VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

MATERIÁLY A KOMPONENTY PRO LITHNO-IONTOVÉ ZDROJE PROUDU

MATERIALS AND COMPONENTS FOR LITHIUM-ION POWER SOURCES

DISERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE Ing. TIBOR JIRÁK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, DrSc.
SUPERVISOR

BRNO 2010

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Dizertační práce

doktorský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Ing. Tibor Jirák ***ID:*** 21224
Ročník: 1 ***Akademický rok:*** 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: ***Termín odevzdání:***

Vedoucí práce: prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

prof. RNDr. Vladimír Aubrecht, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor dizertační práce nesmí při vytváření dizertační 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

Disertační práce se zabývá elektrodovými materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Konkrétně se jedná o dva typy materiálů, nanostrukturovaný $Li_4Ti_5O_{12}$ s vnitřním spinelovým uspořádáním a $LiCoO_2$ s vrstevnatou strukturou. Byly zkoumány elektrochemické vlastnosti, strukturní a prvkové charakteristiky s důrazem na technologicky nový materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ jeho využití v praxi. Dále se práce zaměřuje na vliv příměsových látek a elektrolytů na vlastnosti elektrodových materiálů obsahující jako aktivní složku výše uvedené chemické sloučeniny.

Nízká výrobní cena, environmentální bezpečnost a obdržené výsledky elektrochemických měření a strukturních analýz poukazují na široké možnosti uplatnění materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ v oblasti elektrochemie.

Klíčová slova

lithno-iontové akumulátory, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiCoO_2$, Li-ion, elektrodový materiál, komponent, aprotický elektrolyt, interkalace, lithium

Abstract

The dissertation thesis deals with electrode materials and components for lithium-ion power sources. The thesis works with two different kinds of materials, concretely nanostructured $Li_4Ti_5O_{12}$ with spinel basis and $LiCoO_2$ with layered structure. The electrochemical properties, structure and element analysis and utilization possibilities in electrochemical industry of new technological electrode material $Li_4Ti_5O_{12}$ were investigated. The influences of admixtures and electrolytes on characteristics of electrode materials with aforesaid active masses were also examined.

Low cost price, environmental safety and obtained results of electrochemical measurements and structure analysis refer to wide possibilities of usage electrode material $Li_4Ti_5O_{12}$ in the field of electrochemistry.

Keywords

lithium-ion accumulators, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiCoO_2$, Li-ion, electrode material, component, aprotic electrolyte, intercalation, lithium

Bibliografická citace

JIRÁK, T. *Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma "Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu" vypracoval samostatně pod vedením školitele prof. Ing. Jiřího Vondráka, DrSc., s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury.

V Brně dne 30.8.2010

.....

Ing. Tibor Jirák

Poděkování

Velmi rád bych poděkoval školiteli mého doktorského studia prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů disertační práce a za všestrannou pomoc kdykoliv v průběhu celého studia. Dále děkuji doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za věcné připomínky, cenné informace a množství praktických rad. Děkuji společnosti Elmarco s.r.o. za poskytnutí elektrodového materiálu a spolupráci na společném projektu. Také bych rád poděkoval všem kolegům z Ústavu elektrotechnologie, VUT v Brně, zmíněným i nezmíněným v této práci, za vytvoření vynikajícího pracovního kolektivu a atmosféry.

Nakonec bych chtěl poděkovat své milované ženě Janče za její trpělivost, lásku a oporu a celé rodině za poskytnuté zázemí a morální podporu.

Obsah

Teoretická část 1
1. Úvod 1
2. Charakterizace článků 3
2.1 Primární články 3
2.2 Sekundární články 4
2.2.1 Olověné akumulátory 4
2.2.2 NiCd akumulátory 5
2.2.3 NiMH akumulátory 5
2.2.4 Li-ion akumulátory 6
2.2.4.1 Li-ion akumulátory – kladné elektrodové materiály 9
2.2.4.2 Li-ion akumulátory – záporné elektrodové materiály 13
2.2.4.3 Li-ion akumulátory – elektrolyty 15
2.2.4.4 Li-ion akumulátory - interkalační proces 16
2.2.4.5 Li-ion akumulátory – použití v praxi 20
3. Skladování elektrochemických zdrojů proudu 21
4. Recyklace elektrochemických zdrojů proudu 22
5. Metodiky a analýzy 24
5.1 Cyklická voltametrie 24
5.2 Galvanostatické cyklování 26
5.3 Impedanční spektroskopie 27
5.4 Elektronová mikroskopie – Transmisní elektronový mikroskop (TEM) 28
5.5 Elektronová mikroskopie – Skenovací elektronový mikroskop (SEM) 29
5.6 Energiově disperzní analýza (EDAX) 31
5.7 Rentgenová difrakční analýza (XRD) 31
6. Laboratorní vybavení 32
6.1 Potenciostat 32
6.2 Suchý box 33
6.3 Měřicí cela 34
Experimentální část 35
7. Elektrodové materiály $Li_4Ti_5O_{12}$ s spinelovou strukturou 35
7.1 Strukturní a mikroskopické analýzy 36
7.1.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD) 36
7.1.2 Elektronová mikroskopie SEM 42

7.1.3 Energiově disperzní analýza (EDAX) 42
7.1.4 Elektronová mikroskopie HRTEM 48
7.2 Elektrochemická měření $Li_4Ti_5O_{12}$ 52
7.2.1 Cyklická voltametrie 53
7.2.2 Chronopotenciometrická měření 63
7.2.3 Impedančně spektrální analýza 71
7.2.4 QCM analýza 75
8. Elektrodové materiály $LiCoO_2$ s vrstevnatou strukturou 83
8.1 Strukturní a mikroskopické analýzy 84
8.1.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD) 84
8.1.2 Elektronová mikroskopie SEM 86
8.1.3 Energiově disperzní analýza (EDAX) 86
8.2 Elektrochemická měření $LiCoO_2$ 96
8.2.1 Chronopotenciometrická měření 96
9. Závěr 105
10. Seznam použité literatury 107
11. Seznam příloh 111
11.1 Křemíkové elektrodové materiály pro Li – ion akumulátory
11.2 Elektrolyty s zvýšeným bodem vzplanutí pro Li – ion akumulátory

Seznam použitých symbolů a zkratek

Li-ion	lithno-iontový akumulátor
XRD	rentgenová difrakční analýza, X-Ray diffraction
EDAX	energiově disperzní analýza, Energy-dispersive X-Ray spectroscopy
SEM	skenovací elektronová mikroskopie, Scanning electron microscopy
HRTEM	vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie, High-resolution transmission electron microscopy
CV	cyklická voltametrie, Cyclic voltammetry
EIS	impedační spektroskopie, Electrochemical impedance spectroscopy
GLV	galvanostatické cyklování
C	charging rate, rychlosti nabíjení / vybíjení u galvanostatického cyklování
QCM	křemenné mikrováhy, Quartz crystal microbalance
EC	ethylenkarbonát, $C_3H_4O_3$
DMC	dimethylkarbonát, $C_3H_6O_3$
PTFE	teflonová emulze, polytetrafluorethylen
EG	expandovaný grafit
PVDF	pojivo, polyvinyliden difluorid, KYNAR®
NMP	rozpouštědlo, C_5H_9NO, N-methyl-2-pyrrolidon

Seznam obrázků

Obr. 1 – Strukturní uspořádání elektrodových materiálů, grafit (vlevo), $LiCoO_2$ (uprostřed), $Li_4Ti_5O_{12}$ (vpravo) 7
Obr. 2 – Příklady provedení Li-ion akumulátoru, prizmatický (vlevo), spirálový (vpravo) 7
Obr. 3 – Vrstevnatá struktura materiálu $LiCoO_2$ 11
Obr. 4 – Ideální spinelové struktury λ-MnO_2 a $LiMn_2O_4$ 11
Obr. 5 – Materiály pro kladnou elektrodu $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ (případně $Li_4Ti_5O_{12}$ pro záp. eldu) 12
Obr. 6 – Grafitová struktura – vrstva (vlevo), 2H grafit (uprostřed), 3R grafit (vpravo) 14
Obr. 7 – Interkalace lithných iontů do grafitové struktury 14
Obr. 8 – Expandovaný grafit, mikroskopický pohled 14
Obr. 9 – Uhlíkové nanotrubice, model, jednostěnné (vlevo), vícestěnné (vpravo) 15
Obr. 10 – Struktura interkalátu 17
Obr. 11 – Interkalační proces 19
Obr. 12 – Předpokládaný nárůst výroby hmot pro Li-ion akumulátory (vlevo), v porovnání s ostatními elektrochemickými zdroji proudu 21
Obr. 13 – Příklad recyklační procesu 23
Obr. 14 – Předpoklad recyklovaného lithia z li-ion akumulátorů 23
Obr. 15 – Průběh přikládaného napětí na elektrody (vlevo), voltamogram (vpravo) 24
Obr. 16 - Katodicko - anodická křivka voltamogramu 25
Obr. 17 – Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely 28
Obr. 18 - Konstrukce TEM mikroskopu 29
Obr. 19 - Konstrukce SEM mikroskopu (vlevo), rozdíly ve velikosti vybuzeného objemu pro jednotlivé signály (vpravo) 30
Obr. 20 – Principiální schéma XRD analýzy 32
Obr. 21 – Potenciostaty PGSTAT12 (vlevo), VSP (vpravo) 33
Obr. 22 – Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP 33
Obr. 23 – Schéma zapojení a náčrt měřicího přípravku 34
Obr. 24 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – difraktogram 37
Obr. 25 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – difraktogram 38
Obr. 26 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – difraktogram 39
Obr. 27 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – difraktogram 40
Obr. 28 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – cyklovaný – difraktogram 41

Obr. 29 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 1000x 43
Obr. 30 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 2500x 43
Obr. 31 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 5000x 44
Obr. 32 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 10000x 44
Obr. 33 – EDX analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – prvkové zastoupení 45
Obr. 34 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 2500x 46
Obr. 35 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 5000x 47
Obr. 36 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 10000x 47
Obr. 37 - HRTEM $Li_4Ti_5O_{12}$ (0.1 µm) 49
Obr. 38 - HRTEM $Li_4Ti_5O_{12}$ (100 nm) 49
Obr. 39 - HRTEM $Li_4Ti_5O_{12}$ (5 nm) 50
Obr. 40 – Chronopotenciometrické měření a analýza impedanční spektroskopie lithno-iontového poločlánku $Li_4Ti_5O_{12}$/Li, elektrolyt 1M $LiPF_6$ /EC-DMC (1:1) 53
Obr. 41 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$ 54
Obr. 42 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$ 55
Obr. 43 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$ 56
Obr. 44 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$ 57
Obr. 45 – Cyklická voltametrie 58
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 46 – Cyklická voltametrie 59
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 47 – Cyklická voltametrie 60
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 48 – Chronopotenciometrické cyklování 100% $Li_4Ti_5O_{12}$ 64
Obr. 49 – Chronopotenciometrické cyklování 65
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 50 – Chronopotenciometrické cyklování 66
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 51 – Chronopotenciometrické cyklování 67
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 52 – Chronopotenciometrické cyklování 68
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 53 – Chronopotenciometrické cyklování 69
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE
Obr. 54 – EIS 100% $Li_4Ti_5O_{12}$ 72
Obr. 55 – EIS 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE 73

Obr. 56 – EIS 70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE 74
Obr. 57 – Analýza QCM a cyklická voltametrie 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE 76
Obr. 58 – Cyklická voltametrie 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE 77
Obr. 59 – Analýza QCM 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE 77
Obr. 60 – Analýza QCM a cyklická voltametrie 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE 78
Obr. 61 – Analýza QCM 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE 79
Obr. 62 – XRD analýza $Li_{1.1}Ni_{0.2}Co_{0.8}O_2$ – difraktogram 85
Obr. 63 - SEM $Li_{1.1}CoO_2$ – zvětšení 1200x 87
Obr. 64 - SEM $Li_{1.1}CoO_2$ – zvětšení 2000x 88
Obr. 65 - SEM $Li_{1.1}CoO_2$ – zvětšení 3500x 88
Obr. 66 - SEM $Li_{1.1}CoO_2$ – zvětšení 8000x 89
Obr. 67 – EDX analýza $Li_{1.1}CoO_2$ – prvkové zastoupení 90
Obr. 68 - SEM $Li_{1.1}Ni_{0.2}Co_{0.8}O_2$ – zvětšení 2500x 91
Obr. 69 - SEM $Li_{1.1}Ni_{0.2}Co_{0.8}O_2$ – zvětšení 3500x 92
Obr. 70 - SEM $Li_{1.1}Ni_{0.2}Co_{0.8}O_2$ – zvětšení 6500x 92
Obr. 71 - SEM $Li_{1.1}Ni_{0.2}Co_{0.8}O_2$ – zvětšení 10000x 93
Obr. 72 – EDX analýza $Li_{1.1}Ni_{0.2}Co_{0.8}O_2$ – prvkové zastoupení 94
Obr. 73 – Chronopotenciometrické cyklování 98
85% $Li_{1.1}Ni_{0.1}Co_{0.9}O_2$ + 10% uhlíkové nanotrubice + 5% PVDF
Obr. 74 – Chronopotenciometrické cyklování 99
90% $Li_{1.1}Mn_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.3}O_2$ + 8% uhlíkové nanotrubice + 2% PVDF
Obr. 75 – Chronopotenciometrické cyklování 100
90% $Li_{1.1}Ni_{0.1}Co_{0.9}O_2$ + 8% uhlíkové nanotrubice + 2% PVDF
Obr. 76 – Chronopotenciometrické cyklování 101
85% $Li_{1.1}Mn_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.3}O_2$ + 10% saze A + 5% PVDF
Obr. 77 – Chronopotenciometrické cyklování 102
90% $Li_{1.1}Ni_{0.1}Co_{0.9}O_2$ + 8% expandovaný grafit + 2% PVDF
Obr. 78 – Nanokřemíková vlákna, stav při procesu cyklování (vlevo), Př. 1
mikroskopické fotky (uprostřed, vpravo) [21]
Obr. 79 – Elektrolyticky nanesená křemičitá vrstva – mikroskopické fotografie Př. 1
elektrolyt "1M $(C_2H_5)_4NBF_4$ v EC:DMC (1:1)"
zárodečný roztok "elektrolyt + $SiCl_4$ (1:1)"
Obr. 80 – Cyklická voltametrie křemičité vrstvy nanesené elektrolyticky Př.1
Obr. 81 – Cyklická voltametrie - křemičité vrstva vs. elektrolyt Př. 1
(bez Si vrstvy na Ni elektrodě)
Obr. 82 – Sulfolan $C_4H_8O_2S$, syntéza (vlevo), 3D model (vpravo) Př. 2

Obr. 83 – AIBN rozklad – vznik dusíku Př. 2
Obr. 84 – Impedanční spektroskopie (Gel 1 – viz tabulka), potenciál 0 V vs. Cu, frekvenční rozsah 1 MHz ÷ 10 mHz Př. 2
Obr. 85 – Impedanční spektroskopie (Gel 2 – viz tabulka), potenciál 0 V vs. Cu, frekvenční rozsah 1 MHz ÷ 10 mHz Př. 2

Seznam tabulek

Tab. 1 – Kladné elektrodové materiály 12
Tab. 2 – Nejpoužívanější lithné soli pro přípravu elektrolytů 16
Tab. 3 – XRD analýza – zastoupení materiálových složek 37
Tab. 4 – XRD analýza – zastoupení materiálových složek 38
Tab. 5 – XRD analýza – zastoupení materiálových složek 40
Tab. 6 – Cyklická voltametrie , číselné vyhodnocení grafických výsledků 62
Tab. 7 – Chronopotenciometrické cyklování 100% $Li_4Ti_5O_{12}$ 64
Tab. 8 – Chronopotenciometrické cyklování 65
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Tab. 9 – Chronopotenciometrické cyklování 66
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Tab. 10 – Chronopotenciometrické cyklování 67
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
Tab. 11 – Chronopotenciometrické cyklování 68
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE
Tab. 12 – Chronopotenciometrické cyklování 69
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE
Tab. 13 – XRD analýza – zastoupení materiálových složek 85
Tab. 14 – Chronopotenciometrické cyklování 98
85% $Li_{1.1}Ni_{0.1}Co_{0.9}O_2$ + 10% uhlíkové nanotrubice + 5% PVDF
Tab. 15 – Chronopotenciometrické cyklování 99
90% $Li_{1.1}Mn_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.3}O_2$ + 8% uhlíkové nanotrubice + 2% PVDF
Tab. 16 – Chronopotenciometrické cyklování 100
90% $Li_{1.1}Ni_{0.1}Co_{0.9}O_2$ + 8% uhlíkové nanotrubice + 2% PVDF
Tab. 17 – Chronopotenciometrické cyklování 101
85% $Li_{1.1}Mn_{0.3}Ni_{0.3}Co_{0.3}O_2$ + 10% saze A + 5% PVDF
Tab. 18 – Chronopotenciometrické cyklování 102
90% $Li_{1.1}Ni_{0.1}Co_{0.9}O_2$ + 8% expandovaný grafit + 2% PVDF
Tab. 19 – Tepelná odolnost gelových polymerních elektrolytů Př. 2

Teoretická část

1. Úvod

Předkládaná disertační práce se zabývá problematikou lithno-iontových akumulátorů a to především z hlediska materiálového, avšak není zanedbán ani ekonomický aspekt. Práce klade hlavní důraz na část výzkumnou, ve které jsou přesně popsány postupy vedoucí k dosaženým výsledkům. Je provedeno i ekonomické zhodnocení možnosti uvedení elektrodových materiálů do průmyslové praxe.

Disertační práce zahrnuje dvě hlavní oblasti výzkumu, přičemž první se zabývá novými elektrodovými materiály $Li_4Ti_5O_{12}$ na bázi spinelové struktury. Druhá část práce zpracovává téma elektrodových materiálů LiCoO2, které jsou součástí komerčně využívaných Li-ion baterií. Získané výsledky elektrochemických měření a materiálových analýz elektrodových materiálů (v modifikovaném i v čistém stavu) jsou následně zhodnoceny a elektrodové hmoty mezi sebou porovnány.

Elektrodový materiál $Li_4Ti_5O_{12}$, jehož výzkum a testování je stěžejní částí práce, byl připraven společně s materiálem $LiCoO_2$ v laboratořích Ústavu elektrotechnologie, Vysokého učení technického v Brně. Aktivní složkou experimentálně nových nanostruturovaných elektrodových materiálů na bázi spinelové struktury byl zvolen $Li_4Ti_5O_{12}$. Tato elektrochemická sloučenina byla syntetizována ve firmě Elmarco s.r.o., která se zabývá výrobou textilních nanovláken a nanostrukturovaných materiálů. Vlastnosti elektrod na bázi nanostrukturovaného materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ byly porovnány poté s komerčně známým elektrodovým materiálem $LiCoO_2$. Obdržená data, výsledky elektrochemických měření, strukturních a prvkových analýz byly následně konzultovány s průmyslovými partnery a s úspěchem prezentovány na tuzemských i zahraničních vědeckých setkáních.

Práce také obsahuje dvě přílohy “Křemíkové elektrodové materiály pro Li – ion akumulátory“ a “Elektrolyty s zvýšeným bodem vzplanutí pro Li – ion akumulátory“. První příloha se zabývá novými vysokokapacitními křemíkovými elektrodovými materiály. Druhá příloha zpracovává téma zvýšení bezpečnosti lithno-iontových akumulátorů pomocí elektrolytů na bázi sulfolanu s zvýšenou teplotní odolností.

Cíle disertační práce:

- modifikace aktivní hmoty $LiCoO_2$ příměsemi alkalických a jiných kovů,
- optimalizace poměru příměsí kovů v aktivní hmotě $LiCoO_2$,
- vliv přípravy a vodivých příměsí (expandovaný grafit, uhlíkové nanotrubice) na elektrochemické vlastnosti aktivní hmoty $LiCoO_2$,
- stanovení elektrochemických vlastností aktivní hmoty $Li_4Ti_5O_{12}$ a porovnání vlivu příprav a vodivých příměsí (expandovaný grafit, uhlíkové mnohostěnné nanotrubice),
- vliv druhu kapalného elektrolytu na aktivní hmoty $LiCoO_2$ a $Li_4Ti_5O_{12}$ - vliv rozpouštědel (EC, DEC, DMC) a lithných solí ($LiClO_4$, $LiPF_6$ apod.),
- sestavení a proměření elektrochemických vlastností lithno-iontového poločlánku z aktivní hmoty $Li_4Ti_5O_{12}$,
- stanovení možnosti využití aktivní hmoty $Li_4Ti_5O_{12}$ v praxi.

2. Charakterizace článků

2.1 Primární články

Baterie označované jako primární nejsou schopné snadno a efektivně se elektricky dobíjet a proto jsou pouze jednou vybity a poté zlikvidovány. Velké množství primárních článků, v nichž je elektrolyt obsažen jako absorpční nebo separační materiál se nazývají jako suché články. Primární baterie jsou velice výhodné, disponují nízkou cenou a představují malý zdroj napájení. Výhody, které se uvádí u primární baterie jsou dobrá životnost, vysoká hustota energie, snadná údržba a použití. Ačkoliv velkokapacitní primární baterie jsou používány ve vojenských aplikacích, signalizování, pohotovostním režimu, většina primárních baterií jsou všeobecně známé jako válcové články a ploché baterie nebo vícečlánkové baterie užívající komponent těchto článků. [1]

Hlavní vlastností primárních článků je velmi omezená možnost jejich opětovného nabíjení. Tyto články jsou určeny pro jednorázové použití a znehodnotí se vybitím. Problém nastává ve vlastnostech, kde probíhají oxidačně redukční reakce, které jsou téměř nevratné a v některých případech dokonce nemožné. Jejich opětovné nabíjení může být navíc doprovázeno vznikem plynů uvnitř článků (plynování), následně také případným prosakováním elektrolytu. Primární články se obvykle dělí na suché články, články na bázi lithia a články tepelné.

Název "suché články" je odvozen od vlastností, které obsahuje použitý elektrolyt. Ten to totiž zahuštěn a má pastovitou nebo gelovou konzistenci. V průběhu vybíjení vznikají u suchých článků v blízkosti elektrod tuhé i plynné látky. V případě tuhých látek zůstávají s elektrodami v trvalém kontaktu, u plynných postupně unikají do okolí. Zpětný proces většinou nebývá možný. V těchto případech plynné látky již nemusí být obsaženy a v případě tuhých látek je schopna v reálném čase reagovat jen velmi tenká vrstva přiléhající k příslušné elektrodě. [2]

Primární lithiové napájecí články jsou v současné době už zcela běžně používány ve všech vyspělých zemích světa a mají výborné parametry a charakteristiky. V současné době dosahují kapacity řádově desítek *Ah* a pulzně jsou schopny dodávat proud i více než 3 *A*. Velikost jejího náboje je určena poměrnou atomovou hmotností. Platí, že 7 *g* lithia odevzdá stejný náboj jako 103,5 *g* olova. K celkové energii lithiových baterií pak přispívá, že lithium ve svých elektrolytech je ze všech existujících látek nejvíce negativní. Lithiové baterie potom představují chemické zdroje proudu s největší možnou měrnou energií. Nedostatkem je jejich

doposud vysoká cena plynoucí z nároků na technologii výroby (vyloučení vody a vodné vlhkosti z jakéhokoliv procesu při výrobě z důvodu samovznícení případně výbuchu, avšak tento problém je možno nalézt i v Li-ion sekundárních článcích). [3]

2.2 Sekundární články

Narozdíl od primárních baterií se mohou sekundární opakovaně použít. Výše zmíněné baterie lze tedy nabíjet elektricky, po vybití a uvedení do původního stavu se provádí prostřednictvím proudu procházejícím skrze ně v opačném směru než je vybíjecí proud. Jsou to tzv. paměti pro elektrickou energii a jsou známé také jako paměťové baterie nebo akumulátory. Chemické reakce, které v těchto bateriích probíhají, jsou vratné, avšak ne plně neboť dochází vždy k elektrochemické degradaci použitých materiálů a k s tím spojenému poklesu kapacity a podobně. Energetické hustoty sekundárních baterií jsou obecně nižší než u primárních baterií, ale jejich schopnost obnovení procesem dobíjení samozřejmě je určuje jako prvotně lepší formu pro dlouhodobé využití.

Výběr několika druhů nejpoužívanější sekundárních baterií bude prezentován níže, přičemž důraz bude kladen na lithno-iontové akumulátory.

2.2.1 Olověné akumulátory

Jedním z nejběžnějších a nejvíce zastoupených sekundárních akumulátorů je olovněná baterie. Nejvíce je tento druh akumulátoru využíván v automobilovém průmyslu, dále pak jako zálohový zdroj energie pro počítače (UPS) a jiné systémy. Pro svoji váhu nejsou běžně využívány v přenosných spotřebičích. Dále pak nevýhoda v přítomnosti ekologicky závadného olova také nepřispívá k jejich většímu uplatnění v budoucnosti, avšak díky nízké ceně jsou ještě stále vysoce využívány.

Tento druh akumulátoru je nutné skladovat vždy v nabitém stavu. Pokud by došlo k vybití a následnému uskladnění, dojde k nenávratné ztrátě kapacity až ke zničení akumulátoru – sulfatace elektrod. Doporučuje se proto při skladování minimálně 1x ročně tyto akumulátory nabít. Nevýhodou olovených akumulátoru je též zhoršení elektrických vlastností při použití v mezních teplotách ať již kladných nebo záporných. Při vysokých teplotách vzrůstá kapacita, ale také se výrazně zvyšuje samovybíjení. [4]

Aktivním materiálem záporné elektrody je porézní olovo a materiálem kladné elektrody je oxid olovičitý (PbO_2). Při nárůstu vybíjecích proudů klesá využitelná kapacita

akumulátoru a zkracuje se doba, po kterou může být akumulátor vybíjen. Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová. Hustota kyseliny nabitého akumulátoru je 1,24g/cm^3 až 1,28g/cm^3, tato hustota klesá při vybíjení a tím i elektrická vodivost. [4]

Oxidačně redukční děje probíhající při nabíjení a vybíjení oloveného akumulátoru lze popsat touto chemickou reakcí:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \quad (1)$$

2.2.2 NiCd akumulátory

Tyto akumulátory jsou používány pro velmi příznivé vlastnosti s ohledem na poměr hmotnosti ke kapacitě. K hlavním přednostem patří vysoká spolehlivost, možnost odběru velmi vysokých proudů, schopnost rychlého a velmi rychlého nabíjení, velký rozsah pracovních teplot pro vybíjení (-40 °C až + 70 °C), výborné mechanické vlastnosti, univerzálnost a relativně malá změna napětí v průběhu vybíjení.

Tyto akumulátory je možné skladovat ve vybitém stavu bez újmy na elektrických vlastnostech v podstatě libovolnou dobu, ale pokud jsou v nabitém stavu nepoužívány, dochází k jejich úplnému vybití za přibližně 3 měsíce.

Nevýhodami je tzv. paměťový efekt, z čehož vyplývá nutnost nabíjení v úplně vybitém stavu, aby nedocházelo k poklesu kapacity. Dalšími nevýhodami je ekologická zátěž, tedy obsah těžkých kovů (kadmium), menší měrná energie vztažená na hmotnost nebo objem a náhlý pokles napětí na konci vybíjení. [5]

Kladnou elektrodu tvoří hydroxid nikelnatý, zápornou hydroxid kademnatý a elektrolytem těchto akumulátorů je vodný roztok hydroxidu draselného. Jmenovité napětí je 1,2 V.

Oxidačně redukční děje probíhající při nabíjení a vybíjení lze popsat touto chemickou reakcí:

$$2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 \leftrightarrow 2NiOOH + Cd + 2H_2O \quad [4] \ (2)$$

2.2.3 NiMH akumulátory

Za další baterie typologicky navazujícími na NiCd akumulátory jsou akumulátory NiMH. Funkčností jsou podobné NiCd, ale oproti výše zmíněnému typu obsahují několik výhod. Mají vetší kapacitu, neobsahují jedovaté kadmium (nižší ekologická zátěž pro životní prostředí) a netrpí paměťovým efektem. Je možné je tedy nabíjet, i když nejsou zcela vybité.

Mají uplatnění hlavně tam, kde byly dříve používány NiCd akumulátory s vekou měrnou energií. [5]

Skladují se v nabitém stavu a každých 6 měsíců je třeba je dobít na 50% jmenovité kapacity. Jmenovité napětí je stejné jako u NiCd a to 1,2V.

Mezi jejich nevýhody patří menší rozsah klimatických a mechanických odolností, větší samovybíjení, větší vnitřní impedance a vyšší cena vztahující se k obtížnější výrobě a hůře dosažitelným surovinám potřebným k výrobě. Nejsou také vhodné pro velmi rychlý nabíjecí proces a extrémně velké vybíjecí proudy.

Kladná elektroda NiMH akumulátorů má stejnou konstrukci a stejné složení aktivní hmoty jako kladná elektroda NiCd akumulátorů. Záporná elektroda obsahuje jako elektrochemicky aktivní látku kovovou slitinu.

Oxidačně redukční děje probíhající při nabíjení a vybíjení:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + 2H_2O + e^- \quad [5]\ (3)$$

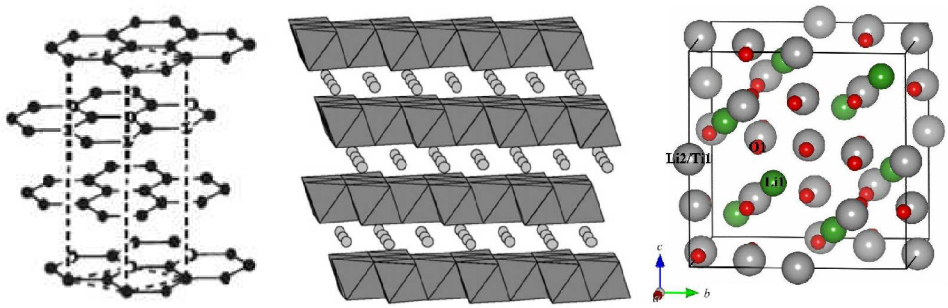
2.2.4 Li-ion akumulátory

Lithno-iontové baterie jsou v současné době jedny z nejpoužívanějších elektrochemických zdrojů energie v přenosných zařízeních běžné spotřební elektroniky. Mezi největší výhody se řadí vysoké napětí článku okolo 3,7 V a bezesporu vysoká měrná energie běžně 150 Wh/kg. Díky své vysoké energetické hustotě vytlačuje tento typ současné NiCd a NiMH články z mobilních přístrojů a dalších přenosných přístrojů. Nevýhody Li-ion baterií nejsou závažné, ale i musí se u nich počítat s vyšší cenou a nízkou odolností proti přebíjení.

