umožnilo pozorovat změny struktury v podobě velikosti zrn a výskytu dendritů. Množství deponovaného přechodového kovu, bylo poté stanoveno pomocí X-Ray spektrometrie, která umožnila stanovení dalších prvků jako C, O, F.

Pro vytvoření tenkých vrstev olova a kobaltu byla využita elektrolytická metoda, při které byla depozice prováděná na měděný substrát. Depozice probíhala za přítomnosti elektrického proudu z namíchaného roztoku obsahující ionty daného kovu. Zhotoveno bylo 6 vzorků kobaltových elektrod a 4 vzorky olovených elektrod.

Testovacím kritériem kobaltových elektrod byl měnící se čas depozice. Jiný čas depozice způsobil jinou tloušťku deponované vrstvy. Z pohledu maximální kapacity dopadla nejlíp elektroda z časem depozice 45 minut, u které se povedlo dosáhnout v prvním nabití 205 mAh/g. Snímky z mikroskopu ukazují u většího času depozice i větší růst dendritů. To mohlo mít za následek selhání cyklování této elektrody. Z tohoto důvodu by oblast deponovaných kobaltových elektrod mohla další výzkum zaměřit na homogenitu vrstvy například lisováním deponované vrstvy.

Olovené vrstvy byly deponovány za konstantního proudu a do průchodu náboje 30 C. To zajistilo přibližně stejnou tloušťku deponované vrstvy na všech čtyřech elektrodách. Drobné rozdíly v tloušťce vznikly na základě rozdílné vzdálenosti elektrod od sebe během depozice. Testovacím parametrem u olovených elektrod byla střída proudu během depozičního procesu. Měnící se střída způsobovala změnu hustoty vytvořené vrstvy připomínající „destičkovou“ strukturu. V elektrochemické cele se povedlo otestovat pouze jedno ze dvou nastavení depozičního procesu. Šlo o elektrodu s kontinuálním proudem, kde bylo dosaženo 85 mAh/g kapacity. Na snímcích cyklované elektrody je vidět růst pasivační vrstvy na plochách „destiček“. Tím pasivační vrstva obklopí „destičky“ z obou stran což způsobí mnohem větší odpor pro lithiové ionty a roste tak

celková impedance elektrody. Tato vlastnost může stát za ztrátou 93,9% kapacity této elektrody. Případný další výzkumu by se mohl zaměřit na použití násobně větší střídy, například 50:1 pro názornější ukázkou hustší struktury a její vliv na růst pasivační vrstvy a celkovou impedanci elektrody. Stejně tak jako podrobnější zaměření na chování elektrody s kobaltovou vrstvou, např. studium vlivu lisovaných deponovaných vrstev by mohlo přinést lepší homogenitu a tím i eliminovat výskyt vysokých dendritů, které přináší riziko zkratu elektrod.