Elektrody Li-ion článků jsou velice tenké (kolem 200 μm) a jsou z tzv. interkalačních sloučenin (sloučeniny, které mohou do své krystalové mřížky přijmout cizí atom). Každá Li-ion baterie kromě konstrukčních prvků se skládá ze tří částí: kladné, záporné elektrody a iontově vodivého elektrolytu. Obě elektrody jsou tvořeny tzv. interkalačními hostitelskými látkami, v nichž elektrochemická reakce představuje proces, při němž. ionty lithia (Li^+) přecházejí mezi kladnou a zápornou elektrodou pomocí iontově vodivého elektrolytu.

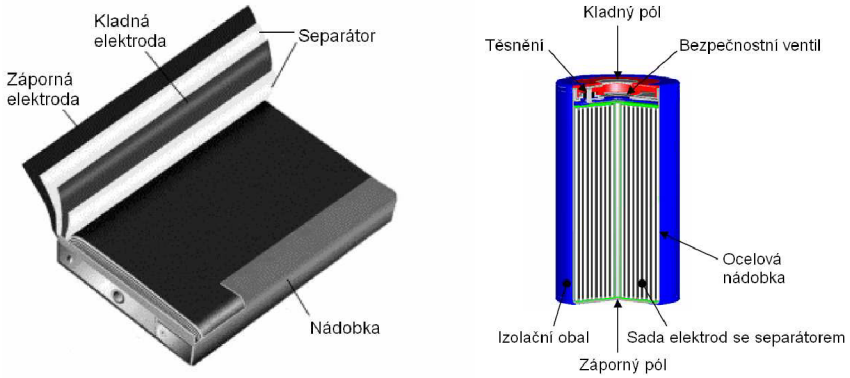
Pro kladnou elektrodu se nejčastěji používá materiál oxidů kovu s vrstevnatou strukturou, například oxid lithia a kobaltu $LiCoO_2$ (kobaltitan lithný) nebo materiál s spinelovou strukturou, například oxid lithia a manganu $LiMn_2O_4$ nebo $Li_4Ti_5O_{12}$ (lithium titanát) obsažený na příslušném kolektoru. Zápornou elektroda je většinou vyrobena opět z vrstevnatého materiálu nebo materiálu s tunelovou strukturou. Jako jeden z nejznámějších uváděných materiálů je používán grafit a jeho obměny. V nabíjecím a vybíjecím procesu jsou

ionty lithia vkládány nebo odnímány z intersticiálního prostoru mezi atomovými vrstvami uvnitř aktivních materiálů. [6]



Obr. 1 – Strukturní uspořádání elektrodových materiálů, grafit (vlevo), LiCoO2 (uprostřed), Li4Ti5O12 (vpravo)

Používaným elektrolytem je směs kapalných látek, lithných solí (nejčastěji LiPF6) a organických rozpouštědel. Dále je do baterie vložen separátor, jenž odděluje kladnou a zápornou elektrodu baterie. Separátor se obvykle vyrábí buď z tkaného nebo plstěného nylonu. Tento materiál je relativně porézní k tomu, aby mohl zajistit mikroporézní iontovou vodivou cestu pro elektrolyt. Mikroporézní membrána se využívá také jako plynová bariéra a zároveň nabízí minimální iontový odpor.



Obr. 2 – Příklady provedení Li-ion akumulátoru, prizmatický (vlevo), spirálový (vpravo) [2]

První baterie, které byly na trhu a většina aktuálně dostupných, využívaly $LiCoO_2$ jako materiál pro kladnou elektrodu. Oxid lithia a kobaltu nabízí dobrý elektrický výkon, je snadno přístupný, má dobré bezpečnostní vlastnosti, avšak toxicita kobaltu tvoří významný problém, jenž je nyní řešen kupříkladu pomocí materiálů obsahující netoxické kovy. V poslední době se tedy používají výše zmíněné $LiMn_2O_4$, méně toxický oxid lithia niklu a kobaltu $LiNi_{1-x}Co_xO_2$, dále $LiFePO_4$, případně $Li_4Ti_5O_{12}$ apod. Tyto materiály také dovolují díky své struktuře vývoj

článků a baterií se zlepšeným výkonem (vyšší kapacita a proudová zatížitelnost). Záporná elektroda v prvních Li-ion akumulátorech byla tvořena především materiálem zvaným koks. Po důkladném prozkoumání elektrochemických vlastností grafitu, se stal používaným jako materiál pro zápornou elektrodu, který může nabídnout vyšší měrnou kapacitu se zlepšenou životností. [7]

Speciální úpravou baterie Li-ion vzniká akumulátor nesoucí označení Li-pol. Rozdíl spočívá především v elektrolytu, jenž je místo kapalného nyní pevný (polymerový kompozit).

Tyto články vynikají především nízkou hmotností a vysokou energetickou hustotou. Jmenovité napětí Li-pol článku je 3,6 V a v provozu nesmí hodnota napětí na Li-pol akumulátoru klesnout resp. vzrůst pod/nad uvedenou mez 3.0 V ÷ 4.2 V, jinak dojde k degradaci baterie a jejímu nevratnému poškození. Akumulátory jsou zcela bezpečné, avšak nedodržení správného postupu při nabíjení vede k přehřátí článku a jeho poškození vyvíjenými plyny. Pokud teplota uvnitř článku překročí cca 150 °C, dojde k zahájení exotermní chemické reakce a v důsledku toho může na vzduchu po poškození obalu baterie dojít k explozi článku a k vzniku požáru. [8]

V porovnání s typem Li-Ion je Li-Pol při stejné kapacitě asi o 10% až 15% lehčí, o 10% až 20% objemnější, lépe pracuje v nižších teplotách, ale s postupem času ztrácí kapacitu rychleji než článek Li-Ion.

Poptávka po Li-ion bateriích vzrůstá od konce devadesátých let. Pokrok v oblasti vývoje těchto typů baterií je značný a i nadále se počítá s jejich uplatněním v elektronických zařízeních.

Výhody Lithno-iontových akumulátorů:

- velký teplotní rozsah funkčnosti baterie (-40 °C ÷ 60 °C),
- dlouhá životnost (500 ÷ 2000 cyklů nebo 5 let) při hraniční hodnotě minimální kapacity udané normou (cca 80 %),
- bezúdržbové články,
- dlouhá skladovatelnost – pokud neklesne hodnota napětí baterie pod hodnotu degradace elektrodového materiálu,
- nízká míra samovybíjení (cca 5 %/měsíc),
- téměř nulový paměťový efekt,
- vysoká coulombická a energetická účinnost,
- vysoká hodnota nominálního napětí oproti jiným článkům (např. 3.6),
- vysoký výkon,
- vysoká specifická energie energie (až 200 *Wh/kg*) a napětí článku (2.5V ÷ 4.2 V),
- velké množství typů a tvarů – možnost přizpůsobení se průmyslovým aplikacím.

Nevýhody Lithno-iontových akumulátorů:

- vysoká pořizovací cena – náročný technologický postup výroby spojený s nutností instalace ochranných obvodů,
- degradace elektrodových materiálů při vyšších (> 60 °C) a nízkých (< -40 °C) teplotách,
- potřeba ochranných obvodů – ochrana před úplným vybitím baterie a tím i degradaci elektrodových materiálů,
- snížení kapacity baterie při procesu přebíjení (vysoké rychlosti nabíjení/vybíjení),
- nemožnost úplného vybití bez ztráty kapacity.

2.2.4.1 Li-ion akumulátory – kladné elektrodové materiály

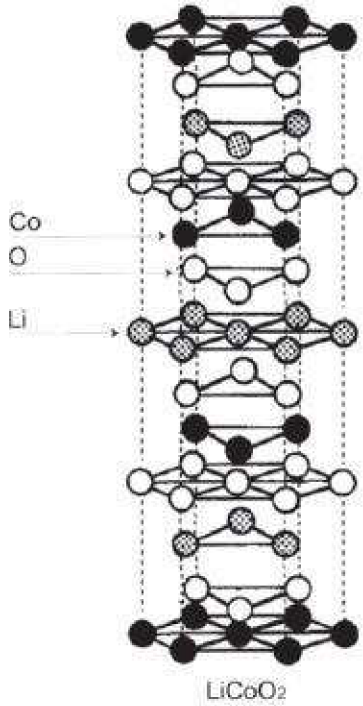
Materiály pro kladné elektrody v komerčně dostupných Li-ion bateriích využívají LiCoO2 jako aktivní materiál. První Li-ion baterie uvedené na trhu použila firma Sony s kladnou elektrodou reprezentovanou materiálem $LiCoO_2$. Nyní byly ovšem vyvinuty články, které využívají méně nákladné materiály, jako je $LiMn_2O_4$ (spinel), nebo materiály s vyšší kapacitou, jako je $LiNi_{1-x}Co_xO_2$.

Aktivní elektrodové materiály musí splňovat řadu požadavků. Tyto faktory slouží jako vodítko pro výběr a vývoj elektrodových materiálů pro kladnou elektrodu. K dosažení vysoké kapacity, materiály musí obsahovat velké množství lithia. Dále je potřeba, aby materiály podporovaly interkalaci lithia a s malými strukturálními změnami umožnili dlouhodobou životnost, vysokou coulombickou účinnost a vysokou energetickou účinnost. Jestliže je článek nabitý nebo vybitý, iont je odstraněn, nebo se vrátí zpět do materiálu reprezentující kladnou elektrodu. Tento proces může probíhat ve velké rychlosti. Elektronická vodivost Li^+ v materiálu musí být vysoká. Dále platí, že materiál musí být v souladu s ostatními materiály v článku, zejména nesmí být rozpustný v elektrolytu. Nakonec, materiál musí mít přijatelné náklady. Pro minimalizaci těchto nákladů, se preferuje příprava z levných materiálů. [7]

Kladné elektrodové hmoty:

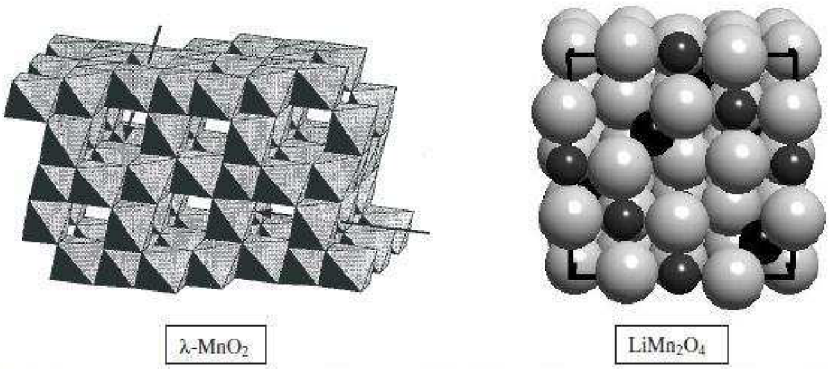
- vysoká energie bez reakce s lithiem,
- možnost pojmout velké množství lithných iontů,
- reverzibilní obsah lithia bez strukturálních změn
- při interkalačním procesu nedochází k strukturálním změnám elektrodového materiálu,
- dobrá el. vodivost
- nerozpustné v elektrolytu
- příprava z levných surovin
- nízkonákladová syntéza

Příliš mnoho materiálů pro kladné elektrody bylo vyvinuto a mnohé z nich jsou komerčně dostupné. Všechny tyto komerčně dostupné materiály byly jedním ze dvou strukturních typů. $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, a příbuzné materiály, jako jsou $LiNi_{1-x}Co_xO2$, mají vrstevnatou strukturu zatímco $LiMn_2O_4$ nebo spinelové materiály mají tří-dimenzionální strukturu.

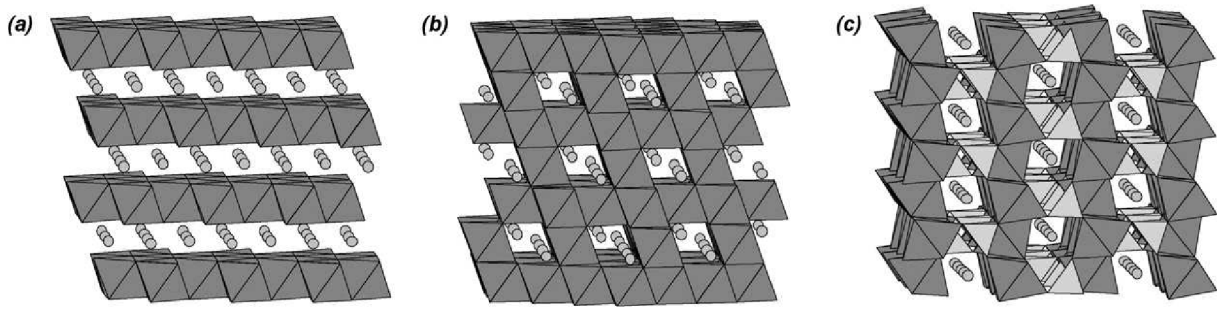


Obr. 3 – Vrstevnatá struktura materiálu $LiCoO_2$ [7]

V látkách typu $LiCoO_2$ nebo $LiNi_{1-x}Co_xO_2$, jsou atomy kobaltu nebo niklu uvnitř osmistěnného kyslíku a atomy lithia jsou umístěny v prostoru mezi vrstvami kyslíku. Látky typu spinel se vyznačují strukturou odvozenou od minerálu spinelu $MgAl_2O_4$ a mají tří-dimensionální stavbu nebo tunelovou strukturu založenou na λ-MnO_2. Ve spinelové struktuře elektrodového materiálu atomy lithia zaplňují jednu osminu z tetraedrické struktury λ-MnO_2.



Obr. 4 – Ideální spinelové struktury λ-MnO_2 a $LiMn_2O_4$ [7]



Obr. 5 – Materiály pro kladnou elektrodu $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ (případně $Li_4Ti_5O_{12}$ pro záp. eldu) [6]

Napěťová a kapacitní charakteristika běžných kladných elektrod je uvedena v tabulce. Nejvíce používaný materiál pro kladné elektrody je $LiCoO_2$, který má celkem vysokou hodnotu kapacitu, až do 155 mAh/g, a vysoké napětí 3,9V vs. Li. Materiály $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ nabízejí vyšší kapacitu, až 220 mAh/g, ačkoliv napětí je přibližně o 0,2V nižší než v případě $LiCoO_2$ nebo $LiMn_2O_4$. Spinel, $LiMn_2O_4$, je také komerčně zajímavý, zejména pro aplikace, které jsou cenově citlivé nebo vyžadují výjimečnou stabilitu při zatížení. [7]

Elektrodový materiál $LiCoO_2$ je důkladněji popsán v praktické části předkládané práce. Je však nutno zmínit problém teplotní nestability. Konkrétně se jedná o uvolňování kyslíku ze své struktury při zvýšených teplotách, což může společně s přítomnými organickými rozpouštědly v elektrolytu způsobovat nežádoucí reakce vedoucí až k explozivnímu zakončení. Tudíž nežádoucí reakce v lithno-iontovém akumulátoru s kladnou aktivní hmotou $LiCoO_2$ jsou ovlivněny v tomto případě především elektrolytem (organickými rozpouštědly, koncentrací apod.).

Tab. 1 – Kladné elektrodové materiály

Elektrodový materiál	Specifická kapacita [mAh/g]	V vs. Li [V]
$LiCoO_2$	155	3.88
$LiNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$	190	3.70
$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$	205	3.73
$LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$	220	3.76
$LiNiO_2$	200	3.55
$LiMn_2O_4$	120	4.00

Dále byl ve světě vyvinut materiál $LiNiMnO_2$ bez kobaltu jako možná alternativa k $LiCoO_2$. $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ se skládá z Co^{3+} Ni^{2+} a Mn^{4+} zatímco $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ se skládá z Ni^{2+} a Mn^{4+}. I když provozní napětí $Li/LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ je mírně nižší než je tomu u $LiCoO_2$, nabíjecí kapacita je o poznání vyšší, což lze považovat za velký klad. Tyto baterie

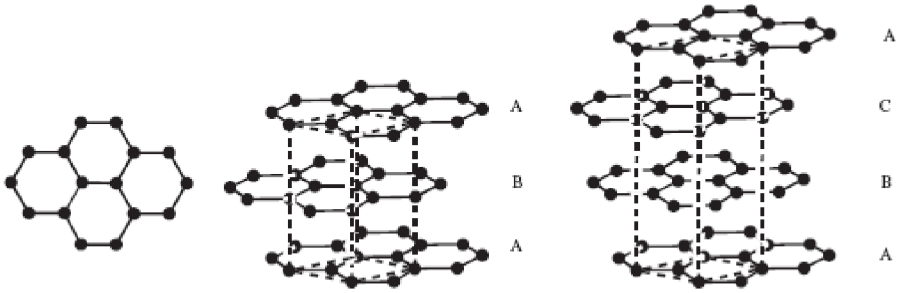
mají stejnou nebo vyšší hustotu energie než je tomu u aktuální lithium-ion baterie z $LiCoO_2$ a grafitu použitého pro zápornou elektrodu. Elektrodový materiál $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ vykazuje téměř stejné provozní napětí a nabíjecí kapacitu, jako materiál $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, nicméně baterie s $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ je obtížné připravit [6]. Při výměně záporné elektrody za perspektivní interkalační materiál, jímž je nepochybně $Li_4Ti_5O_{12}$, bude možno dosáhnout s výše zmíněnými kladnými elektrodovými materiály baterie s vyšší kapacitou, elektrochemickou účinností a samozřejmě stabilitou. Lithium titanát ($Li_4Ti_5O_{12}$) je příkladem materiálu s tzv. nulovým vkládáním, což má za následek ideální interkalační proces způsobující dlouhou životnost lithium-ion baterií. Dále lithium titanát disponuje dobíjecí kapacitou akumulátoru 175 mAh/g a extrémně plochým provozním napětím 1.55 V vs. lithium. U tohoto materiálu to tedy znamená, že i po extrakci většiny lithných iontů si materiál díku titanu drží svou spinelovou strukturu a mimo jiné z ní plynoucí dlouhou životnost. Spinelový materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ bude důkladněji rozebrán v experimentální části disertační práce.

2.2.4.2 Li-ion akumulátory – záporné elektrodové materiály

Záporné hmoty pro lithno – iontové akumulátory prošly významným vývojem již od počátku vývoje nových druhů baterií. Prvotně nacházelo uplatnění kovové lithium, od kterého bylo ustoupeno kvůli bezpečnostním aspektům – nebezpečnost při přílišném přebíjení, výbušnost při kontaktu s vzdušnou vlhkostí a podobně. Tento materiály byl tedy na počátku osmdesátých let nahrazen uhlíkem, jenž umožňoval interkalaci lithia a vykazoval strukturní neměnnost a vysokou životnost obdobně jako kovové lithium. [7] Postupně byly vyvinuty modifikace uhlíkových materiálů pro získání větší plochy vzorku a z toho i plynoucí vyšší kapacity. Dnes typů uhlíků již existuje velké množství počínaje přírodním uhlíkem a konče průmyslově vyráběnými typy s vysokou konstantní kapacitou a nízkou ireversibilní.

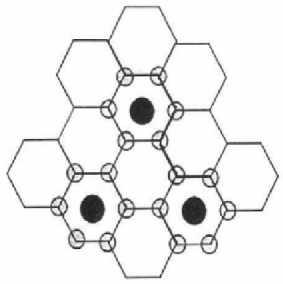
Základní stavební kámen pro uhlíkové materiály je planární vrstvy z uhlíkových atomů, které se nachází v šestiúhelníkové sadě.

Obecně lze grafit rozdělit dle jeho strukturního uspořádání na dva základní typy a těmi jsou 2H grafit a 3R grafit. Tyto typy se liší posunutím vlastních vrstev oproti sobě. 2H grafit střídá dvojice vzájemně posunutých vrstev, přičemž u 3R grafitu tzv. klencového jsou v základním uspořádání posouvány 3 vrstvy.



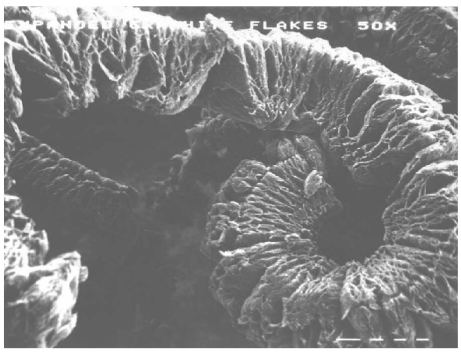
Obr. 6 – Grafitová struktura – vrstva (vlevo), 2H grafit (uprostřed), 3R grafit (vpravo)[7]

Při interkalačním procesu v Li-ion bateriích dochází k implementaci lithných iontů do struktury grafitu, jak je znázorněno na následujícím obrázku. Lithné ionty jsou umístěny ve středech šestiúhelníkových sad, přičemž lze počítat s poměrem "1 atom Li <-> 6 atomů C". Z předchozí zapsané úměry lze spočítat i teoretickou kapacitu materiálu, jenž odpovídá přibližně 372 mAh/g.



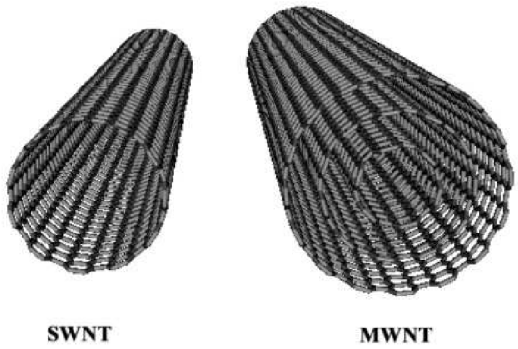
Obr. 7 – Interkalace lithných iontů do grafitové struktury

Specifickými typy uhlíkových materiálů jsou expandovaný grafit a uhlíkové nanotrubice. Expandovaný grafit vznikne interkalací specifických aniontů do grafitové vrstvy a postupným odlupováním nadbytečných chemických sloučenin za vysokých teplot.



Obr. 8 – Expandovaný grafit, mikroskopický pohled [9]

Uhlíkové nanotrubice slouží v současné době v několika oblastech lidské činnosti. Lze se s nimi setkat v nanotechnologiích, v polymernbích materiálech a nově v elektrodových hmotách, kde je využíván jejich velký povrch (až 2000 m^2/g) a jejich délka mnohem větší než šířka (cca 1000 krát). Dělí se na dva základní typy – jednostěnné (SWNT) a vícestěnné (MWNT), které se liší počtem grafitových vrstev, jenž tvoří "trubici". Uhlíkové nanotrubice v elektrodových hmotách mohou vylepšit především vodivost materiálu (viz velikost povrchu a délka trubice).



Obr. 9 – Uhlíkové nanotrubice, model, jednostěnné (vlevo), vícestěnné (vpravo) [10]

2.2.4.3 Li-ion akumulátory – elektrolyty

Elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory lze rozdělit do několika druhů, přičemž prvotní dělení je možno chápat podle jejich skupenství – kapalné, pevné (keramické) a gelové polymerní. V níže uvedené kapitole bude uveden jen rozbor kapalných elektrolytů, neboť jsou použity v experimentální části disertační práce. Gelové elektrolyty jsou v praxi více používané pro jejich bezpečnost (nevylití z článku při jeho poškození, bez obsahu těkavých rozpouštědel apod.), lepší manipulovatelnost, vysokou iontovou vodivost, avšak pro účely výzkumu nových elektrodových materiálů je lépe používat elektrolyty kapalné například pro jejich 100% kontakt s povrchem elektrody a také vysokou iontovou vodivost. Je nutno ale též brát ohled na částečné omezení při přípravě kapalných elektrolytů a to na práci v čistě aprotickém prostředí, aby nedocházelo k degradaci těchto směsí a později také k degradaci elektrodových materiálů. Všechny druhy elektrolytů přes své rozdíly (mechanické, chemické, strukturní) však mají společnou vlastnost a tou je výše zmíněná iontová vodivost, bez níž by nemohl akumulátor fungovat, neboť by chybělo médium pro přenos iontů resp. interkalační proces. Více informací o gelových elektrolytech lze nalézt v příloze disertační práce

„Nehořlavé elektrolyty pro Li – ion akumulátory“, která se zabývá těmito materiály a jejich chemickými a mechanickými vylepšeními.

Kapalné elektrolyty jakožto směsi použité v výzkumné části předkládané práce jsou obecně složeny ze dvou chemických složek. Tou první je lithná sůl umožňující iontovou vodivost, interkalační proces a druhou složkou je organické rozpouštědlo nebo směsi více druhů. Typickým příkladem lithné soli v současnosti hojně využívané je $LiPF_6$ nahrazující $LiClO_4$, která nabízí vysokou iontovou vodivost (10 S/cm) a ve spolupráci s směsí rozpuštědel ethylenkarbonát ($C_3H_4O_3$, zkratka EC) – dimethylkarbonát ($C_3H_6O_3$, zkratka DMC) v poměru 1:1 tvoří elektrolyt negativně neovlivňující probíhající elektrochemické proces v článku. Nedochází tedy k zabudovávání rozpouštědel do struktur elektrodových materiálů v průběhu interkalace jako tomu bývalo u propylenkrabonátu (omezení interkalačního procesu- pokles kapacity atd.), elektrolyt v průběhu cyklování baterie nedegraduje a jeho teplotní stálost pro účely Li-ion akumulátorů je postačující.

Tab. 2 – Nejpoužívanější lithné soli pro přípravu elektrolytů

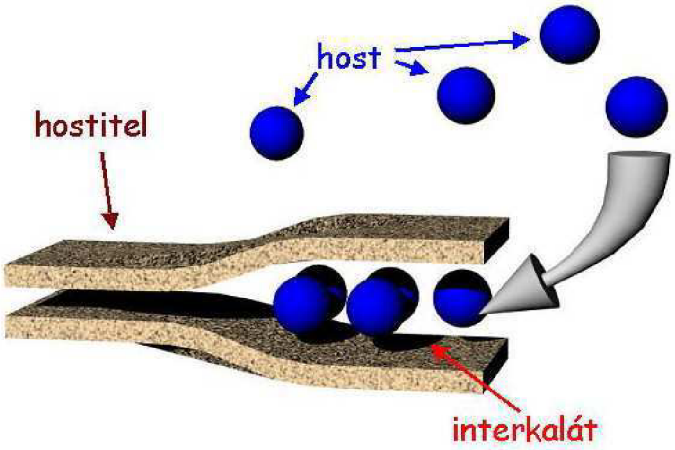
Lithná sůl	Molární hmotnost [g/mol]	Bod tání [°C]	Hustota [g/cm^3]
$LiClO_4$	106.39	236	2.42
$LiPF_6$	151.91	200	1.50
$LiBF_4$	93.75	297	0.85

2.2.4.4 Li-ion akumulátory - interkalační proces

Od komercializace Li-ion baterií firmou Sony v roce 1990, byla představena široká škála různých variant elektrodových materiálů. Mnohé z nich byly později využity v gel-polymerních bateriích. Gel-polymerové baterie (na trhu udávané jako polymerové Li-ion baterie) jsou produkty, kde separátor použitý v konvenčních Li-ion bateriích (např. mikroporézní vlákno napuštěné elektrolytem) je nahrazován vrstvou *PVDF-HFP* nebo jinou polymerní vrstvou. Tato vrstva společně s kapalným elektrolytem tvoří kolektor. V gel-polymerních článcích jsou kladné a záporné elektrody spojené polymerem, například *PVDF-HFP*.

Aktivní materiály v Li-ion bateriích pracují na principu implementace a extrakce iontů lithia, což je nazýváno interkalačním procesem. Termín interkalace tedy označuje proces, při němž je molekula nebo iont (host) umísťován do hostitelské mřížky. Struktura hostitelské části zůstává v komplexu host-hostitel neboli v interkalační sloučenině (interkalátu) stejná nebo pouze mírně odlišná od původního hostitele. Probíhající interkalace je v ideálním

případě chemicky reverzibilní. Tedy dvojice elektrodových materiálu při procesu nabíjení a vybíjení nemění svou makroskopickou a mikroskopickou stavbu. Pak elektrochemické reakce probíhají tak, že při nabíjení hostující ionty zaplňují elektrodu hostitele a v opačném procesu (vybíjení) se hosté přesunují do opačné elektrody. Při těchto reakcích zůstávají vlastnosti elektrolytu nezměněny, což zaručuje dlouhou životnost článku. Materiál pro kladnou elektrodu u Li-ion článku je zpravidla oxid kovu s vrstevnatou nebo spinelovou strukturou. Materiál pro zápornou elektrodu bývá většinou na bázi uhlíku a má taktéž vrstevnatou strukturu.



Obr. 10 – Struktura interkalátu

Často jsou používány pro interkalační reakce i jiné pojmy jako inzerce**,** inkluze**,** nebo topotaktická reakce, ale všechny spadají do výše uvedené definice. Interkalační chemie tak patří k jedné z oblastí supramolekulární (nadmolekulární) chemie.

Interkalační reakce poskytují novou cestu k syntéze pevných látek, která dovoluje kontrolovatelné změny jejich fyzikálních vlastností. Tyto materiály se používají na řadu aplikací, např. jako katalyzátory, sorbenty, senzory, elektrochromické displeje, elektrody pro sekundární články (Li-ionové akumulátory) a palivové články. [7]

Dnes interkalační chemie tvoří základ pro technologie zahrnující lithno-iontové akumulátory, superkondenzátory apod. Varianty interkalačních procesů zahrnující lithium byly velice dobře v minulosti prostudovány. Grafitová interkalační chemie obsahuje mnoho témat zahrnující problematiku elektrodových materiálů a jejich využití v elektrochemických článcích.

Když je Li-ion článek nabitý, kladný elektrodový materiál je oxidován a záporný elektrodový materiál je redukován. V tomto procesu jsou lithné ionty interkalovány do záporného materiálu, jak uvádí rovnice a obrázek 11. V níže uvedených rovnicích $LiMO_2$ představuje materiál pro kladnou elektrodu a C uhlíkový materiál pro zápornou elektrodu. Když jsou v článku přítomné interkalační sloučeniny lithia namísto kovového lithia, Li-ion baterie jsou chemicky méně aktivní, avšak bezpečnější a mají delší životnost než lithiová baterie s kovovým lithiem jako materiálem záporné elektrody.

Nabíjecí a vybíjecí procesy v Li-ion článku jsou dále objasněny graficky.

Procesy na kladné elektrodě (rovnice se dají použít i zpětně při vybíjení):

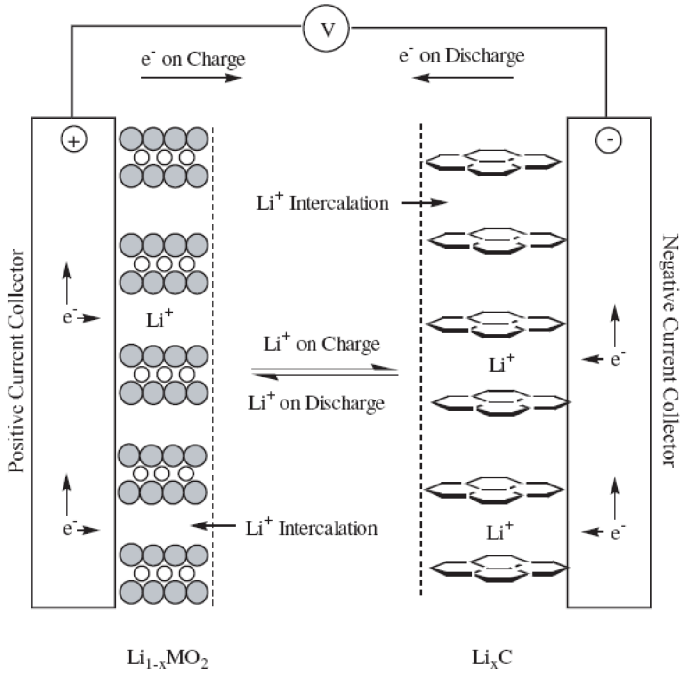
$$LiMO_2 \Leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \quad (4)$$

Procesy na záporné elektrodě:

$$C + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow Li_xC \quad (5)$$

Celkové procesy:

$$LiMO_2 + C \Leftrightarrow Li_xC + Li_{1-x}MO_2 \quad (6)$$



Obr. 11 – Interkalační proces

Z uvedených rovnic jasně vyplývá, že elektrolyt plní pouze funkci iontového nosiče, který nezasahuje do probíhajících mezielektrodových reakcí. Z toho vyplývá, že Li-ion baterie potřebují velmi malé množství elektrolytu. Tento fakt způsobuje, že Li-ion baterie vykazují poměrně vysokou měrnou energii. [7]

2.2.4.5 Li-ion akumulátory – použití v praxi

Historie Li-ion akumulátoru je v porovnání s jinými velice rozšířenými elektrochemickými zdroji (NiCd baterie, olověné akumulátory) velice krátká.

Je třeba si uvědomit, že když je na jednotlivých Li-ion akumulátorech uvedeno jmenovité napětí 3,6 *V* a rozměrově jsou shodné, není možné v aplikacích vzájemně zaměňovat baterie různých výrobců. Výrobci používají různé druhy elektrod, separátoru i elektrolytu a pracovní rozpětí napětí je různé. Nabíjecí napětí se pohybuje od 4,0 do 4,3 *V*, výjíměčně až 4,5 *V*. Podobně je tomu i u konečného vybíjecího napětí, kde se hodnoty pohybují v rozmezí 2,5 *V až* 3 *V*. Proto je třeba při konstrukci nových zařízení znát katalogové údaje výrobce daného typu lithno-iontového akumulátoru. Překročením předepsaných mezních hodnot dochází k rozpadu elektrod a tím i k úplnému znehodnocení akumulátoru.

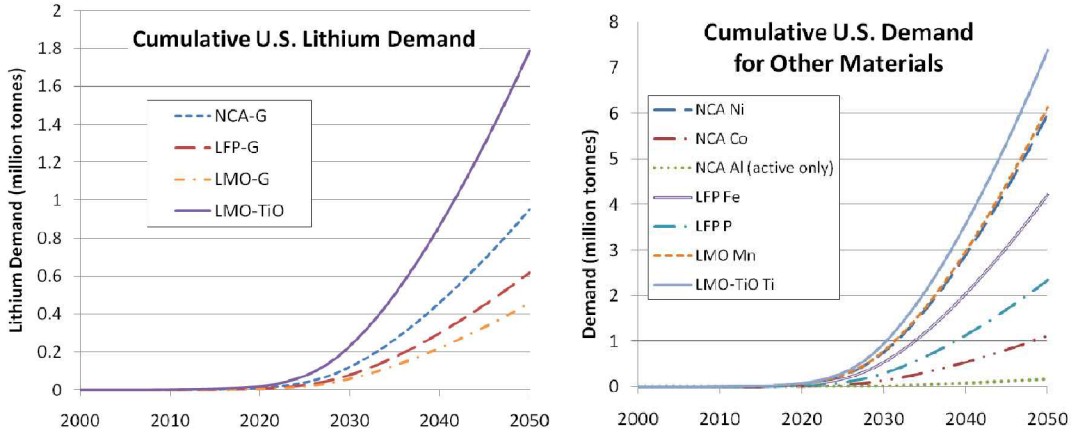
V komerčním sektoru lze také nalézt testery lithno-iontových akumulátorů, které ve většině případů mají přednastaveny hodnoty nabíjecího napětí 4,2 *V* na článek a vybíjecího napětí 2,5 *V* na článek, což jsou hodnoty, které odpovídají akumulátoru s kladnou elektrodou na bázi kobaltitanu. Toto složení lithno-iontového akumulátoru se vyskytuje na našem trhu nejčastěji. Je nutné brát v úvahu skutečnost, že to není pravidlem a tester rozdílného typu může akumulátor poškodit.

Ve všech Li-ion bateriích je možno nalézt elektroniku spolupracující s lithno-iontovým článkem. Její význam spočívá ve vyrovnávání napětí jednotlivých článků v baterii při procesu nabíjení i vybíjení. Elektrická součást většinou obsahuje proudovou pojistku proti zkratu a teplotní čidla a řídí i konečné nabíjecí a konečné vybíjecí napětí. U některých článků elektronická součást plní pouze bezpečnostní funkci. [4]

Pro nabíjení lithno-iontových akumulátorů se používá napěťové nabíjení, resp. metoda, která se v zahraniční literatuře označuje jako CCCV (Constant Current lollowed by Constant Voltage). Je to nabíjení konstantním proudem, dokud akumulátor nedosáhne předem stanoveného napětí a poté nabíjení konstantním napětím. Nabíjení je ukončeno, když nabíjecí proud klesne na předem stanovenou hodnotu. Ve většině případů se doporučuje hodnota proudu odpovídající 1,5% až 2% jmenovité kapacity. [5]

Nadále je nutno uvést rozdíl mezi pracovním napětím Li-ion akumulátoru a jeho doporučeným provozním napětím ve vztahu k životnosti článku. Pracovní napětí tedy slouží k zjišťování jmenovité kapacity, ale doporučené provozní napětí je rozsah, kdy akumulátor dosahuje mnohem vyšší životnosti. Pokud je na trh uveden akumulátor s pracovním napětím 2,5 až 4,2 *V*, pak v tomto režimu má životnost přibližně 500 cyklů. Ale pokud je vybíjení ukončeno napětím 3,0 *V*, pak se životnost baterie pohybuje v hodnotách přes 1500 cyklů. Dřívější vyjádření výrobců, že je lépe úplně vybít lithno-iontový článek, je samozřejmě

nepravdivé a bylo vedeno snahou o nejvyšší možné navýšení zisku a tedy ukončení činnosti baterie co nejdříve po skončení záruční doby výrobku.



Obr. 12 – Předpokládaný nárůst výroby hmot pro Li-ion akumulátory (vlevo), v porovnání s ostatními elektrochemickými zdroji proudu [11]

3. Skladování elektrochemických zdrojů proudu

Skladování elektrochemických zdrojů proudu je důležitým faktorem pro udržení dobrých vlastností akumulátorů. Doporučená skladovací teplota pro většinu baterií je 15 °C. Zatímco olověné baterie musí být skladovány vždy v nabitém stavu, lithno-iontové baterie mohou být skladovány při 40% stavu nabití. Tato úroveň nabití snižuje ztrátu kapacity závislou na délce skladování a přitom stále udržuje baterie v provozní stavu. U lithno-iontových akumulátorů je důležité uskladnit baterie v místech s pokojovou teplotou, aby nedocházelo k teplotnímu namáhání baterie a tedy i její degradaci. Příklad negativního ovlivnění Li-ion článku zvýšenou teplotou se uplatňuje kupříkladu u mobilních počítačů. Při běžném provozu notebooku je v prostoru baterie teplota kolem 45°C. Kombinace vysoké úrovně nabití a zvýšené teploty okolního prostředí je příčinou nízkou životnosti těchto baterií.

Na rozdíl od Li-ion akumulátorů je skladování nikl- kadmiových baterií poměrně dobré a bez negativních účinků na elektrochemické vlastnosti článku. Praktická zkouška ukázala, že NiCd baterie skladované po dobu pěti let mají ještě stále dobrý výkon po přípravném cyklu. Alkalické a primární lithiové baterie mohou být skladovány až po dobu deseti let. Ztráta kapacity je přitom minimální.

Při delším skladováním lze minimalizovat ztrátu kapacity baterie dodržováním jednoduchých pravidel:

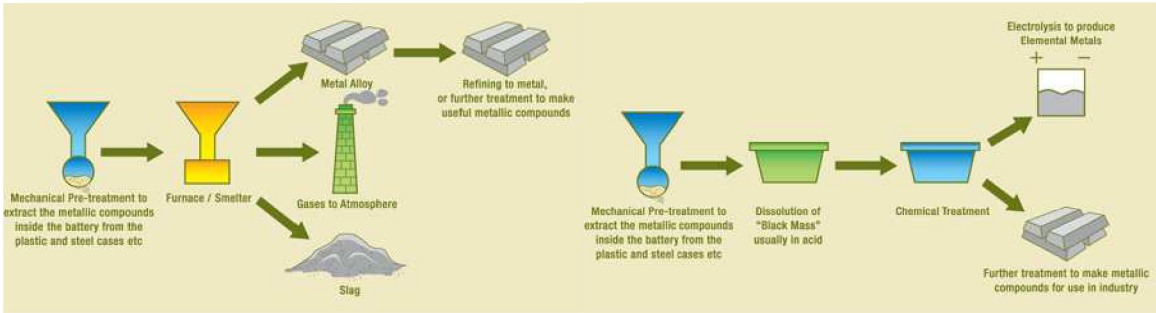
- Baterie je třeba uchovávat na chladném a suchém místě bez možnosti kondenzace vodních par apod.
- Baterie na bázi lithia nebo niklu by se měli skladovat jen částečně nabité a plně je nabít až před použitím (Li-ion baterie asi při 40% stavu nabití). Olověné baterie je nutno uchovávat plně nabité.
- Li-ion baterie by se neměli uchovávat zcela vybité, neboť samovybíjení akumulátoru způsobí stav, při kterém ochranný obvod nedovolí znovu nabití baterie. [12]

4. Recyklace elektrochemických zdrojů proudu

Tato kapitola je zaměřena na téma recyklace lithno-iontových zdrojů proudu a jejich šetrnosti k životnímu prostředí. Zatímco nikl- kadmiové baterie narozdíl od Li-ion akumulátorů představují problém pro životní prostředí (obsahují toxické kadmium), přesto stále patří mezi významné sekundární zdroje proudu. Obdobně olověné baterie, které i přes vysoký obsah toxického kovu (olovo) jsou stále ve velké míře používány především v automobilovém průmyslu díky jejich vysokému výkonu. Jejich recyklace tedy musí být prováděna s důrazem na přítomnost olova a elektrolytu obsahujícím kyselinu sírovou.. Vývoj Li-ion baterií nyní postupuje k výkonnějším akumulátorům, které by měly být schopny konkurovat starším typům elektrochemických zdrojů proudu s vyšší ekologickou zátěží.

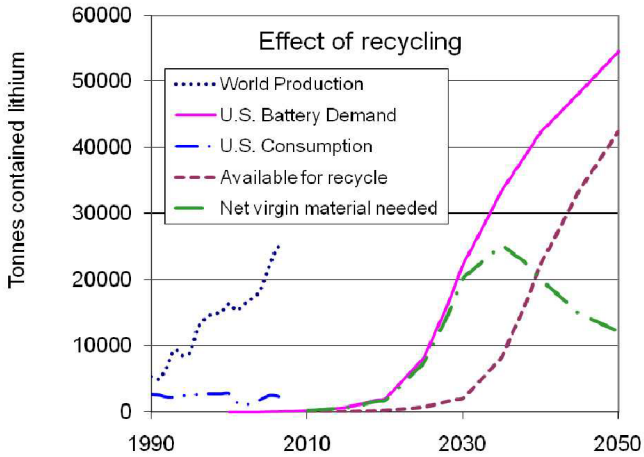
Než může být proveden recyklační proces pomocí speciálních recyklačních zařízení, musí být elektrochemické zdroje proudu rozděleny podle chemického složení. Bohužel většina spotřebitelů nezná chemické složení používaných zdrojů, tudíž dochází k třídění až u firmy zajišťující proces opětovného použití surovin ze zdrojů proudu a vznikají tedy dodatečné náklady na recyklaci.

Recyklační proces začíná odstraněním hořlavých materiálů, jako jsou plasty a izolace pomocí plynových tepelných okysličovadel. Plyny z tepelného okysličovadla jsou vedeny do plynového zařízení, kde se neutralizují znečišťující látky. Po tomto procesu zůstanou samostatné články, složené pouze z drahých kovů. Články jsou poté rozemlety na malé kousky, které jsou následně roztaveny. Nekovové látky jsou vypáleny zvlášť; na hladině směsi zůstane černá struska, která je sebrána struskovou paží. Slitiny různých kovů se usadí podle jejich hmotností a jsou pak postupně sesbírány z povrchu. Některé recyklace neoddělují kovy přímo na místě, ale roztavený kov se nalije přímo do nádob, které jsou později zaslány do železáren, kde probíhá přetavení niklu, chromu a železa na slitiny, které se používají pro výrobu nerezové oceli a dalších konečných produktů. [13]



Obr. 13 – Příklad recyklační procesu [14]

Dnešní metody recyklace baterií vyžadují velké množství energie, což lze považovat za hlavní nevýhodu tohoto procesu. Je nutné použít šestkrát až desetkrát vetší množství energie na znovuzískání kovů z elektrochemických zdrojů proudu než na jejich získání pomocí jiných zdrojů a technologií. Avšak zemské zdroje nejsou nevyčerpatelné, tedy lze předpokládat stále větší využitelnost recyklačního procesu, neboť náklady na získání chemických surovin a prvků ze zemské kůry bude stále více finančně náročnější.



Obr. 14 – Předpoklad recyklovaného lithia z li-ion akumulátorů [11]

Poplatky za recyklaci si určuje každý stát individuálně. Záleží na hmotnosti a hlavně na chemickém složení baterie. Cena recyklace baterií je tedy různá v závislosti na výtěžnosti procesu. Nejvyšší recyklační poplatky jsou stanoveny u NiCd a Li-ion baterií, protože kadmium není příliš drahým kovem a lithno-iontové akumulátory obsahují malé množství čistého lithia. Vzhledem k tomu recyklační proces není finančně výhodný narozdíl od recyklace například NiMH baterií při níž se vyprodukuje dostatečné množství niklu. Z výše uvedeného vyplývá, že důležitým prvkem v recyklačním procesu jsou dotace požadované od

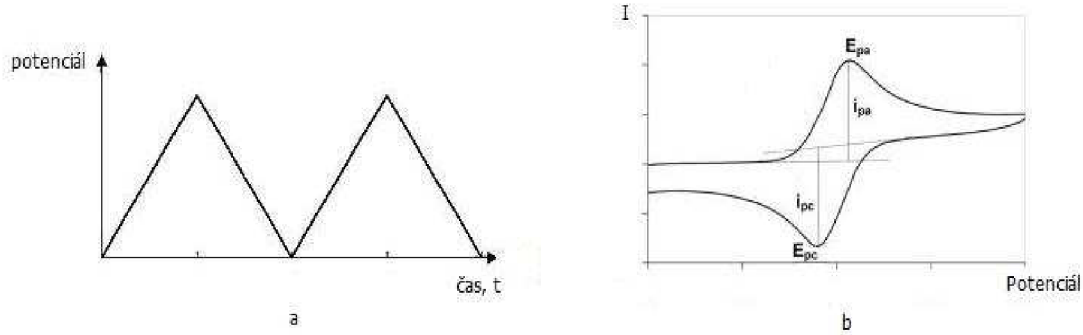
výrobců, agentur a vlády. Tyto dotace jsou započítány ve formě daně do každého vyrobeného článku.

5. Metodiky a analýzy

5.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je v současnosti jednou z nejpoužívanějších metod v elektrochemii. Při použití cyklické voltametrie se měří proud procházející stacionární elektrodou v závislosti na napětí, které na tuto elektrodu přivedeme.

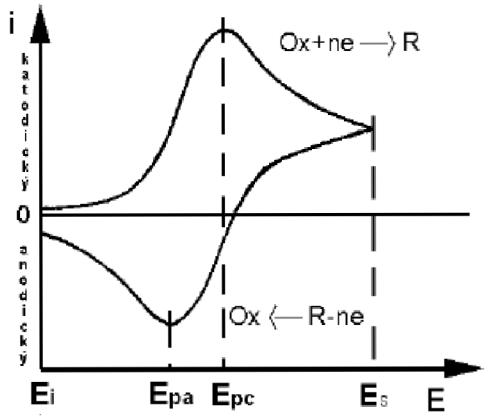
K výzkumu reverzibility systému se často používá rovnoramenného trojúhelníku o strmosti dané velikostí napětí za jednotku doby ($V.s^{-1}$). Studuje se oxidace i redukce analytu. Depolarizátor, který je v první fázi zredukován, je následně oxidován a naopak. Výsledkem měření je katodicko - anodická křivka.



Obr. 15 – Průběh přikládaného napětí na elektrody (vlevo), voltamogram (vpravo)

Začíná-li průběh potenciálu v klidovém systému (bezproudém stavu), pak z počátku nulový proud postupně roste, až do doby, kdy začne elektrochemická redukce oxidované složky na redukovanou. Po dosažení proudového maxima, kdy roztok v bezprostředním okolí elektrody je naprosto ochuzen o oxidovanou složku, dochází k poklesu proudu až k nule. V druhé části voltamogramu, změní potenciál směr nárůstu ke kladným hodnotám, z čehož vyplývá, že dojde k naprosto opačnému procesu. Tento proces spočívá v postupném převádění redukované formy na oxidovanou. Na konci procesu může dojít k ochuzení procesu, tentokrát o redukovanou složku. Vzhledem k popsanému postupu nám vzniknou dva charakteristické vrcholy („peaky“). V případě reverzibilní elektrodové reakci by měla být

hodnota katodického i anodického píku stejná. Zaznamenávání nárůstu potenciálu pro anodickou část je v oblasti kladných hodnot a katodické části do záporných. Rychlostní konstantu elektrodového děje lze určit ze vzdálenosti peaků. [15]



Obr. 16 - Katodicko - anodická křivka voltamogramu [15]

Když časově proměnlivý potenciál dosáhne hodnoty, při které se forma Ox začne redukovat, elektrodou začne protékat proud. Při této reakci jsou vyčerpány částice oxidované formy z nejbližšího okolí elektrody a jejich úbytek se doplňuje difúzí z roztoku. V důsledku tohoto jevu pozorujeme růst proudu jen po určitou hodnou, která nastane, když koncentrace oxidované formy Ox na povrchu elektrody klesne na nulu. Po dosažení maximální hodnoty (E_{pc}) proud dále klesá. Když potenciál elektrody dosáhne hodnoty přepínacího potenciálu, změní se směr polarizačního potenciálu a začne tzv. anodická větev voltamogramu. Zpočátku zaznamenáváme ještě katodický proud, protože přiložený potenciál má ještě takovou hodnotu, při které může probíhat pouze redukce látky Ox na R. Od okamžiku, kdy potenciál elektrody nabude takové hodnoty, že se začne oxidovat redukovaná forma R na Ox pozorujeme postupný vzrůst anodického proudu do maxima (E_{pa}), odkud potom opět klesá. Jinak se chová při voltmetrickém měření elektroda, na které neprobíhají žádné elektrochemické reakce. Na ní dochází pouze k nabíjení a vybíjení kapacity elektrodové dvojvrstvy. Při lineární změně potenciálu elektrodou protéká jen nabíjecí proud, jehož velikost je $I_c=C.dE/dt$ a z něhož lze snadno učit kapacitu elektrody. Voltamogram takové soustavy má proto tvar vodorovného obdélníku. Pokud má však tvar šikmo ležícího kosodélníku, probíhá na elektrodě kromě nabíjení dvojvrstvy ještě nějaký zbytkový proud, obvykle zhruba lineárně závislý na potenciálu. [16, 17]

5.2 Galvanostatické cyklování

Elektrochemická metoda používající konstantní proud. Sleduje se závislost potenciálu pracovní elektrody, který je určován poměrem aktivit (koncentrací) redukované a oxidované formy látky u elektrodového povrchu na čase. Touto závislostí je křivka *y (E)=x(t), na* níž se zkoumá vzestup, resp. pokles potenciálu oproti referentní elektrodě. Cílem je získání hodnot kapacity vzorku a reakce hmoty na cyklování. [15]

V chronopotenciometrii se zaznamenávají E-t křivky, ze kterých jsou patrné tři intervaly:

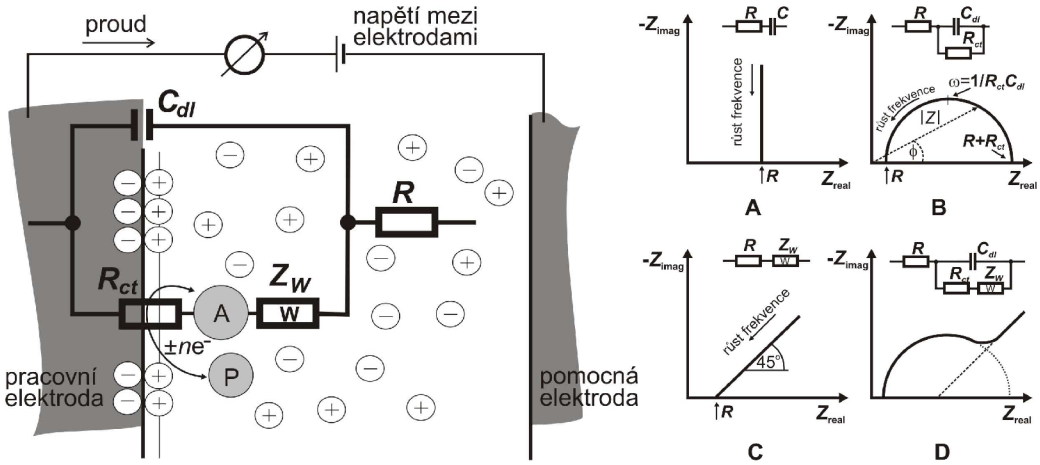
1) Nabíjení elektrické dvojvrstvy od rovnovážného potenciálu E_r na potenciál E_i, při kterém elektrodová reakce probíhá rychlostí, která se dá určit pomocí měření.
2) Trvání elektrodové rekce, určené koncentrací látky a kinetikou elektrodové reakce, která se udává časem, za který klesne koncentrace látky na povrchu elektrody z hodnoty c_0 na nulovou hodnotu se nazývá přechodový čas (t).
3) Koncentrace látky v mezifázích již klesla na nulovou hodnotu a velká část proudu se dále spotřebuje na nabíjení dvojvrstvy k potenciálu, kdy začne reagovat další systém, avšak současně ještě pokračuje první elektrodová reakce. [18]

5.3 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie se zabývá vlastnostmi studované elektrody. Hodnoty náhradního obvodu získává pomocí fázově citlivého usměrnění proudu a vhodným zobrazením a interpretací získaných dat.

Celkovou impedanci obvodu Z, jímž prochází střídavý proud sinusového tvaru lze vyjádřit součtem reálné a imaginární složky, $Z=R-iX_c=Z_{real}+ Z_{ima}$, kde i je imaginární jednotka. Reálná složka je frekvenčně nezávislá, imaginární na frekvenci závisí. V impedanční spektroskopii se zpravidla zobrazuje závislost Z_{ima} na Z_{real} při různých frekvencích, tzv. Nynquistův graf. Na tomto grafu se různé kombinace odporů a kapacit projevují různě. Odpor v sérii s kapacitou se projevuje jako série bodů (každý odpovídá určité frekvenci) ležících na přímce rovnoběžné s imaginární osou. Při vysokých frekvencích, kdy se impedance kondenzátoru neprojevuje, X_c -> 0, protíná přímka reálnou osu v bodě odpovídajícím hodnotě odporu R. Tento případ představuje elektrodu dokonale pokrytou filmem izolantu (dielektrika), ponořenou do elektrolytu.

Odpor a kapacita v paralelním zapojení se projevuje jako polokružnice. Při vysokých frekvencích je impedance kondenzátoru malá, takže paralelní odpor se neprojeví (je jakoby zkratován), celkovou impedanci určuje pouze odpor R. Naopak, při velmi malých frekvencích, PC -> ∞, určuje celkovou impedanci součet $R+R_{ct}$. Maximum na polokružnici je při frekvenci, pro níž platí $\omega=1/R_{ct}C_{dl}$ neboli $f=1/2\pi\ R_{ct}C_{dl}$ (C_{dl} – kapacita dvojvrstvy, R_{ct} – reakční odpor). Z grafu lze pro každou frekvenci určit celkovou impedanci obvodu, |Z|, a fázový úhel, Φ, jímž se liší registrovaný proud od vstupního sinusového napětí. Tento případ by odpovídal elektrochemické cele, v níž by do elektrodového děje nezasahovaly transportní procesy. Naopak pokud by byl elektrodový děj řízen čistě difúzí k planární elektrodě a jiné impedance by se neuplatňovaly, určovala by závislost Z_{ima} na Z_{real} pouze Warburgova impedance a Nynquistův graf by byl přímkou o směrnici 45°. [15]



Obr. 17 – Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely [19]

Při vysokých frekvencích impedance vzorku klesá, protože pohybující se iont urazí jen velmi malou dráhu, než změní směr. Pokud by se ještě projevoval odpor elektrolytu R, protnula by přímka reálnou osu v bodě rovném hodnotě tohoto odporu.

V případě reálné voltmetrické elektrody se zpravidla uplatňují všechny uvedené jevy, takže se projeví i na Nynquistově grafu. Je nutno podotknout, že elektrody v praxi používané bývají často charakterizovány komplikovanějším náhradním obvodem. Na procházející proud mají vliv i jiné než diskutované impedance, např. různé filmy adsorbovaných či elektrochemicky vyloučených látek, současně probíhající reakce ať již heterogenní na elektrodě, či homogenní v roztoku, korozní reakce atd. Správným vyhodnocením „elektrochemického impedančního spektra“ – Nynquistova grafu, a navržením ekvivalentního obvodu, lze jistit řadu parametrů tyto jevy charakterizující. [16]

5.4 Elektronová mikroskopie – Transmisní elektronový mikroskop (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop umožňuje pozorování vzorků do tloušťky 100 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností. Součástí přístroje je zdroj světla nebo elektronů, čočky skleněné nebo elektromagnetické, mechanický stolek, vysokonapěťový zdroj, elektronika k řízení mikroskopu a výkonný vakuový systém.

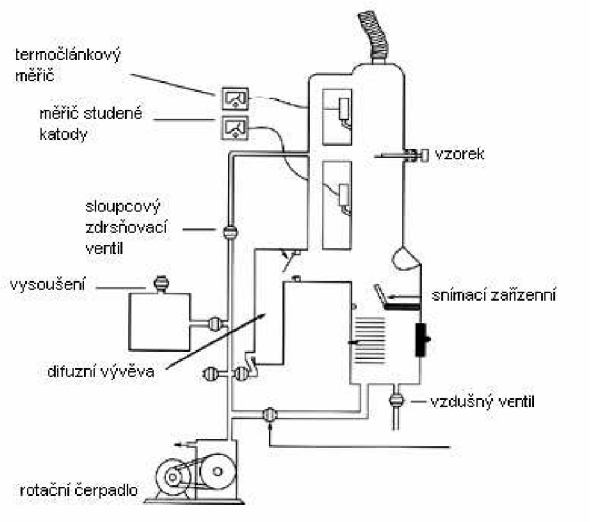
Interakce, ke kterým dochází při průchodu elektronového svazku hmotou preparátu, lze rozdělit do dvou skupin:

Pružný nebo-li elastický rozptyl - pokud urychlený elektron prolétá elektronovým oblakem atomu preparátu, je vychýlen pod úhlem, který je tím větší, čím blíže míjí elektron jádro a čím větší je náboj jádra atomu. Dokonce tento úhel může dosáhnout až 180° a elektron

může být zpětně odražen. Při těchto dějích se předpokládá, že se energie primárních, elasticky rozptýlených elektronů nemění. Jejich počet elektronů závisí na součinu hustoty a tloušťky preparátu v místě průchodu. Část elektronů rozptýlených s dostatečně velkým úhlem je zachycena objektivovou clonou a tím vyřazena z tvorby obrazu na stínítku. V důsledku toho se mění intenzita elektronového svazku a vzniká kontrast obrazu.

Nepružný rozptyl - vedou k němu srážky primárních elektronů s elektrony na orbitách atomů preparátu. Protože se jedná o srážku dvou částic o stejné hmotnosti, mohou při ní urychlené primární elektrony utrpět relativně velkou ztrátu energie, ale nedojde k jejich odchýlení z původní dráhy. Projdou do zobrazovacího systému mikroskopu, a protože změna energie a rychlosti přispěje ke změně jejich vlnové délky, mají vliv na ostrost obrazu tím, že zhoršují chromatickou vadu objektivu. Jejich nepříznivý vliv roste s tloušťkou preparátu a s klesajícím urychlovacím napětím.