LITERATURA

- [1] PULKRÁBKOVÁ, Lenka. Elektrochemické systémy pro ukládání energie. Pardubice, 2018. Dostupné také z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/71759/PulkrabkovaL_Elektrochemicke_Systemy_HD_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [2] SVOBODA, Lukáš. VLIV KALANDROVÁNÍ NA VLASTNOSTI ELEKTROD LITHNO-IONTOVÝCH BATERIÍ. BRNO, 2017. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=152464. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [3] JULIEN, Christian, Alain MAUGER, Karim ZAGHIB a Henri GROULT. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. Inorganics [online]. 2014, 2(1), 132-154 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.3390/inorganics2010132. ISSN 2304-6740. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2304-6740/2/1/132/>
- [4] HORÁK, Pavel. Možnosti získávání vybraných kovů z Li-Ion baterií pyrometalurgickou cestou. Ostrava, 2019. Dostupné také z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/136506/HOR0318_FMT_N3923_3911T033_2019.pdf?sequence=1. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [5] JIRÁK, Tibor. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno, 2010. Dizertační práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [6] RYŠÁNKOVÁ, Lucie. Významné historické fyzikální experimenty. Brno, 2009. Dostupné také z: https://is.muni.cz/th/zqjz0/bakalarska_prace.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [7] Doplněk učebnice Halliday, D., Resnick, R., Walker, J.: Fyzika. 2009. Dostupné také z: <https://is.muni.cz/auth/of/ped/FC1006/podzim2018/DoplnekHRW.pdf>. (grant FRVŠ MŠMT „Inovace předmětu „Elektřina a magnetismus“, č.j.1151/2009.), [3.12.2020]
- [8] Řada napětí kovů. E-CHEMBOOK.EU Multimediální učebnice chemie pro gymnázia [online]. [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/rada-napeti-kovu>
- [9] HRUBÝ, František. Povrchová úprava 2. Praha: Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1961.
- [10] ARVOVÁ, Adéla. Elektrický proud v kvapalinách [online]. Brno, 2007 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://is.muni.cz/auth/th/nz683/Bakalarska_praca.pdf?fbclid=IwAR0M4WEmHEC0o4PopYQykCJQrIWO-TTgtjxZDTzvTZndl_6z34RGLDRmrJE. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [11] GAVENDOVÁ, Lenka. Pasivace a korozní ochrana kovových materiálů [online]. Brno, 2010 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z:

- https://is.muni.cz/auth/th/s5pm8/bc_prace.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [12] JANKŮ, Roman. SPÍNANÝ ZDROJ PRO GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ [online]. Brno, 2011 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=38790. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [13] JANKULÁR, T. Příprava a charakterizace elektrodových materiálů z elementární síry pro Li-ion akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech.
- [14] PETR, J. Nové materiály pro Li-iontové baterie pracující na principu konverze. Brno, 2013. 71 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc. FEKT VUT v Brně.
- [15] ČECH, O.; LIBICH, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J.: Nové trendy ve výzkumu elektrodových hmot pro Litho-iontové články, [online] 2012 [cit. 2013-30-04], Dostupné z www.elektrorevue.cz.
- [16] MÁCA, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J.; LIBICH, J.; FRK, M. Metal Oxides use in Lithium Batteries. In 36. Nekonvenční zdroje elektrické energie. 1. Vyškov: 2015. s. 100-103. ISBN: 978-80-02-02593- 1.
- [17] Chronopotentiometry (CP). PINE research [online]. 2020, 25. 3. 2020 [cit. 2021-4-26]. Dostupné z: <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/galvanostatic-methods/chronopotentiometry-cp/>
- [18] SOBOLA, PETR. STANOVENÍ MOŽNÉ PŘÍČINY KOROZNÍHO POŠKOZENÍ POVRCHU LITINOVÉ FORMY. BRNO, 2013. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [19] GARCIA, E.M., J.S. SANTOS, E.C. PEREIRA a M.B.J.G. FREITAS. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. Journal of Power Sources [online]. 2008, 185(1), 549-553 [cit. 2021-5-2]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.011
- [20] ŽABČÍKOVÁ, Simona. Využití uhlíkových elektrod v analýze potravin [online]. Pardubice, 2018 [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/awtznw/>. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [21] BÍLEK, Lukáš. Výzkum interkalačních vlastností elektrodových materiálů založených na přírodním grafitu [online]. Brno, 2018 [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/126899>. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [22] KRIŠTOF, PETR. Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂ [online]. 2013 [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=68125. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.

- [23] SALAJKOVÁ, Zita. Plazmonicky aktivní elektrochemické elektrody na bázi nanotrubic sulfidu wolframičitého pokrytých zlatými nanočásticemi [online]. Brno, 2017 [cit. 2021-5-10]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/68111>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Filip Ligmajer.
- [24] Bard J. A., Faulkner L. R.: Elektrochemical Methods Fundamentals and Applications, second edition John Wiley and sons, Inc, 2001.
- [25] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. Chemie prvků. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [26] MUCK, Alexander. Základy strukturní anorganické chemie. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1326-1.
- [27] EL-CELL [online]. [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std/#1488981460085-e861bb9e-5464>