V současnosti se obraz zaznamenává buď na speciální fotografický materiál, nebo v digitální podobě pomocí CCD kamer. [20]

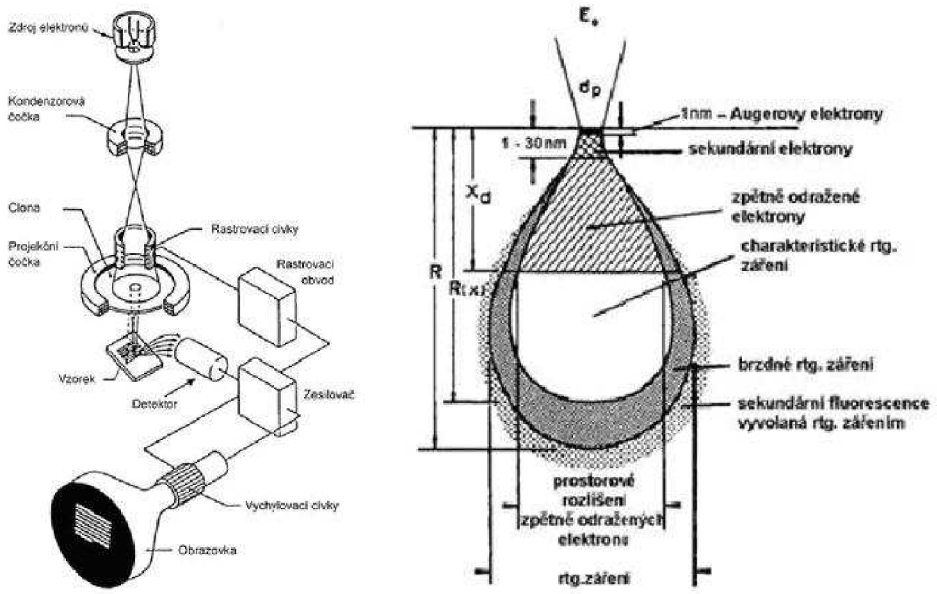


Obr. 18 - Konstrukce TEM mikroskopu [21]

5.5 Elektronová mikroskopie – Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop (dále SEM) je přístroj určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Výsledný obraz je tvořen pomocí odražených nebo sekundárních elektronů. Velikou předností SEM je jeho velká hloubka ostrosti a to, že při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku vzniká velké množství signálů, např. rtg záření,

Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků.



Obr. 19 - Konstrukce SEM mikroskopu (vlevo), rozdíly ve velikosti vybuzeného objemu pro jednotlivé signály (vpravo) [20, 21]

V SEM tedy dochází k detekci sekundárních a odražených elektronů. Mezi dobré vlastnosti detektoru sekundárních elektronů patří vysoká citlivost, široký dynamický rozsah, účinnost, malá velikost, odolnost, nízká cena a veliká životnost.

Excitační objem představuje oblast pod povrchem preparátu, ve které dochází k brzdění primárních elektronů a vzniku jednotlivých signálů. Interakce mezi primárními elektrony a atomy preparátu můžeme stejně jako u TEM rozdělit do dvou skupin: elastické kolize, které mají na svědomí vznik zpětně odražených elektronů a neelastické, při kterých dochází k předávání energie primárních elektronů atomům vzorku a následně k uvolnění sekundárních a Augerových elektronů, rtg záření a katodoluminiscenci. Energie primárních elektronů, daná použitým urychlovacím napětím, ovlivňuje tvar excitačního objemu, který se s klesající hodnotou U stává mělčí.

K zobrazení povrchu preparátu se v SEM využívají sekundární elektrony. Od zpětně odražených elektronů se odlišují svojí nízkou energií a rychlostí. Vzhledem k nízké energii sekundárních elektronů se z vyvýšenin na povrchu preparátu dostane do detektoru více sekundárních elektronů a výsledkem je vyšší intenzita signálu z detektoru a tedy světlé místo

na obrazovce, z prohlubenin je tomu naopak. Tím je získán topografický kontrast, který umožňuje zobrazit v mnohonásobném zvětšení povrch vzorku.

Produkce odražených elektronů, jak bylo zmíněno výše, závisí na středním atomovém čísle vzorku. Z toho plyne, že jako světlé oblasti se budou na obrazovce jevit místa s vyšším středním atomovým číslem, tedy tvořená těžšími prvky. Naopak, oblasti tvořené lehkými prvky se budou jevit jako tmavá místa. Obraz v odražených elektronech je tudíž schopen odlišit oblasti s různým prvkovým složením.

Tradičním výstupem ze SEM je fotografie. Kromě pozorovací obrazovky jsou tyto mikroskopy vybaveny fotomonitorem s jemnějším zrnem, ke kterému je připojen fotoaparát. [20]

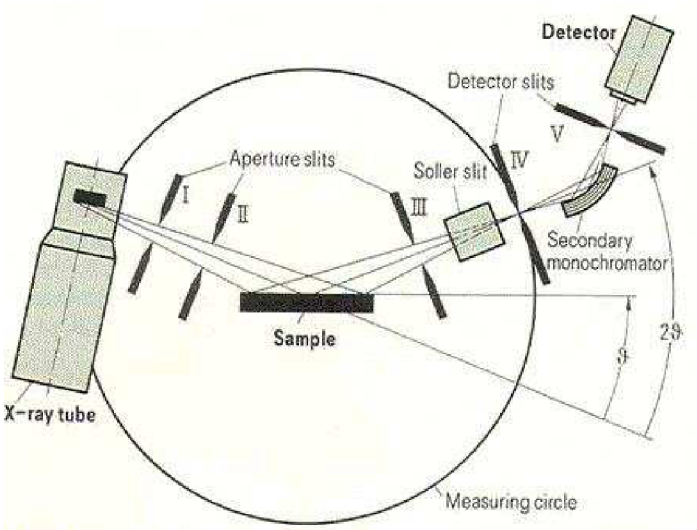
5.6 Energiově disperzní analýza (EDAX)

Při EDX analýze, jakožto navázání na elektronovou mikroskopii, je nutno zkoumaný vzorek upravit do podoby rovinného, naleštěného výbrusu či nábrusu, postaveného kolmo na dopadající svazek primárních elektronů. Primárním svazkem vybuzené RTG záření snímá a vyhodnocuje polovodičový spektrometr. Jeho základem je monokrystal křemíku, který energii rtg. kvant mění na elektrický náboj a ten je dále zesilován a registrován. Získané spektrum se následně vyhodnotí a přepočítá na obsah jednotlivých chemických prvků obsažených v zkoumaném vzorku během jedné operace. Mez stanovitelnosti se liší pro různé prvky, avšak většinou se pohybuje v rozmezí 0,1-0,5 hmotnostních procent. [22]

5.7 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Použitím XRD analýzy se RTG záření většinou monochromatizuje, pro získání záření jen o jedné vlnové délce. Vzniklé záření pak dopadá na studovaný vzorek, jehož povaha je různá podle použité metody. Pro monokrystalové metody se používá drobný krystal zkoumané látky, který se orientovaně připevní na nástavec, přičemž pro práškovou metodu se vzorek upraví do podoby jemného prášku upevněného vhodným způsobem na přípravek. K detekci difraktovaného RTG záření se používá buď fotografický film nebo polovodičový detektor. Míra zčernání filmu je úměrná intenzitě dopadnuvšího RTG záření, a měří se mikrofotometrováním. Detektor se pomocí automatické mechaniky během analýzy pohybuje po půlkruhové dráze a zaznamenává tak postupně RTG záření difraktované při různých úhlech.

Cílem analýzy je určení fázového (minerálního) složení zkoumaného vzorku, přičemž neexistují dvě různé látky (fáze, minerály), které by měly identický difrakční záznam. Z polohy jednotlivých linií se zjistí relativní intenzity zastoupených chemických sloučenin v vzorku. S použitím tabelovaných d-hodnot a jejich intenzit pro různé minerály je pak možno provést identifikaci zjišťovaného nerostu. [22]



Obr. 20 – Principiální schéma XRD analýzy [23]

6. Laboratorní vybavení

6.1 Potenciostat

Prováděné elektrochemické experimenty byly realizovány pomocí dvou druhů potenciostatů a to konkrétně PGSTAT 12 firmy Eco Chemie B.V. a VSP firmy Bio-Logic SAS. Změna potenciostatu byla dána v průběhu měření rostoucími nároky na vytíženost pracoviště. Tudíž jednokanálový přístroj PGSTAT 12 byl vyměněn za vícekanálový VSP umožňující provádění více operací zároveň a bylo možno tudíž testovat v stejném čase, za stejných atmosférických podmínek apod., několik vzorků. Nutno uvést, že výměna potenciostatu neměla vliv na dosažené výsledky, což bylo ověřeno i opakujícím se testováním jednoho vzorku na obou potenciostatech s stejnými výsledky.

Obr. 21 – Potenciostaty PGSTAT12 (vlevo), VSP (vpravo) [24]

6.2 Suchý box

Experimentální činnost zahrnující konstrukci lithno-iontových poločlánků má svá specifika, přičemž jedním z velmi důležitých aspektů je dodržení bezvodého prostředí při manipulaci s elektrodovými materiály před a v průběhu měření. K tomuto účelu sloužil tzv. rukavicový box MBRAUM Labmaster SP (anglicky dry box), v němž probíhala veškerá manipulace se sestavenými elektrodami a aprotickými elektrolyty. Nadále suroviny velmi negativně náchylné na vlhkost (degradace struktury, ztráta funkčnosti atd.) byly a jsou stále uchovávány v dry boxu.

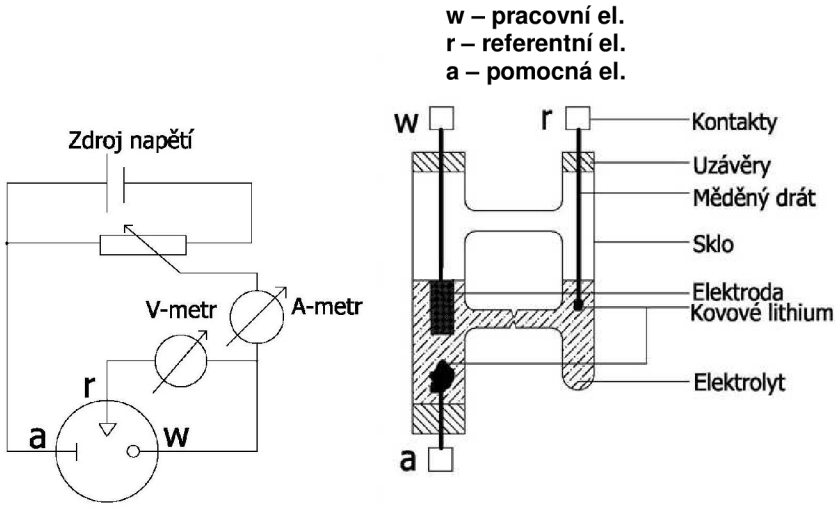
MBRAUN Labmaster SP s inertní atmosférou byl plněn Argonem 4.8 (čistota plynu 99,998%). Inertní atmosféra uvnitř boxu dosahovala hodnot vlhkosti H_2O < 5 ppm a O_2 < 5ppm.

Obr. 22 – Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP [25]

6.3 Měřicí cela

Pro měření bylo použito tříelektrodové uspořádání, které na rozdíl od dvouelektrodového uspořádání nabízí vyšší přesnost. Jednou z hlavních výhod pro použití v praxi je citlivost, která je v případě tříelektrodového zapojení řádově vyšší ve srovnání s použitím dvou elektrod. U dvouelektrodového zapojení není především znám potenciál pracovní elektrody, který je ovlivněn průchodem proudu. Měření byla provedena na tzv. poločlánku, kde referentní elektrodu tvoří kovové lithium. [26]

Referentní elektroda tslouží jako srovnávací bod pro měření respektive nastavování potenciálu pracovních elektrod. Jejich vlastní potenciál je přesně definovaný a pokud možno časově stálý. Pracovní elektrodu v našem případě tvoří niklová síťka s naneseným příslušným materiálem, který zkoumáme. Potenciál pracovní elektrody je měřen referentní elektrodou za bezproudého stavu. Zapojení měřícího přípravku a schéma zapojení je zobrazeno níže.



Obr. 23 – Schéma zapojení a náčrt měřicího přípravku

Experimentální část

7. Elektrodové materiály $Li_4Ti_5O_{12}$ s spinelovou strukturou

Zpracované cíle disertační práce:

1. *stanovení elektrochemických vlastností aktivní hmoty $Li_4Ti_5O_{12}$ a porovnání vlivu příprav a vodivých příměsí (expandovaný grafit, uhlíkové nanotrubice),*

2. *vliv druhu kapalného elektrolytu na aktivní hmotu $Li_4Ti_5O_{12}$ – vliv rozpouštědel a lithných solí,*

3. *stanovení možnosti využití aktivní hmoty $Li_4Ti_5O_{12}$ v praxi.*

Následující část disertační práce se zabývá prezentací a komentářem získaných výsledků elektrodového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ s spinelovou strukturou. Konkrétně se jedná o výzkum struktury elektrodového materiálu pomocí strukturních a mikroskopických analýz (XRD, EDX, SEM, HRTEM)[1] a analýzu materiálu s využitím impedanční spektroskopie, cyklické voltametrie, chronopotenciometrie a QCM analýzy.

Výzkum byl prováděn ve spolupráci s komerčním sektorem, přesněji s firmou ELMARCO s.r.o.[2], jenž v výzkumném záměru figurovala jakožto dodavatel elektrodového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ ve formě nanovláken a navrhovatel výzkumného projektu. Veškerá úprava materiálu, kupříkladu kalcinace spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$, příprava vzorků a materiálových příměsí probíhala na Vysokém učení technickém v Brně, Ústavu elektrotechnologie, Údolní 53, Brno (VUT v Brně, UETE). Strukturní analýzy byly provedeny na žádost VUT v Brně, UETE na specializovaném pracovišti Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Řež, ČR z důvodu příliš vysokých nároků na technickou vybavenost, jež nemohlo brněnské pracoviště splnit.

Elektrodový materiál prekurzor $Li_4Ti_5O_{12}$ ve formě nanovláken byl před provedením analýz kalcinován při teplotách v rozmezí 650-800°C . Při žíhání došlo k úbytku materiálu cca 80% hmotnosti a vzniku nanovlákenného spinelu s příměsí ananasu TiO_2. U některých materiálů žíhaných při nižších teplotách se vyskytl i rutil, který má nepříznivý vliv na cyklovatelnost materiálu.

---

[1] XRD = X-Ray diffraction, EDX = Energy-dispersive X-Ray spectroscopy, SEM = Scanning electron microscopy, HRTEM = High-resolution transmission electron microscopy

[2] Elmarco s.r.o., Liberec, Česká republika, IČO 25421719, DIČ CZ25421719

Pro provedení kalcinace byl zvolen následující postup skládající se z žíhání nanovláken v vakuové peci pod sníženým tlakem 2 kPa při teplotě 750 °C po dobu 210 min. Avšak tato procedura nedosahovala ve výsledku elektrochemicky aktivního spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$, neboť byl dosažen materiál s vysokým procentem neelektrochemicky aktivního rutilu TiO_2. Z tohoto důvodu byla kalcinace časově rozdělena na několik kroků spočívajících v ustálení teploty žíhání po dobu 60 minut při každém stupni kalcinace (nárůst 50 °C), přičemž 210 minutové ustálení na nejvyšší teplotě bylo zachováno. Tento postup se ukázal jako ideální pro dosažení spinelové struktury elektrochemicky aktivního materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ s příměsí rutilu TiO_2 do 5%.

Po prostudování XRD analýz necyklovaných různě kalcinovaných vzorků (maximální teploty 600 °C ÷ 750 °C) byl zvolen pro následné analýzy, SEM (EDX), HRTEM a potenciometrická měření, materiál vykazující nejvyšší podíl elektrochemicky aktivního nanovlákenného spinelu $Li_4Ti_5O_{12}$ a to vzorek kalcinován na maximální teplotu 750 °C s ustalováním i neustalováním při teplotách kalcinace. Dále byla u tohoto materiálu provedena také XRD analýza po elektrochemickém cyklování v poločlánku simulujících Li-ion akumulátor pro zjištění strukturálních změn během proces nabíjení - vybíjení.

Po kalcinaci byl tedy materiál testován, jako anoda Li-iontového akumulátoru, přičemž účelem provedených testů bylo především ověřit cyklovatelnost nanovlákenného spinelu a určení kapacity při různých rychlostech nabíjení. Dále byla proměřena impedance během cyklování a vyhodnocena rezistivita materiálu pomocí metody Impedanční spektroskopie. Materiály byly prověřeny během testování i strukturními a mikroskopickými metodami jako XRD, SEM a HRTEM, které prokázaly, jaký vliv má cyklovaní na změnu krystalografické struktury materiálu a životnost elektrod.

7.1 Strukturní a mikroskopické analýzy

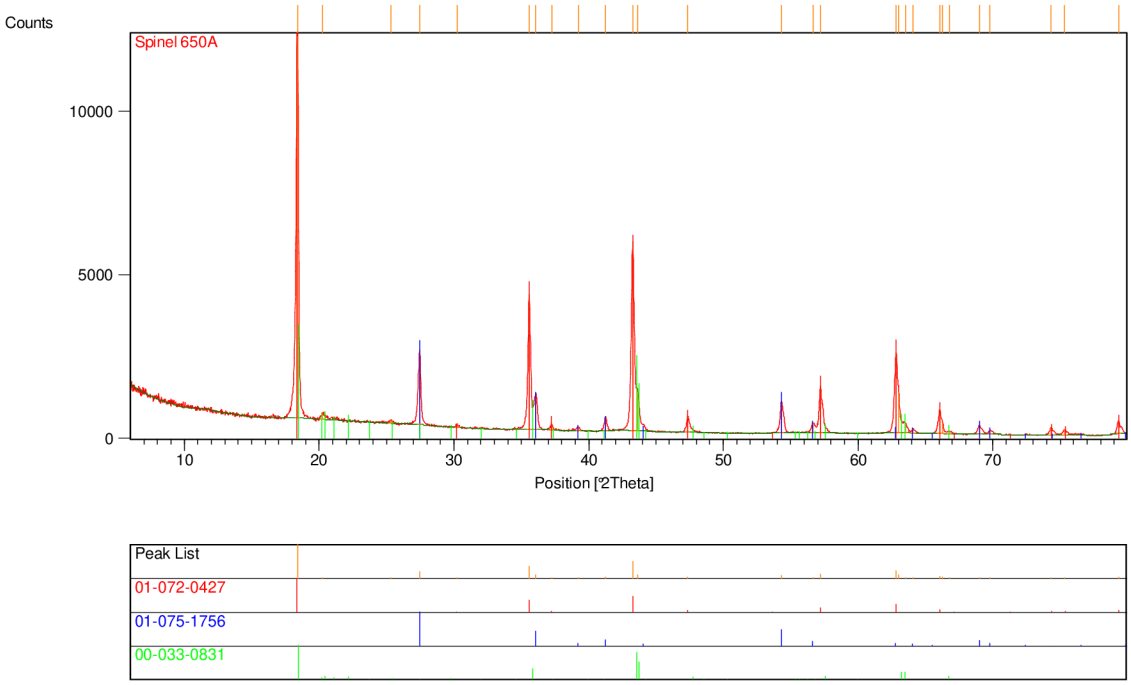
7.1.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

X-Ray Diffraction - difrakce rentgenového záření - metoda sloužící ke studiu krystalové mřížky krystalických látek, s její pomocí je možno také určit velikosti krystalu jednotlivých vzorku. Tato technika přináší informaci o mnohem větších (a tedy s hlediska zkoumaného materiálu mnohem representativnějších) oblastech (objemech) zkoumaného vzorku nežli transmisní elektronová mikroskopie, jenž se zaměřuje na oblasti mnohem menší.

Přístrojové vybavení Philips X'Pert Pro Multipurpose X-ray Diffractometer
Difraktometr využitelný v mnoha aplikacích, počínaje analýzou průmyslově vyráběných materiálů až po výzkum a charakterizaci vysoce technologických materiálů.[3]

$Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace maximální teplota 650°C
čas žíhání při maximální teplotě 210 minut
nárůst teploty od 30°C po 50°C krocích – ustálení 60 minut na každém teplotním kroku
žíhání za sníženého tlaku 2 kPa



Obr. 24 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ - difraktogram

Tab. 3 – XRD analýza – zastoupení materiálových složek

Kód	Chemický vzorec	Název minerálu	Zastoupení [%]
01-072-0427	$Li_{1.2}\ Ti_{1.8}\ O_4$		85
01-075-1756	$Ti\ O_2$	Rutil	13
00-033-0831	$Li_2\ Ti\ O_3$		2

[3] PANalytical B.V., The Netherlands, přístrojové vybavení, http://www-eu.analytical.philips.com/

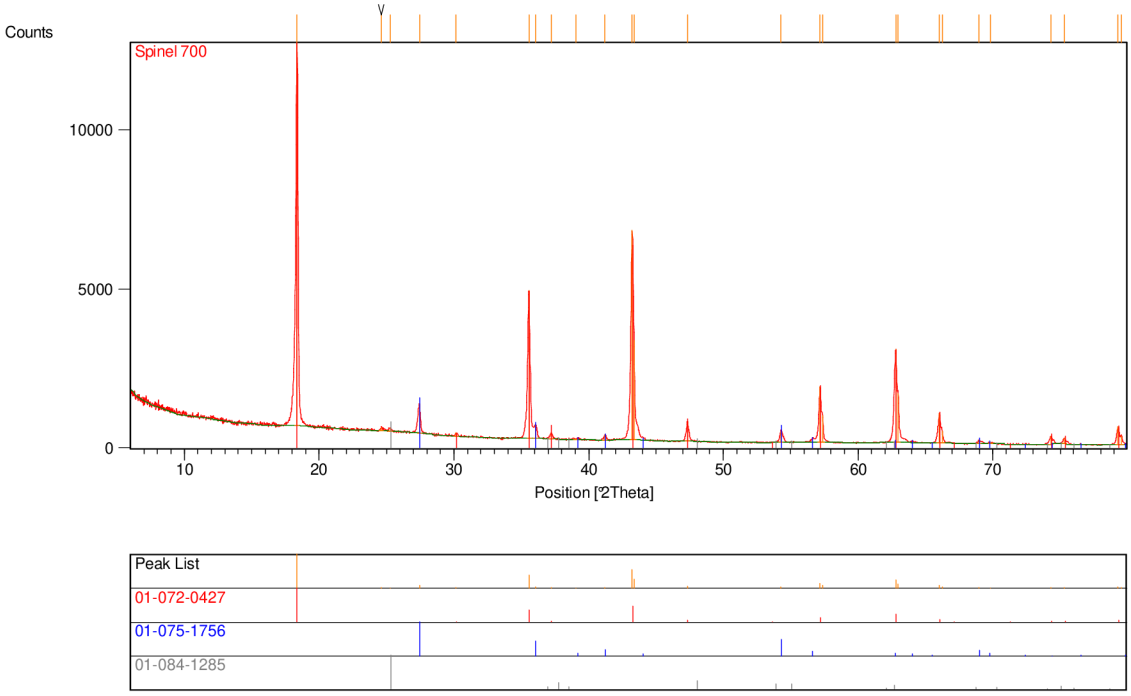
$Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace maximální teplota 700°C

čas žíhání při maximální teplotě 210 minut

nárůst teploty od 30°C po 50°C krocích – ustálení 60 minut na každém teplotním kroku

žíhání za sníženého tlaku 2 kPa



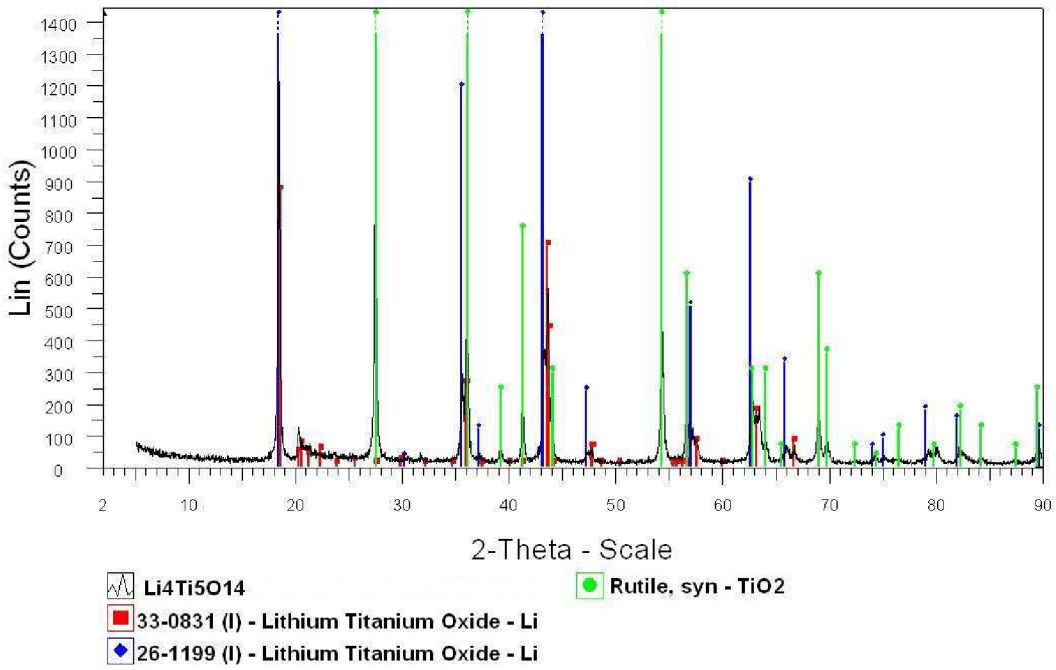
Obr. 25 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ - difraktogram

Tab. 4 – XRD analýza – zastoupení materiálových složek

Kód	Chemický vzorec	Název minerálu	Zastoupení [%]
01-072-0427	$Li_{1.2}\ Ti_{1.8}\ O_4$		90
01-075-1756	$Ti\ O_2$	Rutil	8
01-084-1285	$Ti\ O_2$	Anatas, syn.	2

$Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace	maximální teplota 750°C
	čas žíhání při maximální teplotě 210 minut
	nárůst teploty po krocích – neprovedeno
	žíhání za sníženého tlaku 2 kPa



Obr. 26 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ - difraktogram

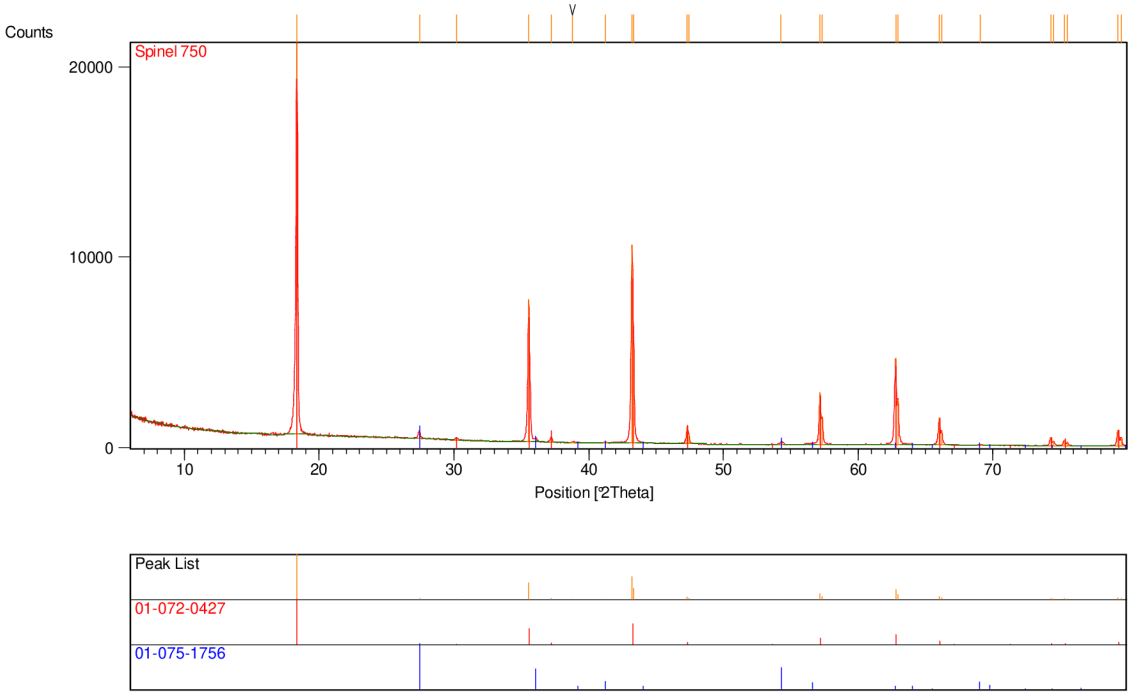
$Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace maximální teplota 750°C

čas žíhání při maximální teplotě 210 minut

nárůst teploty od 30°C po 50°C krocích – ustálení 60 minut na každém teplotním kroku

žíhání za sníženého tlaku 2 kPa



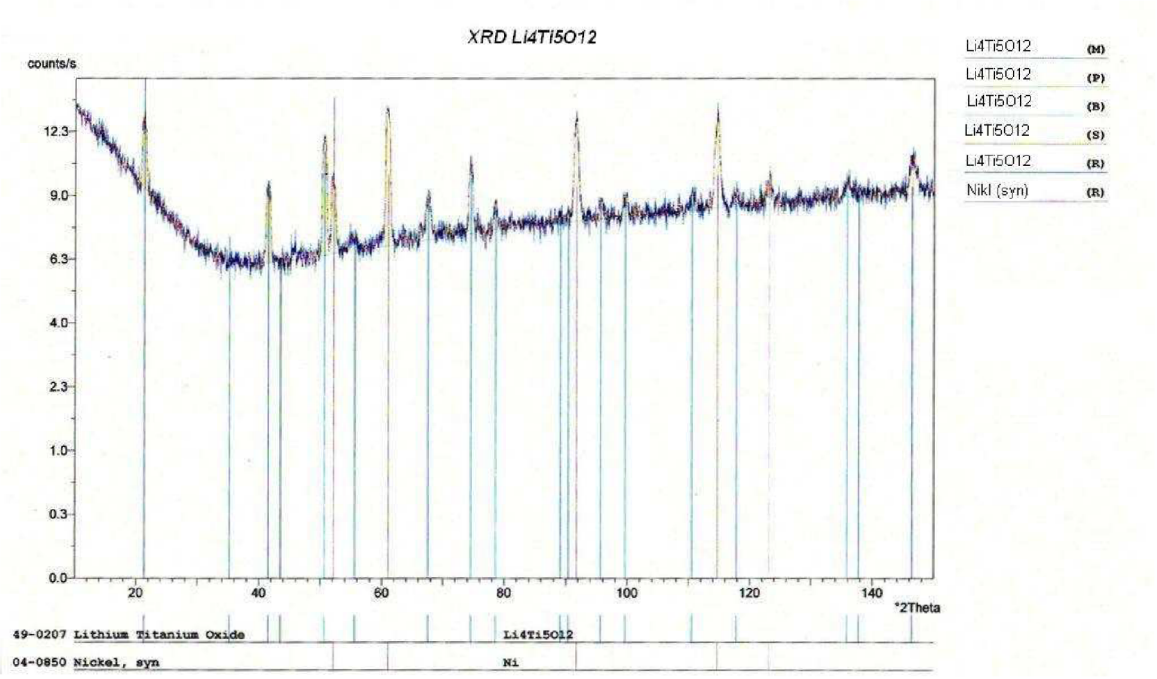
Obr. 27 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ - difraktogram

Tab. 5 – XRD analýza – zastoupení materiálových složek

Kód	Chemický vzorec	Název minerálu	Zastoupení [%]
01-072-0427	$Li_{1.2}\ Ti_{1.8}\ O_4$		96
01-075-1756	$Ti\ O_2$	Rutil	4

$Li_4Ti_5O_{12}$ - cyklovaný

Kalcinace	maximální teplota 750°C
	čas žíhání při maximální teplotě 210 minut
	nárůst teploty od 30°C po 50°C krocích – ustálení 60 minut na každém teplotním kroku
	žíhání za sníženého tlaku 2 kPa
Cyklování	100 proběhlých chronopotenciometrických cyklů (vybíjení ↔ nabíjení)
	Charging rate 1.25 C



Obr. 28 – XRD analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – cyklovaný - difraktogram

Výsledky XRD analýzy cyklování materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ ukazují na neměnnost nanostrukturovaného spinelového materiálu během cyklování. Zastoupení nikelnaté složky v grafu je způsobeno provedením XRD analýzy na vzorku $Li_4Ti_5O_{12}$, jenž byl nanesen na niklovém nosiči.

7.1.2 Elektronová mikroskopie SEM

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Činnost rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronu emitovaných ze žhavené katody a urychlovaných v elektronové trysce, která je tvořena systémem katoda - Wehneltův válec - anoda. Paprsek je poté dále zpracován elektromagnetickými čočkami a je rozmítán po povrchu pozorovaného objektu. Synchronně s tímto svazkem elektronu je rozmítán elektronový svazek paprsku v pozorovací obrazovce.

Interakcí elektronového svazku s povrchem objektu, který pozorujeme, vznikají sekundární elektrony (zároveň s fotony, odraženými elektrony, aj.). Ty po detekci a zesílení modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, tudíž na obrazovce vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku. [27]

7.1.3 Energiově disperzní analýza (EDAX)

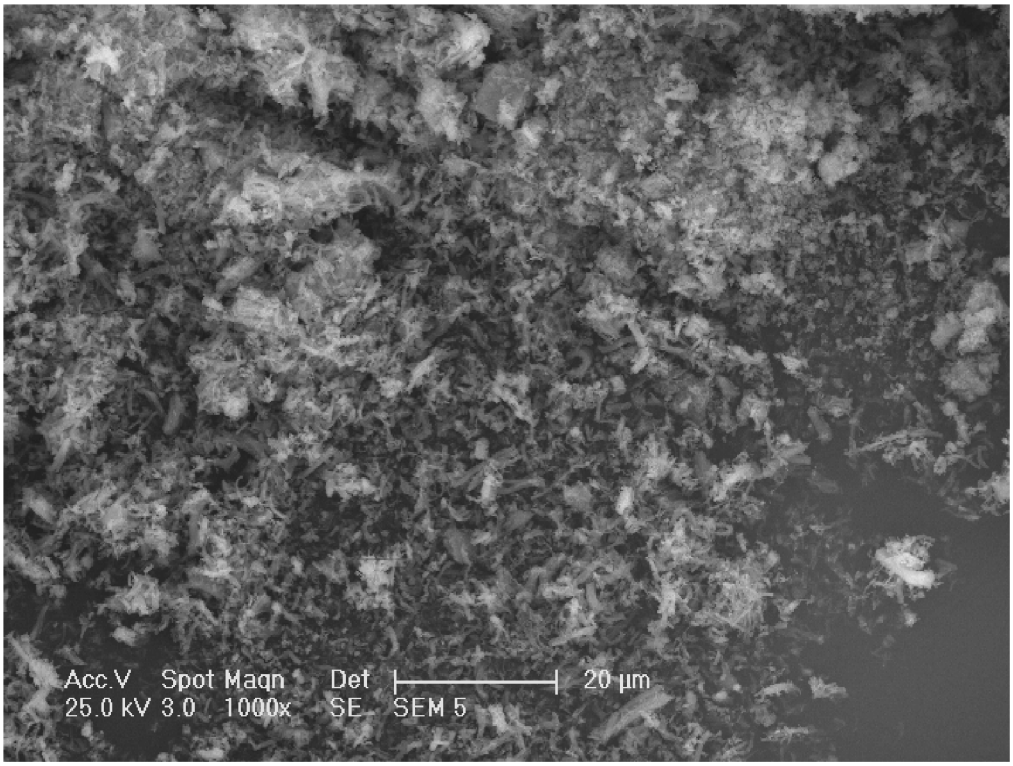
EDX je analýza, která se zabývá strukturou materiálu a analyzuje zastoupení prvku v proměřovaném materiálu. Při této metodě se využívá EDX detektoru RTG záření v rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Přístrojové vybavení	SEM PHILIPS XL 30 CP Skenovací elektronový mikroskop je propojený s následujícími detektory: SE, BSE, Robinson a EDX. Mikroskop může pracovat v modu se slabším vakuem. Mikroskop umožňuje získat informace o velikosti částic, jejich vzhledu a prvkovém složení (EDX).[4]

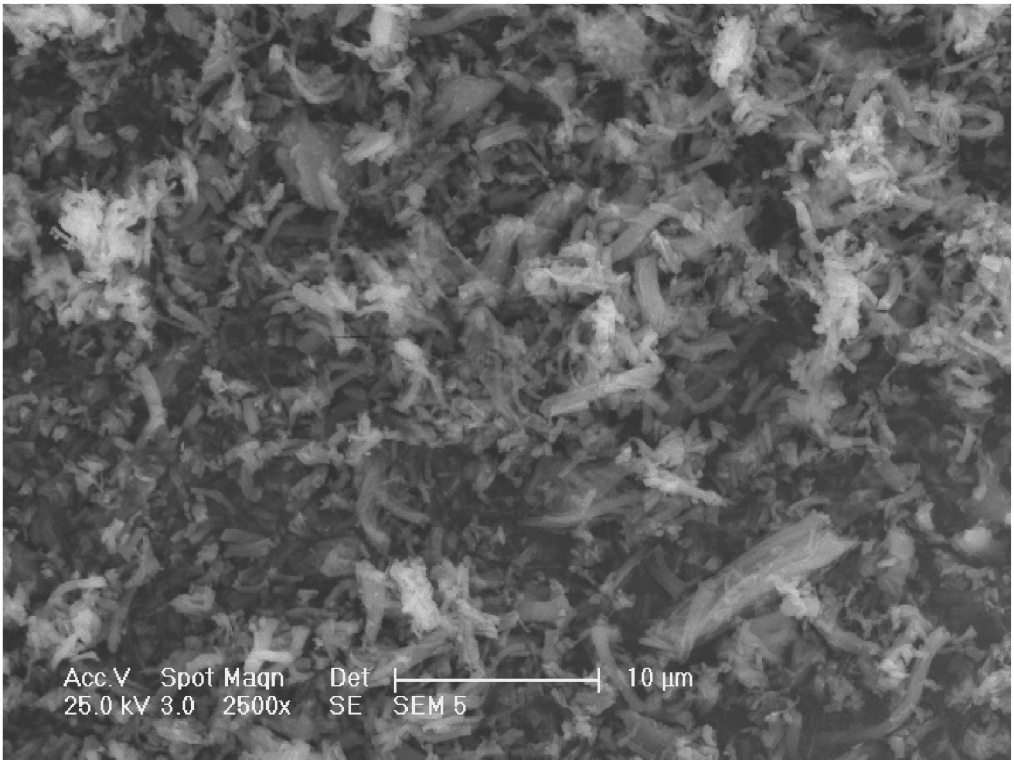
$Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace	maximální teplota 750°C čas žíhání při maximální teplotě 210 minut nárůst teploty po krocích – neprovedeno žíhání za sníženého tlaku 2 kPa

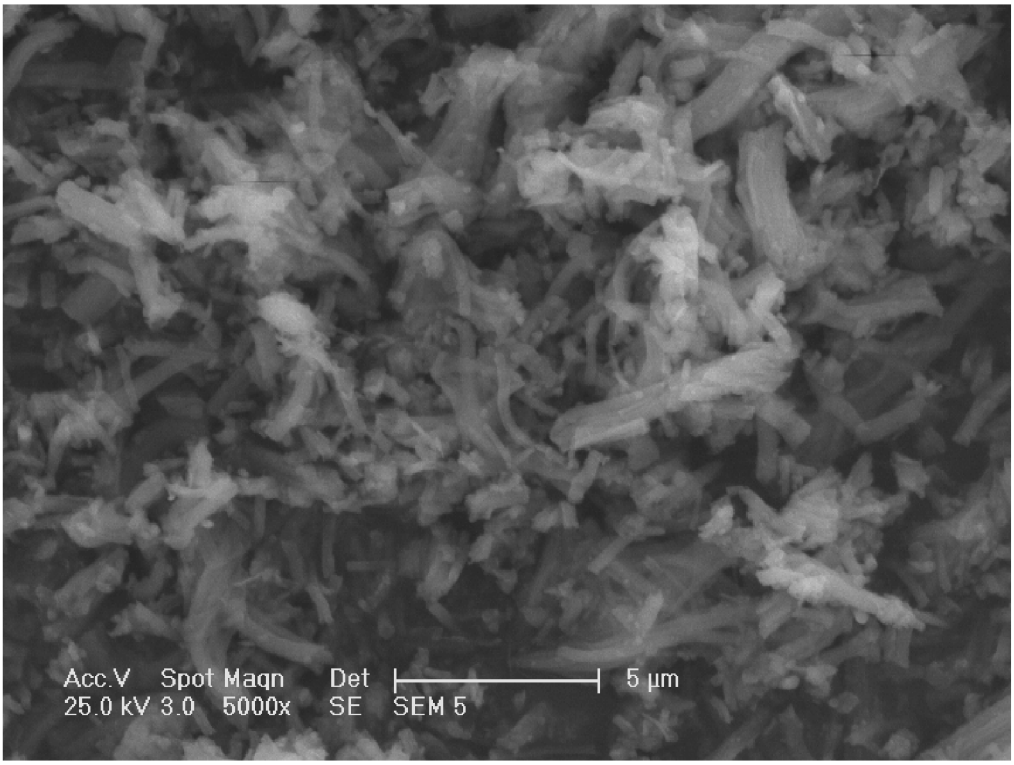
[4] Otevřená věda – Ústav anorganické chemie AV ČR, přístrojové vybavení, v.v.i., http://www.otevrena-veda.cz/ov/index.php?p=co_nabizime&site=uach



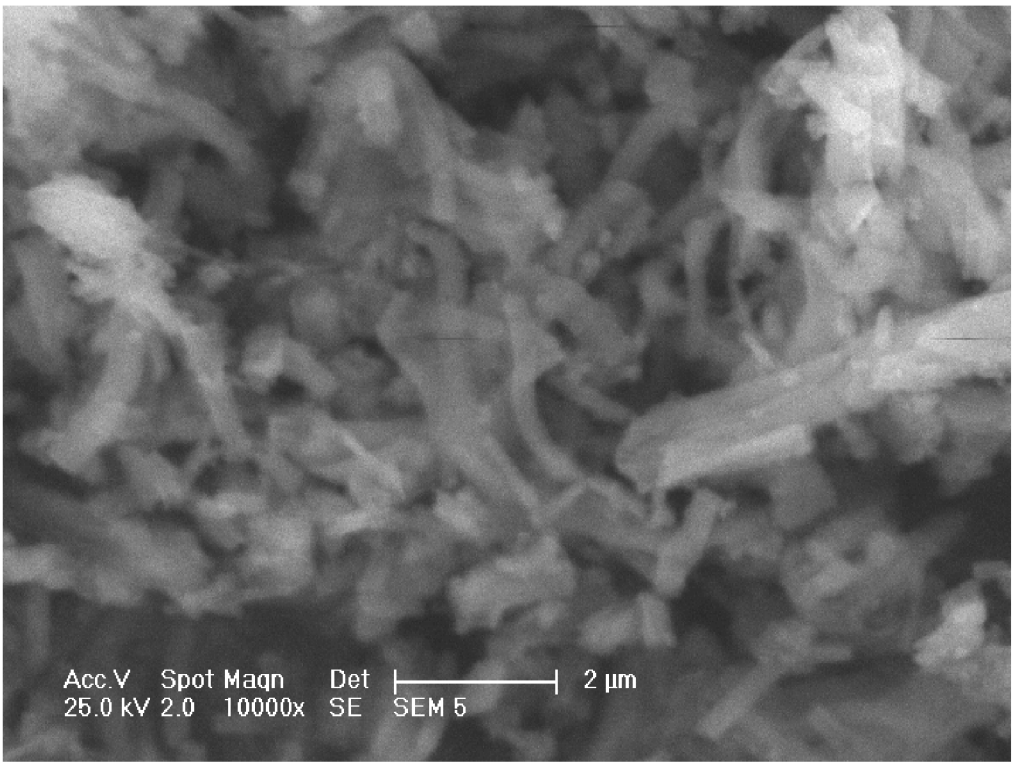
Obr. 29 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 1000x



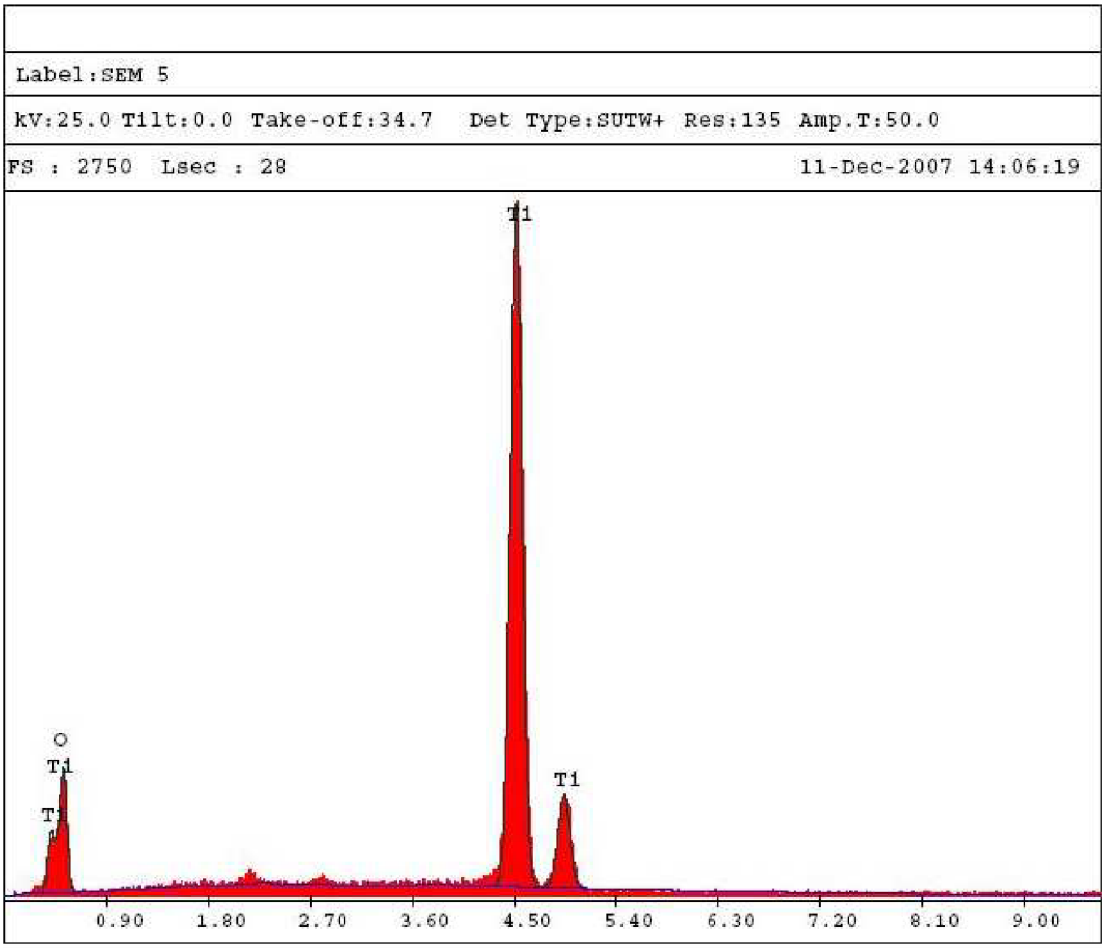
Obr. 30 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 2500x



Obr. 31 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 5000x



Obr. 32 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 10000x



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

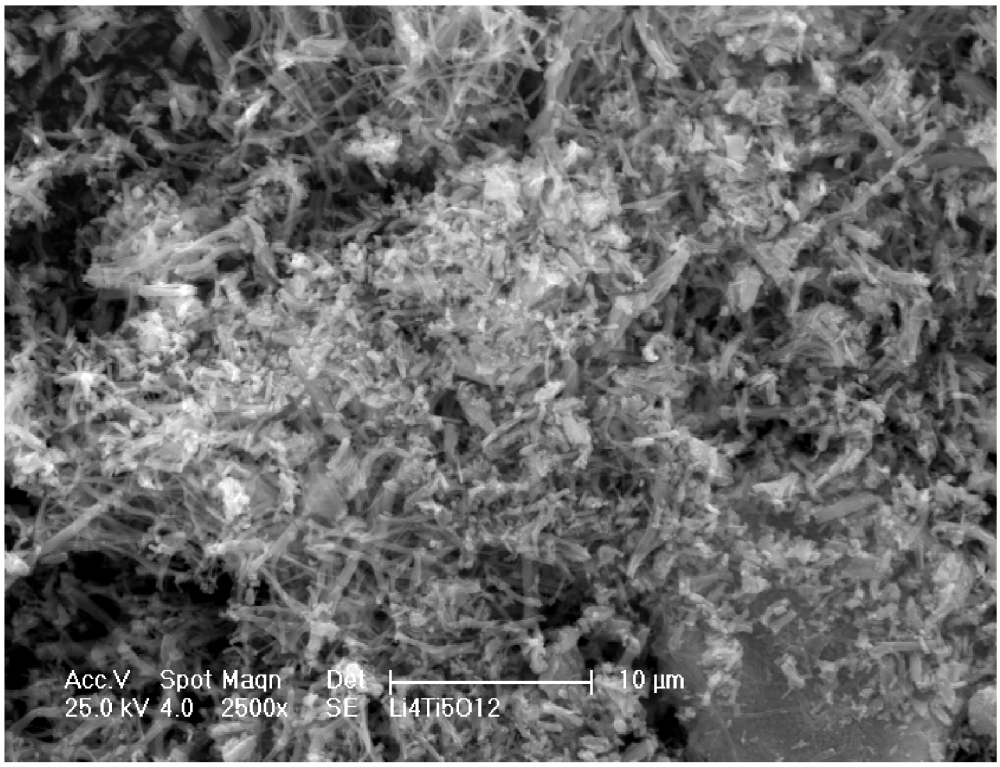
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	45.91	71.76	0.0523	1.0766	0.1059	1.0000
TiK	54.09	28.24	0.5082	0.9247	1.0161	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	100.41	4.04	1.94	24.84
TiK	964.57	16.58	0.61	58.16

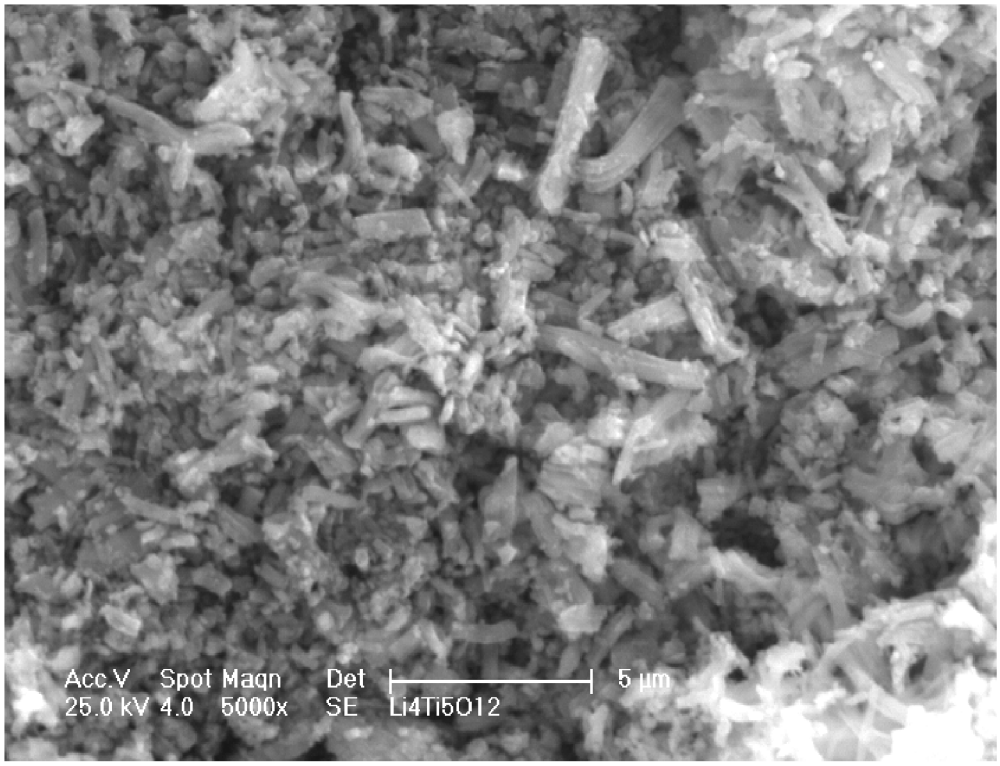
Obr. 33 – EDX analýza $Li_4Ti_5O_{12}$ – prvkové zastoupení

$Li_4Ti_5O_{12}$

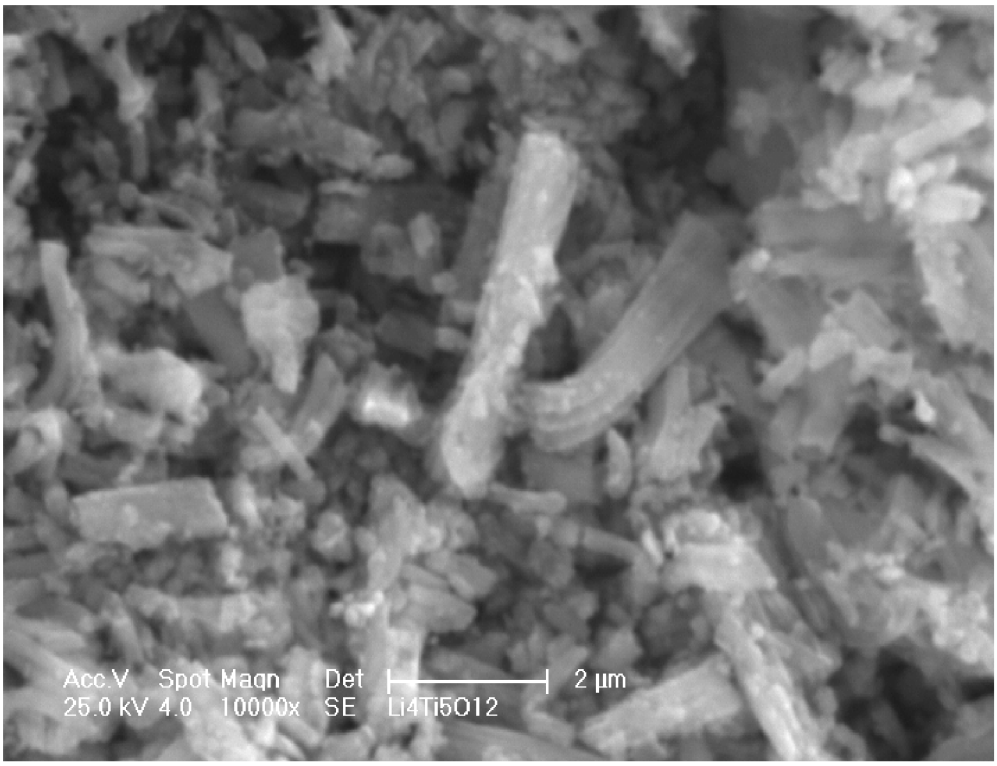
Kalcinace	maximální teplota 750°C
	čas žíhání při maximální teplotě 210 minut
	nárůst teploty od 30°C po 50°C krocích – ustálení 60 minut na každém teplotním kroku
	žíhání za sníženého tlaku 2 kPa



Obr. 34 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 2500x



Obr. 35 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 5000x



Obr. 36 - SEM $Li_4Ti_5O_{12}$ – zvětšení 10000x

7.1.4 Elektronová mikroskopie HRTEM

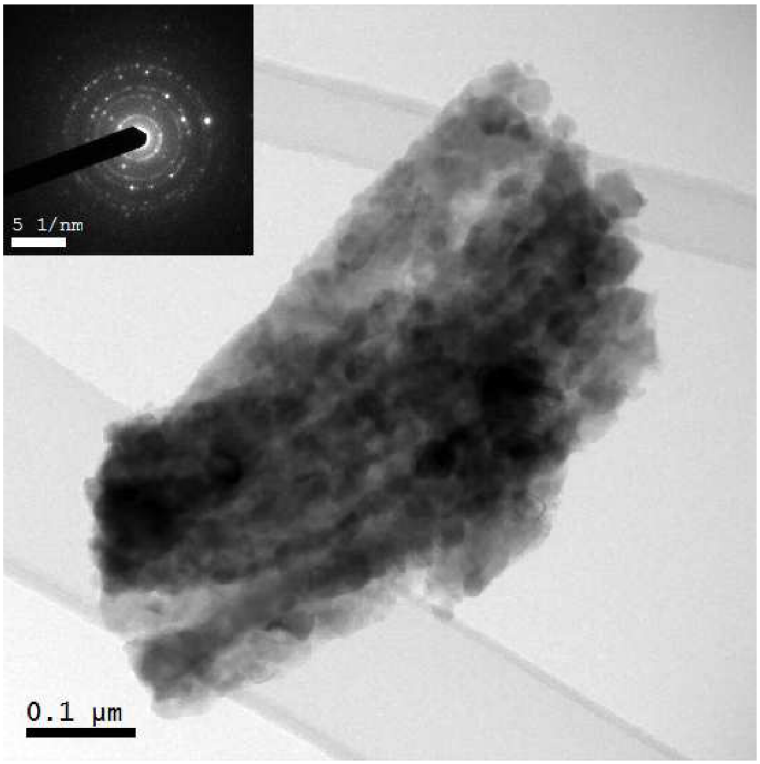
Vysokorozlišovací prozařovací elektronová mikroskopie (HRTEM). Zkoumaný vzorek je prozařován elektronovým svazkem a předmět se zobrazuje na fluorescenčním stínítku nebo CCD. Vyžaduje velmi hluboké vakuum a tenké vzorky (< μm) nebo dostatečně malé krystalky jemně dispergované na povrchu měřící podložky. Zvětšení je obvykle 10^4 až 10^6 podle urychlovacího napětí elektronů, tj. rozlišení detailů je od 10^{-2} μm (TEM) po 10^{-1} až 10^0 nm (HRTEM). Rozlišení bývá o několik řádů horší než vlnová délka elektronů, protože díky nedokonalosti elektronových čoček je rozlišení mnohem horší než teoretický limit metody. TEM imaging může být spojen s analýzou prvkového složení (pomocí rtg fluorescence nebo EELS - spektroskopie energetické ztráty elektronů) a strukturní (minerální) analýzou elektronovou difrakcí (SAED, selected area electron diffraction). [28]

Přístrojové vybavení	HRTEM JEOL JEM 3010 Elektronový transmisní mikroskop vysokého rozlišení s EDS detektorem a CCD kamerou[5]

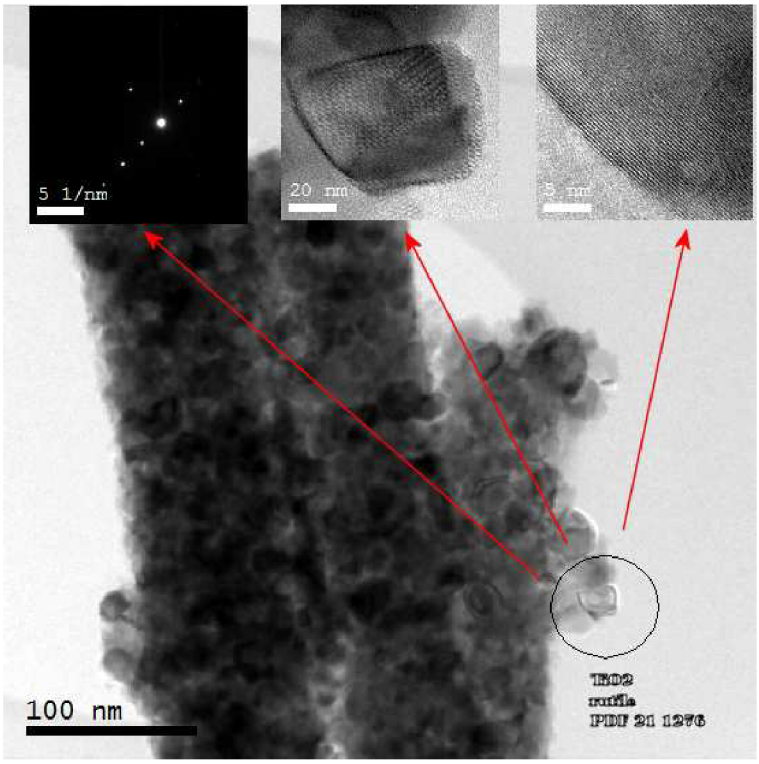
$Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace	maximální teplota 750°C čas žíhání při maximální teplotě 210 minut nárůst teploty po krocích – neprovedeno žíhání za sníženého tlaku 2 kPa

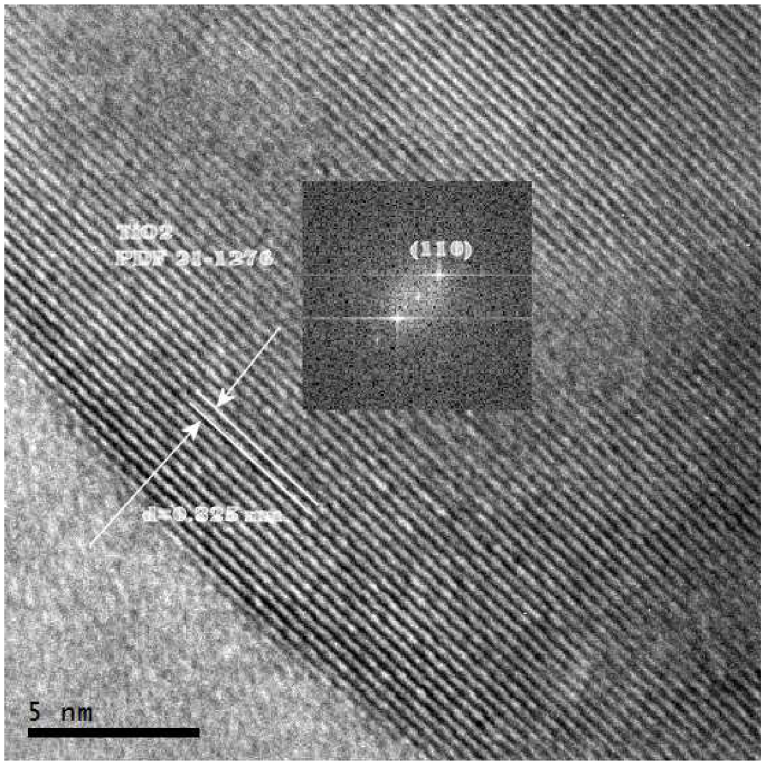
[5] Otevřená věda – Ústav anorganické chemie AV ČR, přístrojové vybavení, v.v.i., http://www.otevrena-veda.cz/ov/index.php?p=co_nabizime&site=uach



Obr. 37 - HRTEM $Li_4Ti_5O_{12}$ (0.1 µm)



Obr. 38 - HRTEM $Li_4Ti_5O_{12}$ (100 nm)



Obr. 39 - HRTEM $Li_4Ti_5O_{12}$ (5 nm)

Analýza HRTEM spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ ukazuje na formu, v níž byly vzorky dodány od firmy k Elmarco s.r.o. k provedení elektrochemických analýz. Jedná se tedy o textilní vlákna, sloužící jako nosič elektroaktivního materiálu, a spinelový materiál, který je na nich nanesen ve formě nanočástic pokrývající celkový povrch textilie.

Strukturní a mikroskopické analýzy – závěrečné shrnutí

Strukturní a mikroskopické analýzy byly vypracovány za účelem zjištění vlastností materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ dodaného firmou Elmarco s.r.o. Na základě těchto analýz byla stanovena metodika dalších měření. Po prostudování strukturních a mikroskopických analýz, přičemž jakožto nejdůležitější byla vybrána XRD analýza popisující chemické složení vzorku, byl zvolen jako nejperspektivnější vzorek $Li_4Ti_5O_{12}$ kalcinovaný krokově po 50 °C od pokojové teploty do maximální teploty 750 °C. Na konečné teplotě 750 °C byl proces přípravy dokončen kalcinací po dobu 210 minut. Takto připravený vzorek vykazoval největší podíl elektrochemicky aktivního spinelového materiálu. Přesto pro následná elektrochemická měření byla vybrána nejprve celá škála kalcinovaných vzorků. Později po srovnání výsledků již vypracovaných strukturních a mikroskopických analýz s elektrochemickými výsledky

vzorků $Li_4Ti_5O_{12}$ bez vodivých i nevodivých příměsí, bylo přikročeno pouze k výzkumu materiálu kalcinovanému krokově po 50 °C od pokojové teploty do maximální teploty 750 °C (ukončeno kalcinací na 750 °C po dobu 210 minut).

Strukturní a mikroskopické analýzy tedy slouží v práci nejen jako vizuální doklady SEM a HRTEM analýzy mapující dodané vzorky jakožto textilní vlákna pokrytá nanočásticemi $Li_4Ti_5O_{12}$, ale i jako strukturně charakteristické doklady o vlastnostech materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$. XRD a EDX analýzy dokládají chemické složení spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ a jeho strukturní neměnnost během cyklování. Dále lze také potvrdit shodu mezi závěry z obdržených výsledků strukturních a mikroskopických analýz s závěry získanými z měření cyklické voltametrie a chronopotenciometrických měření.

7.2 Elektrochemická měření $Li_4Ti_5O_{12}$

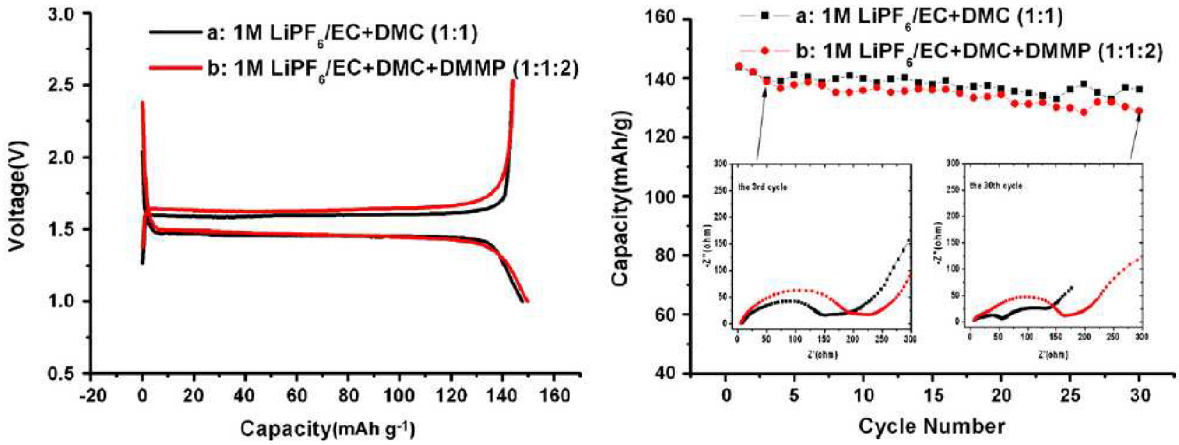
Elektrochemická měření byla zahájena u spinelových materiálů provedením cyklické voltametrie. Nejdříve však byly optimálně nastavena potenciálová oblast obsahující všechny elektrochemické přeměny zkoumaného materiálu. Následně byly testovány rychlosti oxidačně-redukčních procesů, aby bylo možno dostatečně podrobně a přesně zaznamenat míru elektrochemické aktivity vzorků.

Pro nejlépe probíhající interkalační proces byly zvoleny v tříelektrodovém experimentálním zapojení simulujícím lithno-iontový článek referentní elektroda a protielektroda z kovového lithia. Jako pracovní elektroda byl umístěn zkoumaný materiál nanesený na niklovém sítu, které se osvědčilo již v předchozích pokusech a řešeních při měření lithno-iontových akumulátorů a to jak z důvodů dostatečně vysoké vodivosti, tak z důvodu neúčastnění se a neovlivňování probíhající elektrochemické reakce.

Sestavení lithno-iontového poločlánku a veškeré manipulace s kapalnými elektrolyty zahrnující přípravu a jejich implementování do cely probíhaly výhradně v profesionálním rukavicovém boxu od firmy MBRAUN Labmaster SP[6] s inertní argonovou atmosférou, jenž byl popsán v teoretické části disertační práce. Čistota rukavicového boxu byla udržována na hodnotách H_2O < 5 ppm a O_2 < 5 ppm.

Kapalné elektrolyty využité v práci pro všechna měření byly založeny na několika chemických sloučeninách, přičemž výsledný produkt byl vždy 1 molární roztok lithné soli v komplexu organických rozpouštědel nebo pouze v samostatném rozpouštědle. Vlastnosti použitých látek jsou obsaženy již v teoretické části, tedy je pouze uveden výčet použitých sloučenin. Lithné soli $LiPF_6$, případně $LiClO_4$ byly dokonale rozpuštěny v organických látkách $C_3H_4O_3$ (EC), $C_3H_6O_3$ (DMC)[7]. Organická rozpouštědla byla výhradně použita v komplexu v poměru 1:1, neboť v této směsi nemají negativní vliv na výslednou kapacitu spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$, viz obr. 40. Chemický retardér hoření $C_3H_9O_3P$ (DMMP)[8] nebyl v experimentech použit, protože cílem experimentu nebylo nadstavbové nadměrné testování tepelné odolnosti materiálu při primárních měření ale také díky jeho neznatelnému vlivu na případné vylepšení elektrochemických vlastností zkoumaného elektrodového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$.

[6] MBRAUN Labmaster SP – rukavicový box obsahující inertní plyn, webový portál http://www.mbraun.com/
[7] Organická rozpouštědla $C_3H_4O_3$ ethylenkarbonát (zkratka EC), $C_3H_6O_3$ dimethylkarbonát (zkratka DMC)
[8] Chemický retardér hoření $C_3H_9O_3P$ dimethyl-methylfosfát (zkratka DMMP)



Obr. 40 – Chronopotenciometrické měření a analýza impedanční spektroskopie lithno-iontového poločlánku $Li_4Ti_5O_{12}$/Li, elektrolyt 1M $LiPF_6$ /EC-DMC (1:1) [29]

7.2.1 Cyklická voltametrie

Následující odstavec disertační práce se zabývá dosaženými výsledky v oblasti měření cyklické voltametrie[9]. Obdržené výsledky jsou samostatně diskutovány a jsou z nich vyvozeny závěry související s oblastí elektrochemie.

Vybavení použité pro zajištění technické stránky experimentu skládající se z nastavení a sběru dat je důkladně rozebráno v teoretické části práce. Jedná se o dva potenciostaty a to konkrétně Autolab PGSTAT 12 firmy Eco Chemie B.V.[10] a VSP firmy Bio-Logic SAS[11].

Parametry cyklické voltametrie byly po prvotních zkoumáních nastaveny tak, aby se projevily v grafu CV všechny (i malé) změny struktury dodaného materiálu jakožto viditelné elektrochemické procesy. Potenciálový rozsah byl tedy zvolen v rozmezí 0.5 V ÷ 2.5 V (vs. Li) s krokem 0.0004 $V.s^{-1}$.

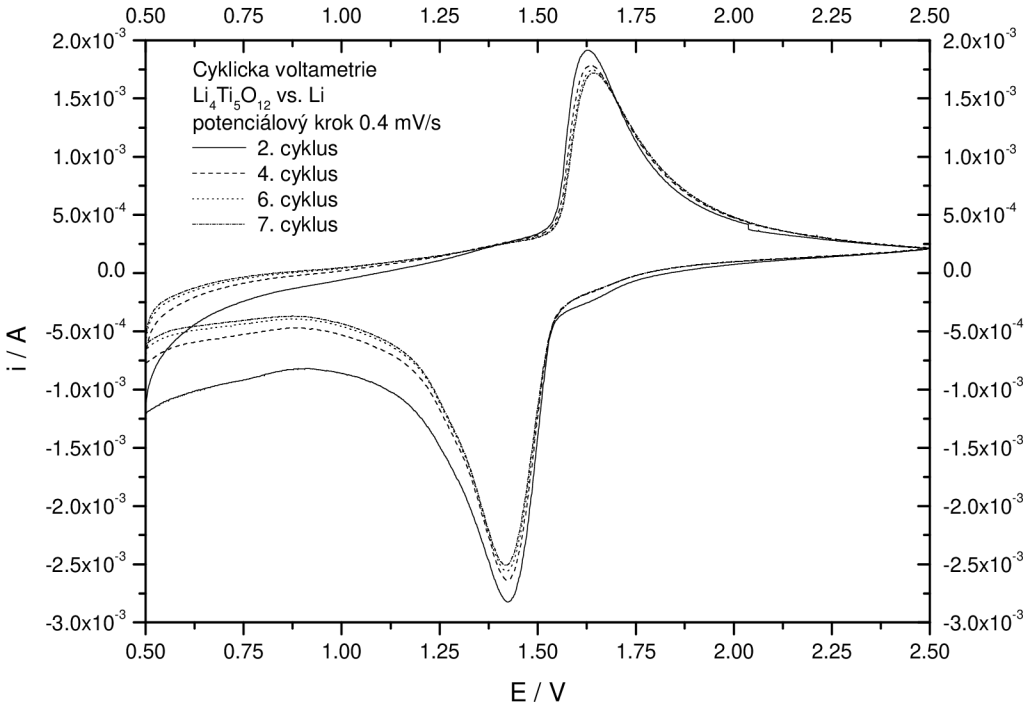
Zkoumané vzorky byly charakterizovány pomocí CV v škále odpovídající kalcinaci po 50 °C od hranice 600 °C do 750 °C. Dle výše zmíněných strukturních a mikroskopických analýz byly vybrány pro experimenty vzorky kalcinované po krocích 50 °C od pokojové teploty s ustálením 60 minut na každé zvýšené teplotě. Takto získané vzorky vykazovaly nejlépe vytvořenou spinelovou strukturu a měli tudíž předpoklady pro vysokou elektrochemickou aktivitu a kvalitní interkalační proces. Později dle získaných dat byl pro další měření zvolen spinelový materiál kalcinovaný při teplotě 750 °C, jenž byl dotován

[9] Cyklická voltametrie, měřicí metodika, zkratka CV
[10] Eco Chemie B.V., výrobce zařízení pro elektrochemii a biochemii, Nizozemsko, webový portál http://www.ecochemie.nl/
[11] Bio-Logic SAS, výrobce laboratorního zařízení (elektrochemie, biologie, neurologie apod.), webový portál http://www.bio-logic.info/

vodivými příměsemi (expandovaný grafit[12]) a teflonovým pojivem ve formě emulze (PTFE)[13].

Vzorek 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 600°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	23.0 mg

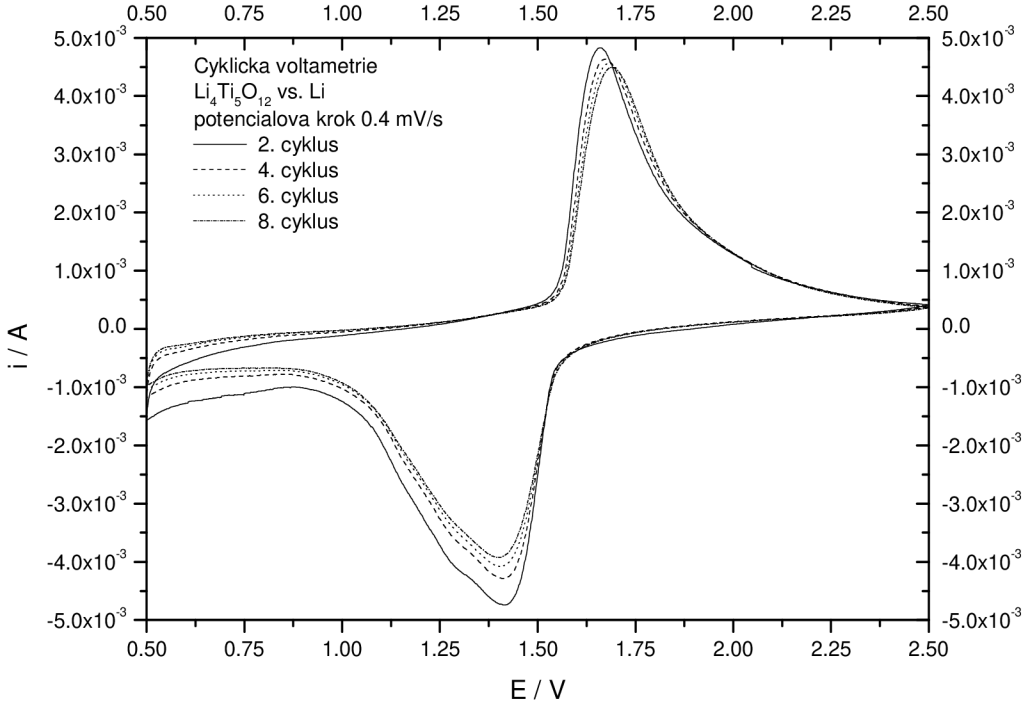


Obr. 41 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

[12] Expandovaný grafit, dovozce Bochemie a.s., Česká republika, webový portál www.bochemie.cz
[13] Teflon, polytetrafluorethylen, zkratka PTFE

Vzorek 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

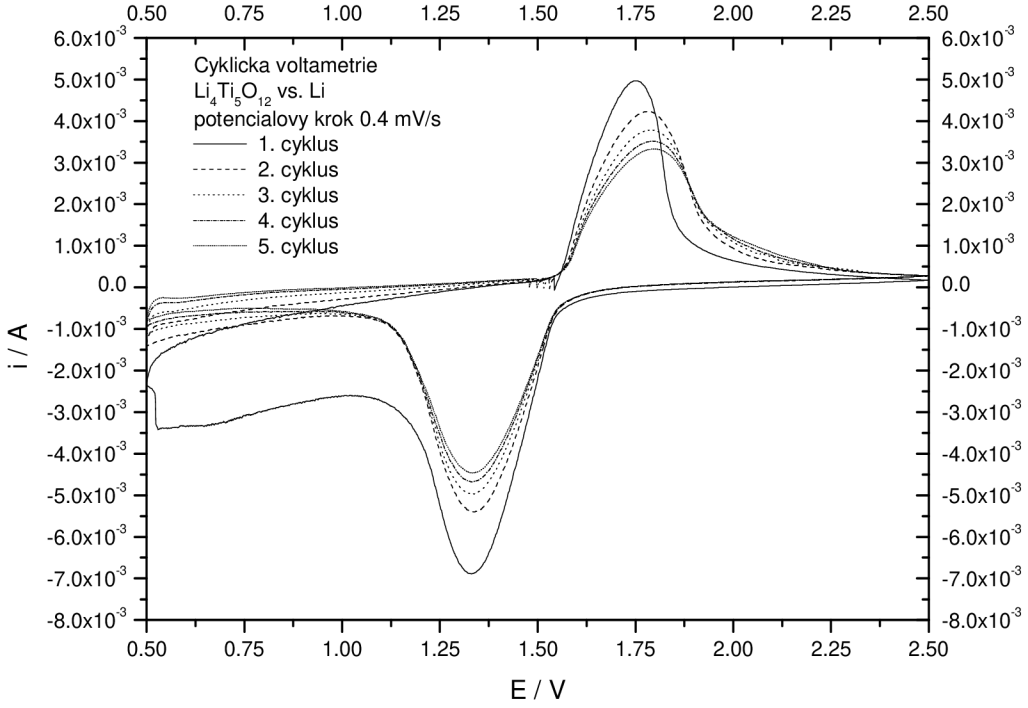
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 650°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	27.3 mg



Obr. 42 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

Vzorek 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

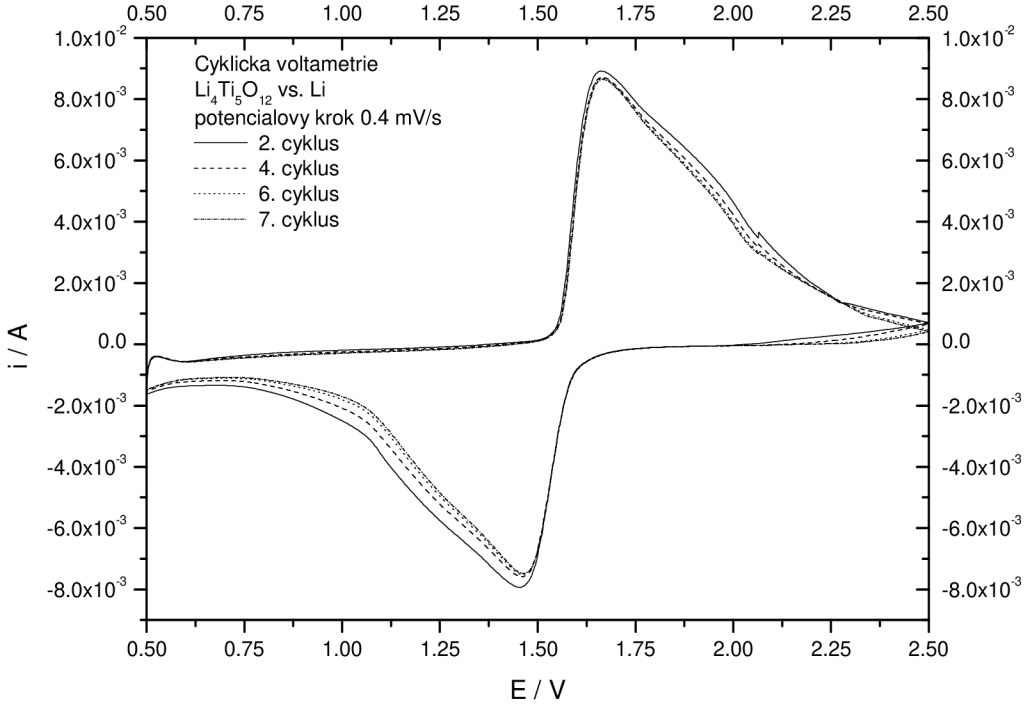
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 700°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	24.4 mg



Obr. 43 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

Vzorek 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

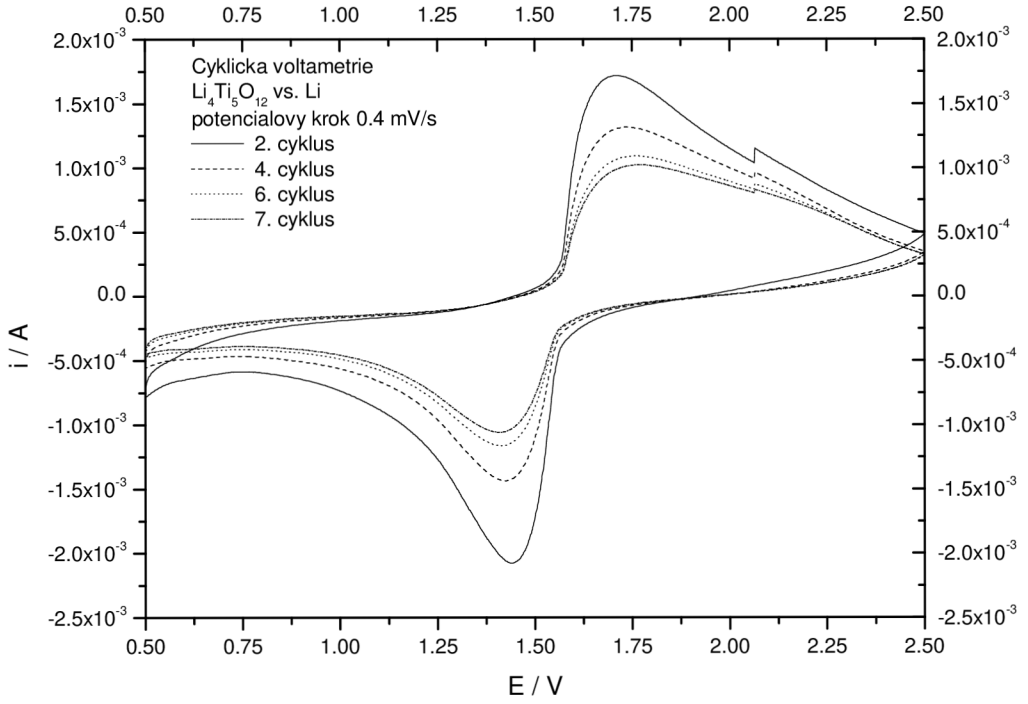
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	18.5 mg



Obr. 44 – Cyklická voltametrie 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

Vzorek 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

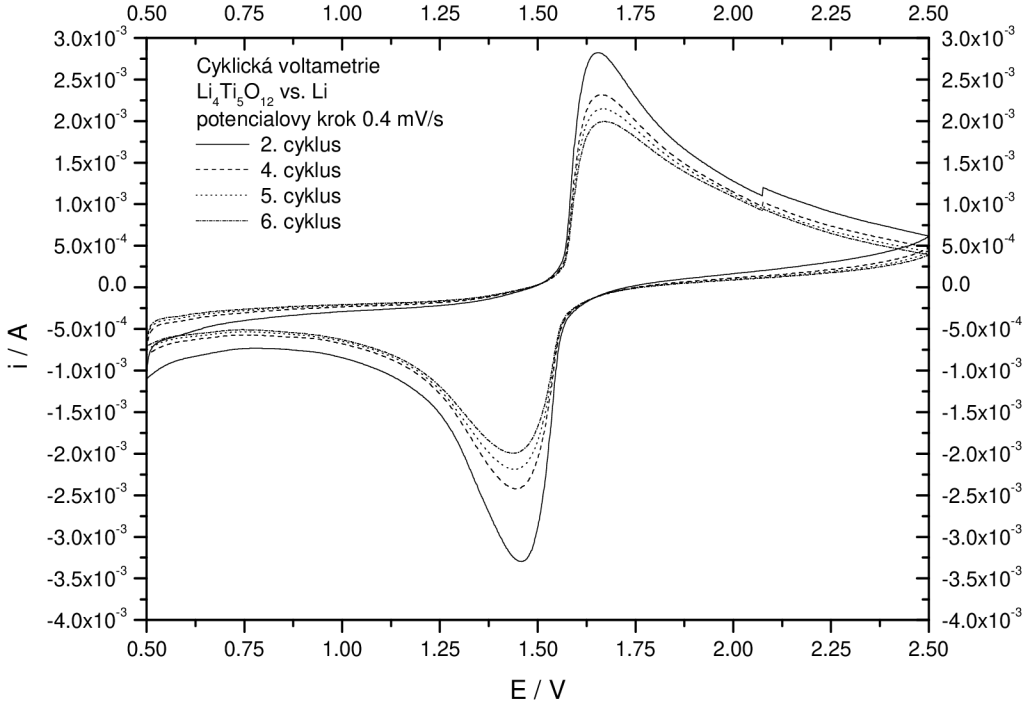
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	33.1 mg



Obr. 45 – Cyklická voltametrie 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Vzorek 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

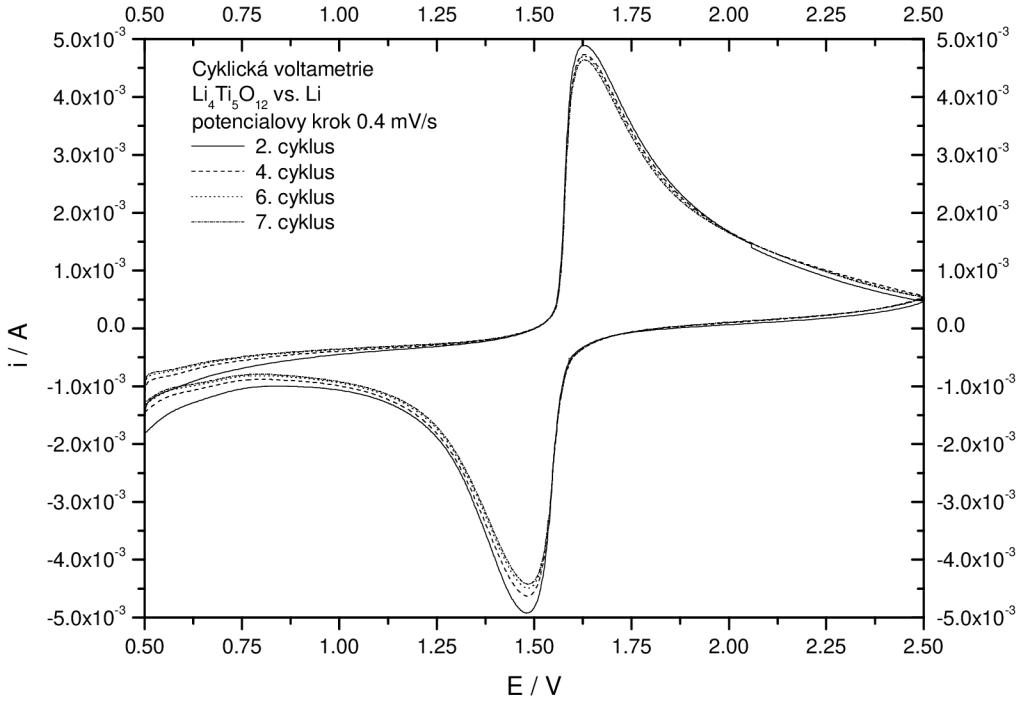
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiClO_4$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	30.2 mg



Obr. 46 – Cyklická voltametrie 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Vzorek 70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiClO_4$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	29.0 mg



Obr. 47 – Cyklická voltametrie 70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Cyklická voltametrie – závěrečné shrnutí

Experimentální měření cyklické voltametrie bylo prováděno, až po obdržení strukturních a mikroskopických analýz dodaného spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$. Cílem bylo zjistit, který z kalcinovaných vzorků vykazuje nejlepší elektrochemické vlastnosti a na který se tudíž zaměřit. Dále bylo ověřováno zda závěry získané z cyklické voltametrie korespondují s výsledky strukturních analýz a s mikroskopickými fotkami. Bylo dokázáno, že vzorek $Li_4Ti_5O_{12}$ kalcinovaný postupným žíháním do maximální teploty 750 °C vykazuje nejlepší vlastnosti jak v oblasti XRD analýzy (obsah spinelového struktury v vzorku na hodnotě 96%) tak v oblasti elektrochemických vlastností z měření CV. V následných

měřeních s vodivou a nevodivou příměsí (expandovaný grafit, PTFE), v různých poměrech vzhledem k aktivní hmotě, se bylo zaměřeno na výše zmíněný materiál.

U výsledků CV byly tedy zkoumány především tyto charakteristiky, rychlost nárůstu elektrochemické reakce, stabilita elektrochemického procesu a s tím spojené potenciálové pozice vrcholů reakce, reverzibilita reakce, a v menší míře také ztráta kapacity v průběhu cyklování. Kapacita a cyklovatelnost není u cyklické voltametrie příliš vypovídající o charakteristice zkoumaných vzorků, neboť v této metodice se jedná především o posouzení rychlostí reakce, jejich reverzibilit a podobně. Proto kapacita a cyklovatelnost je v závěrečném tabulkovém shrnutí společně s elektrochemickou účinností uvedena spíše jako doplňková informace. Přesto i v těchto dvou kritériích vychází spinelový materiál žíhaný krokově po 50 °C do maximální teploty 750 °C jakožto nejlepší technologické zpracování pro dosažení vysoké kapacity. Elektrochemická účinnost již není tak vysoká jako u ostatních vzorků, ale nepřekračuje o kupříkladu 50% maximální teoretickou hodnotu účinnosti, tudíž ji lze považovat za vypovídající o reálném procesu probíhajícím při cyklování.

Dále pak reverzibilita reakce a její stabilita je výrazně nejlepší u již zmíněného vzorku $Li_4Ti_5O_{12}$, jenž je pozorovatelné z uvedeného grafu. U tohoto vzorku téměř nedochází k kapacitnímu poklesu a rychlost nárůstu reakce a její průběh je stále stejný, což je pro materiál vhodný k výrobě elektrod bateriových článků velmi důležité. O kvalitě probíhajícího elektrochemického procesu v tomto vzorku $Li_4Ti_5O_{12}$ (krokové žíhání, maximální teplota 750 °C) svědčí i neměnné pozice vrcholů reakcí jak pro potenciálovou tak proudovou osu, viz uvedená tabulka.

Z vzorků $Li_4Ti_5O_{12}$ s příměsemi lze vyzdvihnout materiál s 70% aktivní hmoty, 20% expandovaného grafitu a 10% pojiva PTFE, kde bylo dosaženo vzhledem k ostatním příměsovým vzorkům vysokých proudů, kapacity a hlavně reverzibility a stability reakce. Expandovaný grafit se jeví jako dopovací složka, jenž kvalitativně především vylepšuje elektrickou vodivost zmíněného materiálu. Avšak z důvodu jeho přílišného objemu vzhledem k hmotnosti musí být pečlivě zvolen poměr k aktivní hmotě, aby nedošlo k jejímu úplnému uzavření expandovaným grafitem. Zvýrazněných 20 % expandovaného grafitu vzhledem k $Li_4Ti_5O_{12}$ lze považovat z dosažených výsledků za ideální stav.

U metodiky cyklické voltametrie bylo cílem prozkoumání reverzibilit, stabilit a průběhů elektrochemické reakce a vybrat nejoptimálnější druh spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ pro chronopotenciometrická měření, kde již se bylo zaměřeno majoritně na kapacitní charakteristiky materiálu, cyklovatelnost a elektrochemickou účinnost probíhajícího procesu. Ze všech zkoumaných kritérií v oblasti cyklické voltametrie tedy vyšel spinelový materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ žíhaný krokově po 50 °C po maximální teplotu 750 °C jakožto nejlepší volba pro další výzkum (přiložena tabulka s prezentací číselných výsledků CV).

Tab. 6 – Cyklická voltametrie , číselné vyhodnocení grafických výsledků

100% $Li_4Ti_5O_{12}$, teplota kalcinace 600 °C, elektrolyt 1M $LiPF_6$ / EC - DMC (1:1), 23.0 mg

cyklus	I_{ox} [A]	E_{ox} [V]	Q_+ [C/g]	Q_+ [mAh/g]	I_{red} [A]	E_{red} [V]	Q_- [C/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+ [-]
2	1.92e-3	1.628	46.52	12.92	-2.83e-3	1.424	66.96	18.60	1.44
4	1.79e-3	1.634	43.05	11.96	-2.64e-3	1.423	64.35	17.88	1.50
6	1.74e-3	1.641	42.61	11.84	-2.56e-3	1.420	63.92	17.76	1.50
7	1.72e-3	1.643	41.74	11.59	-2.51e-3	1.417	64.35	17.88	1.54

100% $Li_4Ti_5O_{12}$, teplota kalcinace 650 °C, elektrolyt 1M $LiPF_6$ / EC - DMC (1:1), 27.3 mg

cyklus	I_{ox} [A]	E_{ox} [V]	Q_+ [C/g]	Q_+ [mAh/g]	I_{red} [A]	E_{red} [V]	Q_- [C/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+ [-]
2	0.48e-2	1.664	109.16	30.33	-0.47e-2	1.414	130.04	36.12	1.19
4	0.46e-2	1.673	106.23	29.51	-0.43e-2	1.411	120.15	33.38	1.13
6	0.46e-2	1.683	103.30	28.69	-0.41e-2	1.405	115.75	32.15	1.12
8	0.45e-2	1.690	103.30	28.69	-0.39e-2	1.400	111.36	30.93	1.08

100% $Li_4Ti_5O_{12}$, teplota kalcinace 700 °C, elektrolyt 1M $LiPF_6$ / EC - DMC (1:1), 24.4 mg

cyklus	I_{ox} [A]	E_{ox} [V]	Q_+ [C/g]	Q_+ [mAh/g]	I_{red} [A]	E_{red} [V]	Q_- [C/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+ [-]
1	0.50e-2	1.751	84.01	23.34	-0.69e-2	1.331	113.11	31.42	1.35
2	0.42e-2	1.786	87.70	24.36	-0.54e-2	1.337	107.37	29.83	1.23
3	0.38e-2	1.792	83.60	23.22	-0.50e-2	1.333	99.17	27.55	1.19
4	0.35e-2	1.794	79.09	21.97	-0.47e-2	1.333	96.30	26.75	1.22
5	0.33e-2	1.798	78.68	21.86	-0.45e-2	1.334	94.25	26.18	1.20

100% $Li_4Ti_5O_{12}$, teplota kalcinace 750 °C, elektrolyt 1M $LiPF_6$ / EC - DMC (1:1), 18.5 mg

cyklus	I_{ox} [A]	E_{ox} [V]	Q_+ [C/g]	Q_+ [mAh/g]	I_{red} [A]	E_{red} [V]	Q_- [C/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+ [-]
2	0.89e-2	1.664	452.94	125.82	-0.79e-2	1.454	383.22	106.45	0.85
4	0.87e-2	1.666	439.43	122.06	-0.76e-2	1.459	363.22	100.89	0.83
6	0.87e-2	1.666	432.40	120.11	-0.75e-2	1.462	343.22	95.34	0.79
7	0.87e-2	1.666	431.86	119.96	-0.75e-2	1.463	334.03	92.79	0.77

80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
teplota kalcinace 750 °C, elektrolyt 1M $LiPF_6$ / EC - DMC (1:1), 33.1 mg

cyklus	I_{ox} [A]	E_{ox} [V]	Q_+ [C/g]	Q_+ [mAh/g]	I_{red} [A]	E_{red} [V]	Q_- [C/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+ [-]
2	1.72e-3	1.711	47.43	13.18	-2.08e-3	1.442	45.32	12.59	0.96
4	1.32e-3	1.735	44.71	12.42	-1.43e-3	1.423	31.42	8.73	0.70
6	1.09e-3	1.758	38.67	10.74	-1.16e-3	1.414	26.89	7.47	0.70
7	1.02e-3	1.769	33.84	9.40	-1.06e-3	1.408	24.17	6.71	0.71

80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE
teplota kalcinace 750 °C, elektrolyt 1M $LiClO_4$ / EC - DMC (1:1), 30.2 mg

cyklus	I_{ox} [A]	E_{ox} [V]	Q_+ [C/g]	Q_+ [mAh/g]	I_{red} [A]	E_{red} [V]	Q_- [C/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+ [-]
2	2.81e-3	1.654	69.86	19.41	-3.29e-3	1.457	71.52	19.87	1.02
4	2.31e-3	1.664	63.57	17.66	-2.42e-3	1.445	57.28	15.91	0.90
5	2.15e-3	1.667	60.59	16.83	-2.19e-3	1.440	53.64	14.90	0.89
6	2.00e-3	1.671	57.94	16.09	-2.00e-3	1.438	50.00	13.89	0.86

70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE
teplota kalcinace 750 °C, elektrolyt 1M $LiClO_4$ / EC - DMC (1:1), 29.0 mg

cyklus	I_{ox} [A]	E_{ox} [V]	Q_+ [C/g]	Q_+ [mAh/g]	I_{red} [A]	E_{red} [V]	Q_- [C/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+ [-]
2	4.89e-3	1.629	125.51	34.86	-4.93e-3	1.480	102.41	28.45	0.82
4	4.73e-3	1.630	119.99	33.33	-4.63e-3	1.482	97.92	27.20	0.82
6	4.69e-3	1.629	116.89	32.47	-4.49e-3	1.484	96.20	26.72	0.82
7	4.65e-3	1.630	116.54	32.37	-4.42e-3	1.485	94.82	26.34	0.81

7.2.2 Chronopotenciometrická měření

Chronopotenciometrická měření byla použita jako další krok v výzkumu spinelových materiálů dodaných firmou Elmarco s.r.o.. Přesto díky strukturním a mikroskopickým analýzám a výsledkům CV bylo již možno omezit šíři záběru a zaměřit se na vzorek s nejlepšími výchozími předpoklady ($Li_4Ti_5O_{12}$ 750[14] - krokované žíhání).

Vzorky pro chronopotenciometrické cyklování byly již připraveny ve většině případů s příměsemi a to z důvodu přiblížení se co nejvíce materiálům využívaným v praxi, jenž jsou také typově příměsové a v zařízeních se chronopotenciometricky cyklují. Pouze jeden vzorek bude prezentován pouze jako čistý materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ a to pro možnost porovnaní jeho výsledků s příměsovými vzorky. U výsledků GLV[15] je vždy přiložena tabulka přehledně prezentující absorbované a vydané náboje během probíhajících elektrochemických procesů.

Parametry GLV byly nastaveny s ohledem na měření cyklické voltametrie, která stanovila dostatečně potenciálové meze neomezující elektrochemickou aktivitu spinelových materiálů. Potenciálový rozsah byl tedy stanoven v rozmezí 0.5 V ÷ 2.7 V, což je mírné zvýšení horní meze o 0.2V pro případný stav mírného přebíjení. Velikost nábojů byla vypočtena z celého výše zmíněného potenciálového rozpětí v přepočtu na 1 gram elektrodového materiálu. Dále byly testovány různé velikosti zátěže (charging rates[16]) vycházející z reciproké hodnoty času potřebného pro nabití nebo vybití jmenovité kapacity spinelového materiálu prezentovaného v vědeckých článcích a to 175 mAh/g. [30]

---

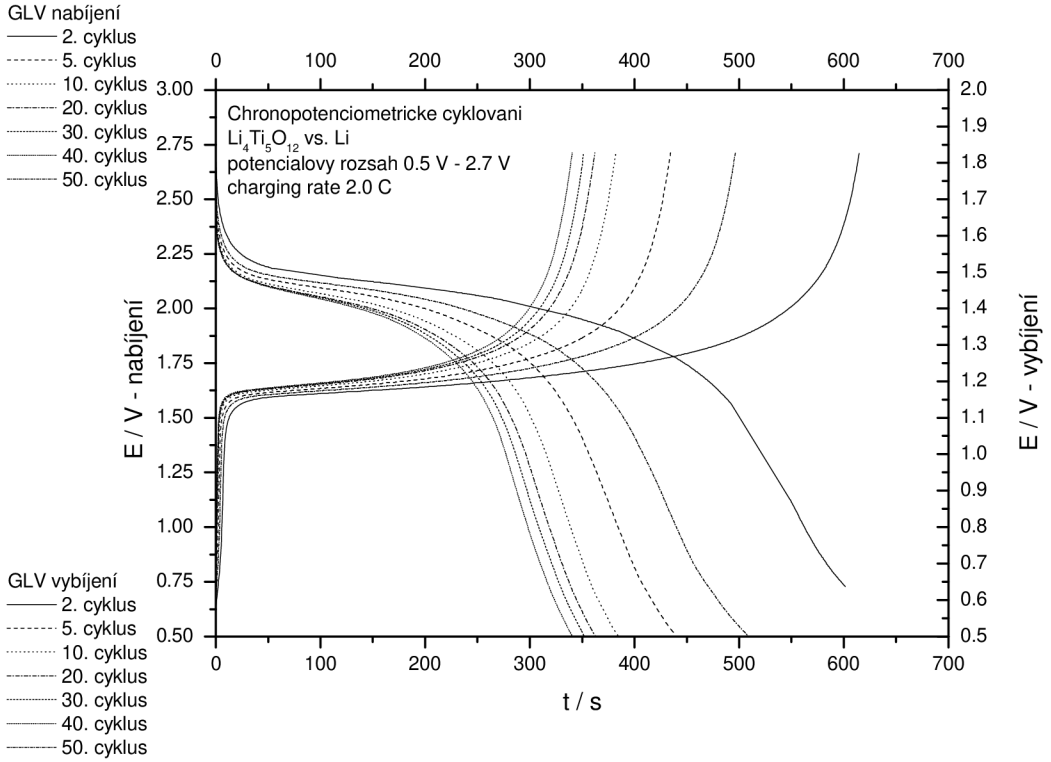
[14] $Li_4Ti_5O_{12}$ 750, zkrácené označení spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ získaného s žíháním na maximální teplotě 750 °C

[15] GLV, zkratka označující galvanostatické cyklování

[16] Charging rates, anglicky rychlosti nabíjení / vybíjení, zkratka C, vychází z reciproké hodnoty času potřebného pro nabití nebo vybití jmenovité kapacity materiálu

Vzorek 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	18.8 mg
Charging rate	2.0 C (nominální kapacita 175 mAh/g)



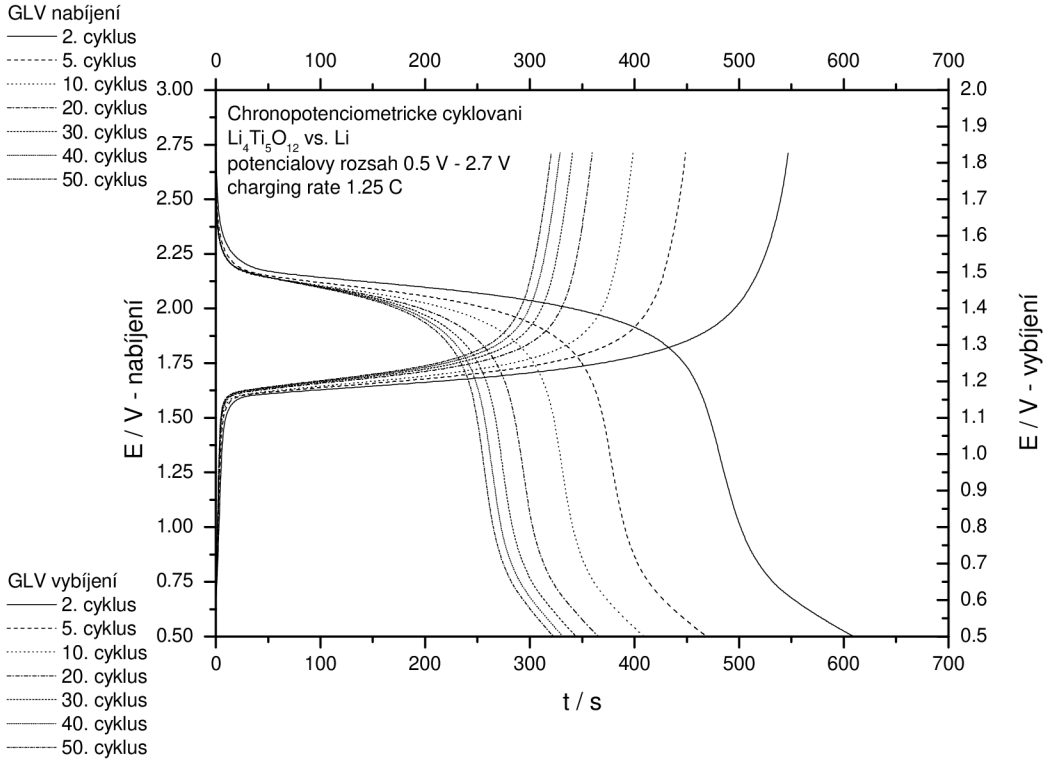
Obr. 48 – Chronopotenciometrické cyklování 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

Tab. 7 – Chronopotenciometrické cyklování 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

GLV	t [s] nab.	t [s] vyb.	Q_+ [C/g]	Q_- [C/g]	Q_+ [mAh/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+
2. cyklus	614.7	601.5	215.15	210.53	59.76	58.48	0.98
5. cyklus	496.3	509.6	173.71	178.36	48.25	49.54	1.03
10. cyklus	434.6	440.6	152.11	154.21	42.25	42.84	1.01
20. cyklus	382.3	385.1	133.81	134.79	37.17	37.44	1.01
30. cyklus	362.1	363.3	126.74	127.16	35.20	35.32	1.00
40. cyklus	351.6	352.6	123.06	123.41	34.18	34.28	1.00
50. cyklus	340.5	341.1	119.18	119.39	33.10	33.16	1.00

Vzorek 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	30.3 mg
Charging rate	1.25 C (nominální kapacita 175 mAh/g)



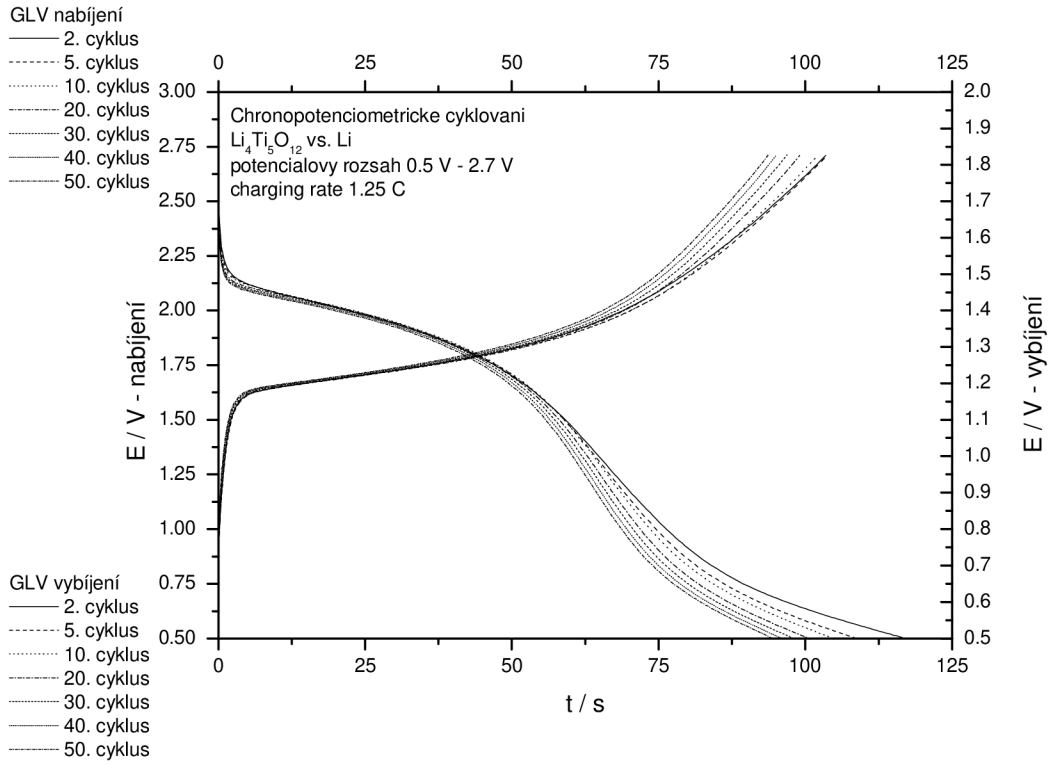
Obr. 49 – Chronopotenciometrické cyklování
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Tab. 8 – Chronopotenciometrické cyklování
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

GLV	t [s] nab.	t [s] vyb.	Q_+ [C/g]	Q_- [C/g]	Q_+ [mAh/g]	Q_- [mAh/g]	Q_-/Q_+
2. cyklus	546.8	609.4	95.64	106.59	26.57	29.61	1.11
5. cyklus	448.9	469.2	78.52	82.07	21.81	22.80	1.05
10. cyklus	398.6	409.3	69.72	71.59	19.37	19.89	1.03
20. cyklus	359.7	365.6	62.92	63.95	17.48	17.76	1.02
30. cyklus	340.8	344.4	59.61	60.24	16.56	16.73	1.01
40. cyklus	328.9	331.8	57.53	58.04	15.98	16.12	1.01
50. cyklus	320.3	322.7	56.03	56.45	15.56	15.68	1.01

Vzorek 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiClO_4$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	30.2 mg
Charging rate	1.25 C (nominální kapacita 175 mAh/g)



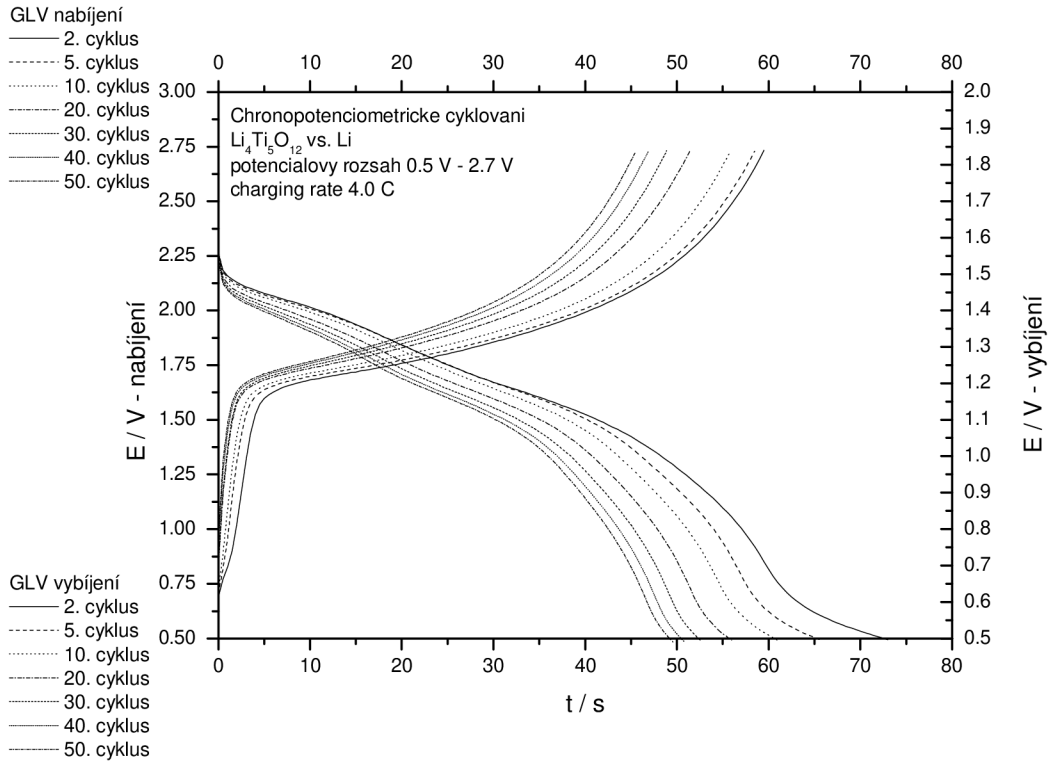
Obr. 50 – Chronopotenciometrické cyklování
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Tab. 9 – Chronopotenciometrické cyklování
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

GLV	t [s] nab.	t [s] vyb.	Q_+ [C/g]	Q_- [C/g]	Q_+ [mAh/g]	Q_- [mAh/g]	Q_-/Q_+
2. cyklus	103.5	117.3	18.13	20.55	5.04	5.71	1.13
5. cyklus	103.7	109	18.16	19.09	5.05	5.30	1.05
10. cyklus	102.1	105	17.88	18.39	4.97	5.11	1.03
20. cyklus	99.1	100.9	17.36	17.67	4.82	4.91	1.02
30. cyklus	96.9	98.3	16.97	17.22	4.71	4.78	1.01
40. cyklus	95.1	96.3	16.66	16.87	4.63	4.69	1.01
50. cyklus	93.7	94.8	16.41	16.61	4.56	4.61	1.01

Vzorek 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	33.0 mg
Charging rate	4.0 C (nominální kapacita 175 mAh/g)



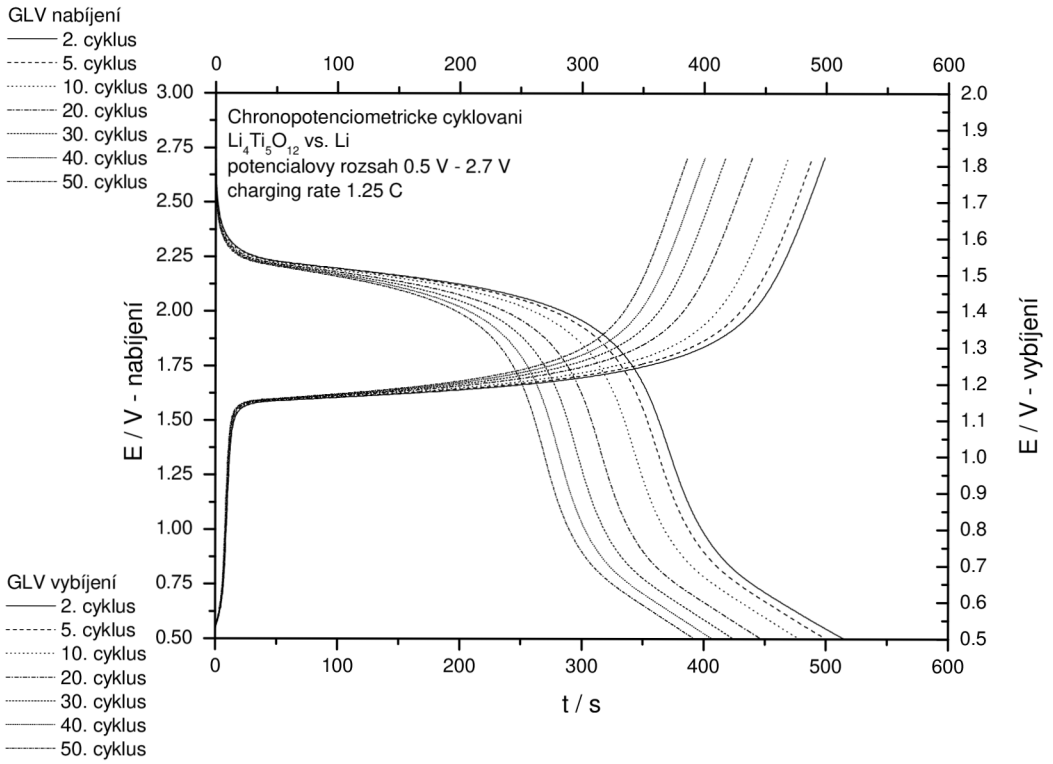
Obr. 51 – Chronopotenciometrické cyklování
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Tab. 10 – Chronopotenciometrické cyklování
80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

GLV	t [s] nab.	t [s] vyb.	Q_+ [C/g]	Q_- [C/g]	Q_+ [mAh/g]	Q_- [mAh/g]	Q_-/Q_+
2. cyklus	59.5	73	56.75	69.62	15.76	19.34	1.23
5. cyklus	58.5	65.6	55.79	62.56	15.50	17.38	1.12
10. cyklus	55.8	61	53.22	58.18	14.78	16.16	1.09
20. cyklus	51.4	56	49.02	53.41	13.62	14.84	1.09
30. cyklus	48.9	52.7	46.64	50.26	12.95	13.96	1.08
40. cyklus	46.9	50.8	44.73	48.45	12.42	13.46	1.08
50. cyklus	45.5	49.6	43.39	47.30	12.05	13.14	1.09

Vzorek 70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiClO_4$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	29.0 mg
Charging rate	1.25 C (nominální kapacita 175 mAh/g)



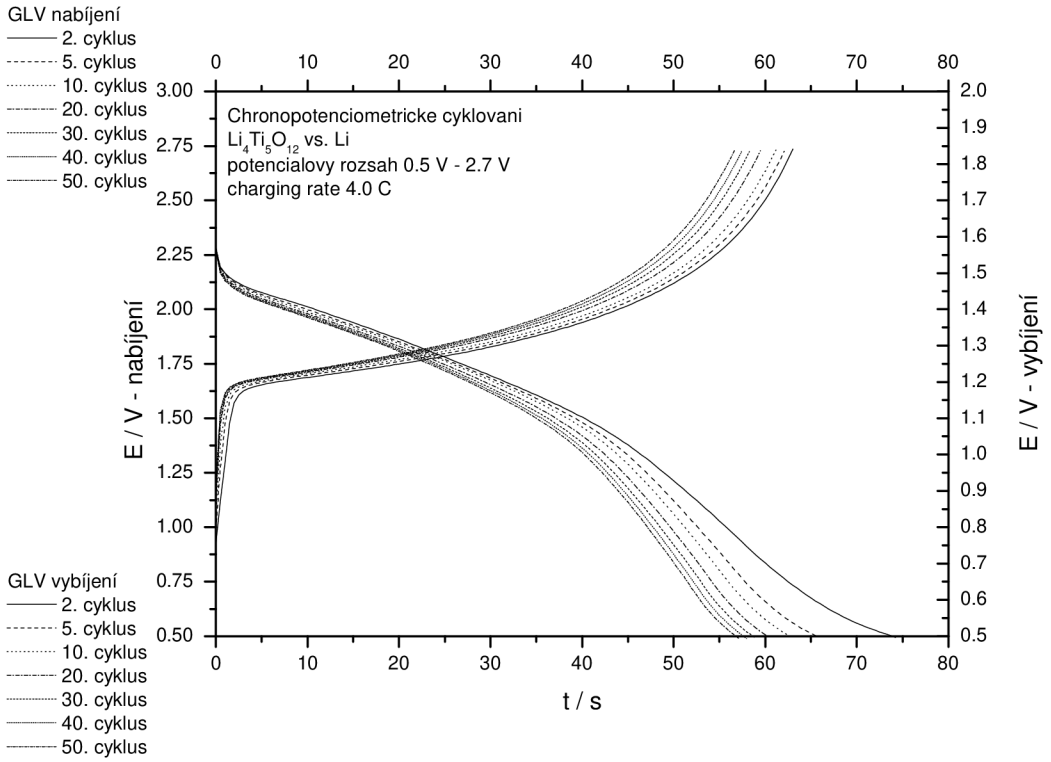
Obr. 52 – Chronopotenciometrické cyklování
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Tab. 11 – Chronopotenciometrické cyklování
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

GLV	t [s] nab.	t [s] vyb.	Q_+ [C/g]	Q_- [C/g]	Q_+ [mAh/g]	Q_- [mAh/g]	Q_- / Q_+
2. cyklus	498.8	515.3	75.34	77.83	20.93	21.62	1.03
5. cyklus	488.6	500.4	73.80	75.58	20.50	20.99	1.02
10. cyklus	469	478.6	70.84	72.29	19.68	20.08	1.02
20. cyklus	439.4	447.2	66.36	67.54	18.43	18.76	1.02
30. cyklus	417.6	424.7	63.07	64.14	17.52	17.82	1.02
40. cyklus	400.6	407.2	60.50	61.50	16.81	17.08	1.02
50. cyklus	386.4	392.5	58.36	59.28	16.21	16.47	1.02

Vzorek 70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	40.2 mg
Charging rate	4.0 C (nominální kapacita 175 mAh/g)



Obr. 53 – Chronopotenciometrické cyklování
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Tab. 12 – Chronopotenciometrické cyklování
70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

GLV	t [s] nab.	t [s] vyb.	Q_+ [C/g]	Q_- [C/g]	Q_+ [mAh/g]	Q_- [mAh/g]	Q_-/Q_+
2. cyklus	63	74.2	49.89	58.76	13.86	16.32	1.18
5. cyklus	62.1	65.9	49.18	52.19	13.66	14.50	1.06
10. cyklus	61.2	63	48.47	49.89	13.46	13.86	1.03
20. cyklus	59.5	60.5	47.12	47.91	13.09	13.31	1.02
30. cyklus	58.3	59	46.17	46.72	12.83	12.98	1.01
40. cyklus	57.5	58	45.54	45.93	12.65	12.76	1.01
50. cyklus	56.7	57.1	44.90	45.22	12.47	12.56	1.01

Chronopotenciometrická měření – závěrečné shrnutí

Dosažené výsledky z chronopotenciometrického cyklování ukazují vysokou kvalitu spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ pro použítí v elektrochemických zdrojích proudu. Hlavně vyniká velmi vysoká elektrochemická účinnost materiálu. pohybující se v rozmezí 95% ÷ 100% (poměr odevzdaného ku přijatému náboji). Účinnost přesahující reálných 100%, to jest více vydaného než akumulovaného náboje, lze vysvětlit nábojem jenž je již obsažený v struktuře materiálu při jeho přípravě. Takto implementovaný náboj se tudíž projevuje během cyklování a navyšuje obsah odevzdaného náboje a taktéž s tím spojenou elektrochemickou účinnost. V průběhu cyklování lze však pozorovat ustálení účinnosti kolem 100%, což znamená velmi dobře probíhající interkalační proces a téměř neměnnost spinelu $Li_4Ti_5O_{12}$ během cyklování. To bylo také potvrzeno strukturními a mikroskopickými analýzami (XRD, EDAX).

Velikosti zátěže, tzv. charging rates, byly nastaveny v rozmezí od 1.25 C do 4.0 C, přičemž bylo vycházeno z primární kapacity spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ a to 175 mAh/g. Ve srovnání s komerčně používanými zdroji proudu bylo použito vyšší hodnoty zátěže, neboť se musí brát v úvahu, že v používaných bateriích se hodnoty zátěže blíží 0.1 C. Z toho plyne, že dosažené výsledky při experimentálně zadaných zátěžích jsou velmi slibné a to především z hlediska cyklovatelnosti (desítky cyklů), viz grafy chronopotenciometrického cyklování.

Co se týče objemu nábojů absorbovaných a odevzdaných je nutno přihlížet k technologii přípravy vzorků. Vzorky z předkládaných experimentů byly vytvořeny jako vrstvy do tloušťky 1 ÷ 2 mm z důvodu přiblížení se typu komerčně využívaných baterií. Pokud by bylo cílem dosažení co nejvyšší možné kapacity, byly by elektrodové materiály připraveny ve formě tenkých vrstev, které budou mít schopnost během elektrochemického procesu cyklování dokonale reagovat celým svým objemem a tak vytvořit maximální možný objem kapacity v přepočtu na 1 gram své hmotnosti. Avšak experimenty uvedené v této práci směřují k využití materiálu v komerčně vyráběných bateriích, proto cesta ultra tenkých vrstev nebyla zvolena. Stabilitu elektrochemického procesu lze tedy považovat za velmi vysokou a spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ za velmi vhodný pro použití při experimentech i v praxi zahrnující chronopotenciometrická cyklování.

7.2.3 Impedančně spektrální analýza

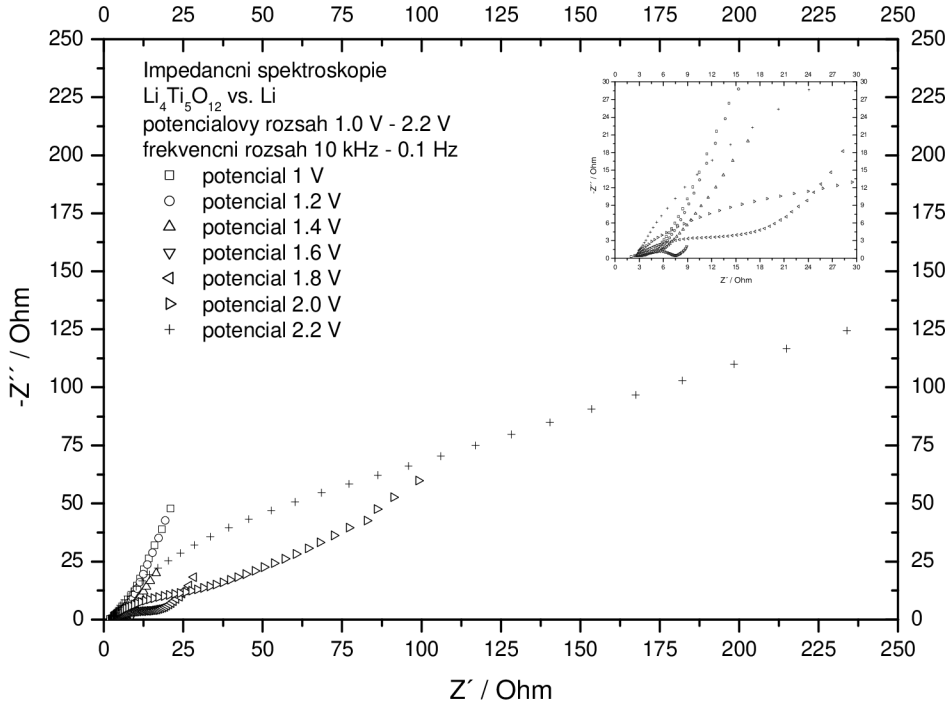
Impedančně spektrální analýzy (EIS[17]) již byly zaměřeny s ohledem na předchozí měření na spinelový materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ kalcinovaný krokově do maximální teploty 750 °C vykazující nejlepší elektrochemické vlastnosti z dodaných vzorků. Bylo prozkoumány vzorky jak s vodivými a nevodivými příměsemi tak také bez nich. Cílem měření bylo zjištění odporových vlastností připravených vzorků s aktivní hmotou $Li_4Ti_5O_{12}$ jakožto dalšího kroku v stanovení komplexních elektrochemických charakteristik.

Parametry impedančně spektrálních analýz byly nastaveny potenciálově v rozmezí 1.0 V ÷ 2.2 V s postupným nárůstným krokem 0.2 V. Toto napěťové rozmezí bylo zvoleno s ohledem na měření CV a GLV, neboť v výše zmíněné potenciálové oblasti materiál vykazuje elektrochemickou aktivitu a je tudíž důležité v tomto rozmezí sledovat impedanční chování spinelu $Li_4Ti_5O_{12}$ a jeho modifikací pomocí příměsí. Krok nárůstu potenciálu o 0.2 V lze považovat za dostatečné nízký pro detailní pokrytí odporové chování materiálu v potenciálovém rozmezí 1.0 V ÷ 2.2 V. Amplituda přiloženého střídavého napětí byla v souladu s praxí obvyklou v elektrochemických měřeních nastavena na hodnotu 0.05 V. Frekvenční rozsah přikládaného napětí byl nastaven jakožto postačující pro získání vypovídajících výsledků v rozmezí 10 kHz ÷ 0.1 Hz. Aby byly omezeny vlivy překrývajících se přiložených napětí při změně frekvence, byl určen čas ustálení měření před přechodem na další frekvenci a to 60 s. Grafické zobrazení naměřených impedancí je v rozložení log / log.

[17] EIS, zkratka anglického Electrochemical impedance spectroscopy, česky Impedanční spektroskopie

Vzorek 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

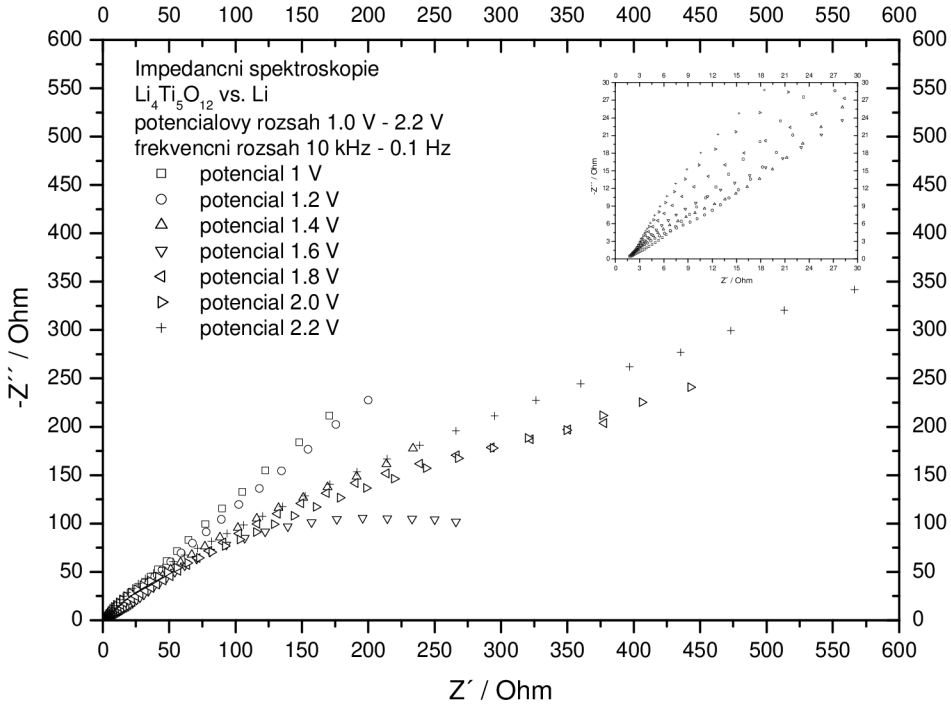
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	26.8 mg



Obr. 54 – EIS 100% $Li_4Ti_5O_{12}$

Vzorek 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

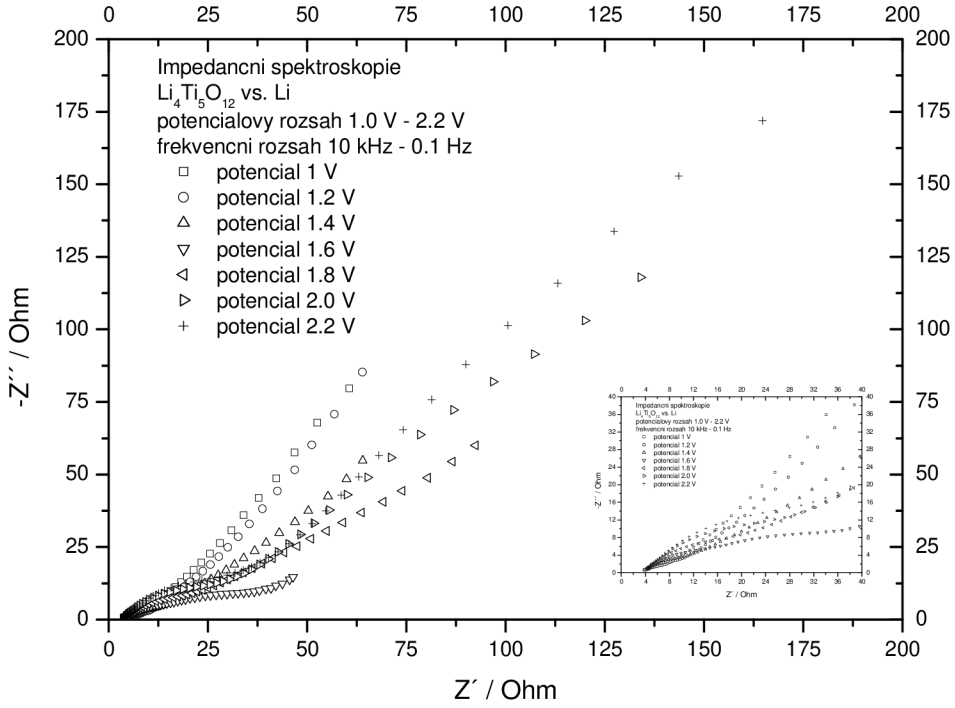
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	31.2 mg



Obr. 55 – EIS 80% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 10% expandovaný grafit + 10% PTFE

Vzorek 70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiPF_6$ / EC – DMC (1:1)
Hmotnost vzorku	38.7 mg



Obr. 56 – EIS 70% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 20% expandovaný grafit + 10% PTFE

Impedančně spektrální analýza – závěrečné shrnutí

Výsledky impedanční spektroskopie prokázaly pokles impedance při interkalaci iontů lithia během procesu zvyšování přikládaného potenciálu, což je patrné z uvedených grafů. Nejvyšší vodivost byla dle předpokladů dosažena u čistého, bez vodivých (expandovaný grafit) a nevodivých příměsí (pojivo PTFE), spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$.

Spinelový materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ lze charakterizovat chováním polovodiče typu N, to jest principem volných elektronů (majoritní nosiče náboje) v krystalové mříži způsobující elektronovou vodivost, neboť vodivost vzorků s přiloženým potenciálem stoupá.

7.2.4 QCM analýza

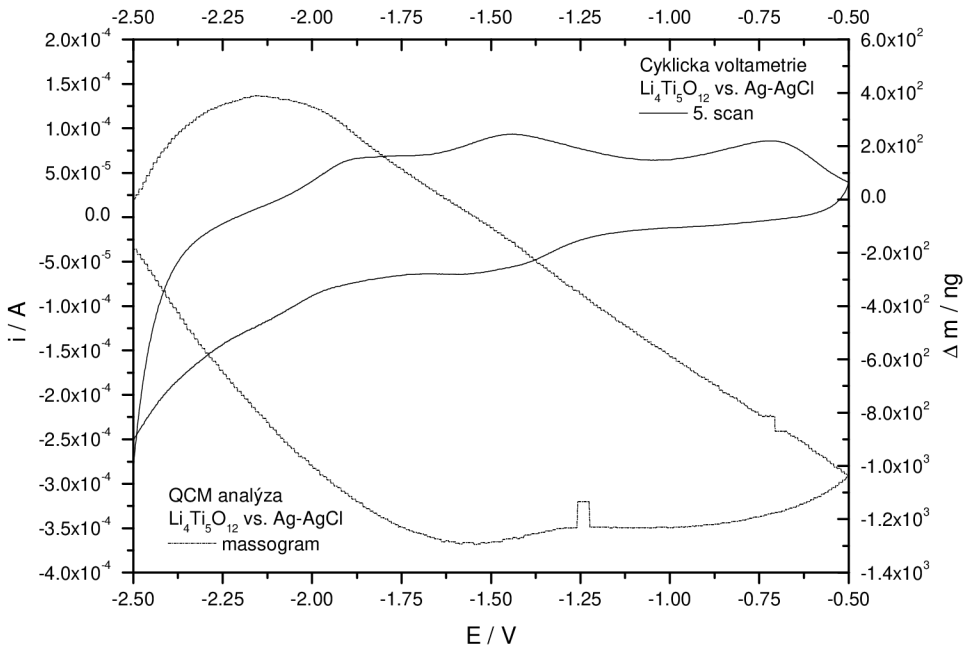
Analýza QCM[18] byla provedena v řadě měření jako poslední procedura pro ukončení kompletních elektrochemických analýz spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$. Měření probíhala současně s vyhodnoceními cyklické voltametrie a výsledné grafy z metodiky CV byly porovnávány s massogramy, tj. grafickými výsledky QCM. Massogram prezentuje i nepatrnou váhovou změnu vzorku při elektrochemickém procesu a je tudíž z tohoto možno odvodit kvalitu probíhajícího interkalačního procesu a množství absorbovaných, příp. odejmutých, iontů lithia.

Pro měření na mikrováhách bylo nutné spinelový materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ rozdrtit pomocí ultrazvukové lázně, aby nedocházelo k vypadávání krystalu QCM z rezonance. Výsledná rozdrcená směs byla smíchána s etylalkoholem pro vytvoření liquidní suspenze a nechána 10 minut v ultrazvukové lázni. Následně bylo přidáno cca 5% (hmotnostních) pojiva PTFE vzorek byl opět umístěn po dobu 10 minut v ultrazvukové lázni ohřáté na teplotu 30 °C. Takto připravený vzorek byl nanesen na krystal QCM, který lze obecně považovat za platinovou elektrodu, a sušen při teplotě 60 °C po dobu 30 minut. Před zahájení měření bylo vyčkáno v průměru 60 minut pro ustálení rezonanční frekvence krystalu QCM, neboť probíhala impregnace povrchové struktury elektrody a tudíž bylo nutno vyčkat jejího dokončení a tedy i ustálení výše zmíněné rezonanční frekvence krystalu QCM. Poté již analýza QCM probíhala za ustáleného stavu.

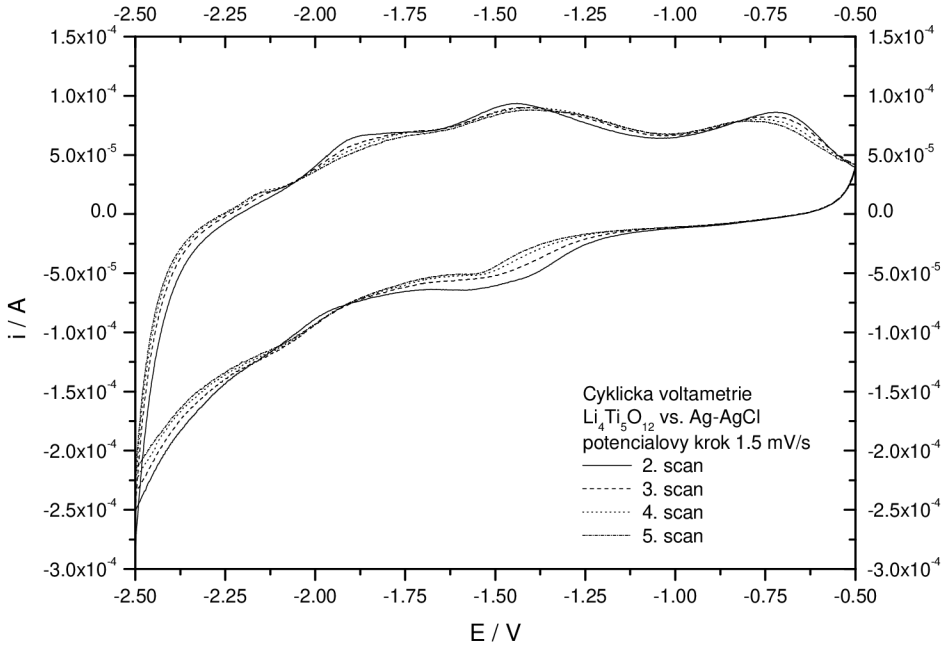
[18] QCM, zkratka anglického Quartz Crystal Microbalance, česky Křemenné mikrováhy

Vzorek 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE

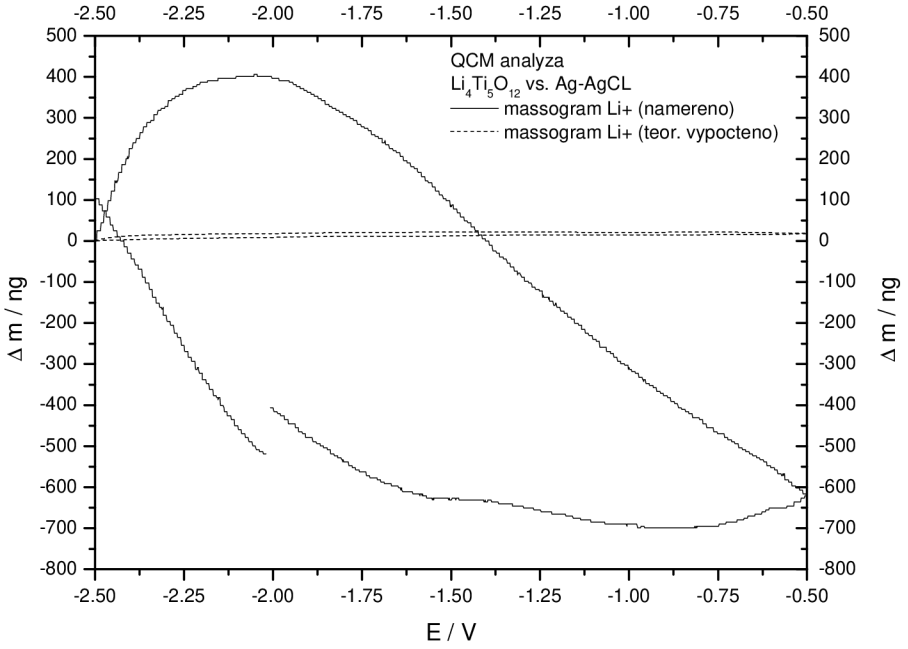
Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 750°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiClO_4$ / PC
Hmotnost vzorku	18.8 mg



Obr. 57 – Analýza QCM a cyklická voltametrie 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE



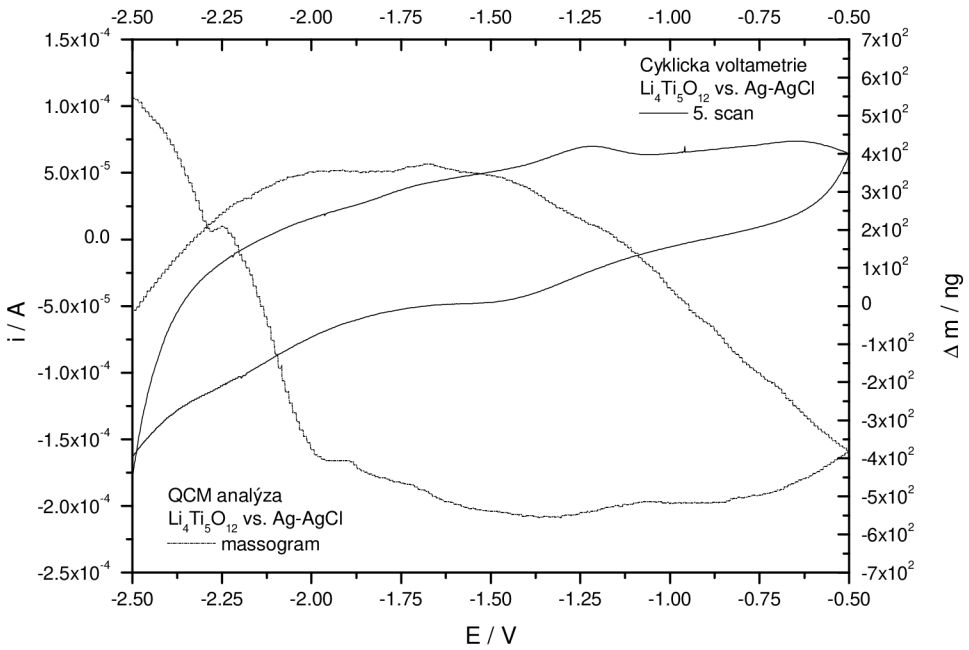
Obr. 58 – Cyklická voltametrie 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE



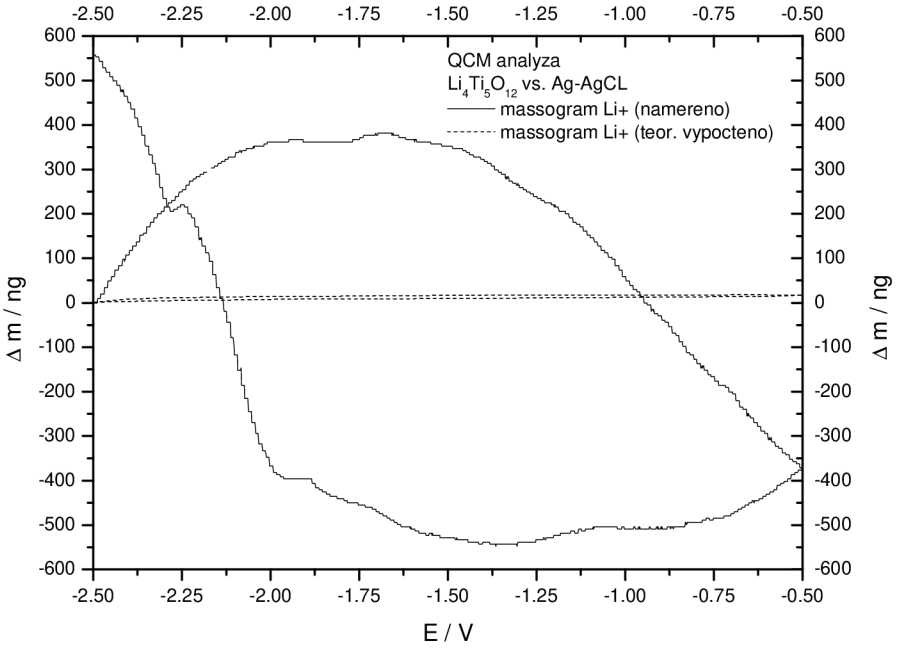
Obr. 59 – Analýza QCM 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE

Vzorek 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE

Kalcinace $Li_4Ti_5O_{12}$	maximální teplota 700°C
Elektrolyt v Li-ion poločlánku	1M $LiClO_4$ / PC
Hmotnost vzorku	24.4 mg



Obr. 60 – Analýza QCM a cyklická voltametrie 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE



Obr. 61 – Analýza QCM 95% $Li_4Ti_5O_{12}$ + 5% PTFE

QCM analýza – závěrečné shrnutí

Po provedené analýze pomocí metodiky QCM lze konstatovat nárůst hmotnosti vzorku spinelového materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$ při interkalačním procesu, jenž je prezentován výše uvedenými grafy. Z porovnání grafů cyklické voltametrie a QCM analýzy vyplývá pokles hmotnosti materiálu v oxidačním, respektive nárůst hmotnosti v redukčním ději, což odpovídá interkalaci lithných iontů Li^+ do spinelové struktury $Li_4Ti_5O_{12}$. Při nabíjecím procesu tedy dochází k odnímání lithných iontů Li^+ ze struktury $Li_4Ti_5O_{12}$ a při vybíjení naopak k implementaci lithných iontů Li^+.

Při porovnání naměřených a dle teorie metodiky vypočtených hodnot bylo dosaženo závěru, že při elektrochemické reakci nedochází pouze k interkalaci lithných iontů Li^+ do spinelové struktury $Li_4Ti_5O_{12}$ ale i k společné interkalaci Li^+ a lithné soli či v menší míře směsi rozpouštědel. Tuto domněnku nejlépe prezentují výše přiložené grafy poukazující na množství interkalovaného materiálu v průběhu cyklování. Nárůst hmotnosti lze tedy vysvětlit interkalací lithných iontů Li^+ s relativní atomovou hmotností Ar (Li) = 6.941 $g.mol^{-1}$ společně s lithnou solí $LiClO_4$ s relativní atomovou hmotností Ar ($LiClO_4$) = 106.391 $g.mol^{-1}$,

jejíž Ar je v průměru patnáctkrát vyšší než Ar lithných iontů Li^+ a je tedy možno dosáhnout na reálně naměřené hodnoty.

Elektrochemická měření $Li_4Ti_5O_{12}$ – závěrečné shrnutí

Závěrečná kapitola elektrochemických měření $Li_4Ti_5O_{12}$ se bude věnovat celkovému zhodnocení prováděných experimentů s ohledem na vytyčené cíle disertační práce. Je nutno brát v úvahu, že většina informací již byla uvedena v předchozích závěrech samostatných kapitol, proto na tomto místě budou vypsány pouze nejdůležitější závěry plynoucí z výzkumu.

Prováděná měření byla realizována formou pastování elektrodového materiálu na niklové síto (nosiš). Pro proces nanášení však nebyla využita speciální technologie zajišťující nejvyšší možné kapacity vzorku a rychlosti nabíjení/vybíjení, tj. naprašování na ultra tenký vodivý nosič, z důvodu přiblížení se více technologiím používaným v průmyslové výrobě. U chronopotenciometrické metody byla snížena rychlosti nabíjení / vybíjení, tzv. charging rate, aby odpovídalo mírnému přebíjení a mírně větší proudové zátěži při vybíjení a bylo použito nanášení pasty na niklový nosič. Dosažené kapacity, proudové zatížitelností, elektrochemické účinnosti a stability procesů jsou pro materiál $Li_4Ti_5O_{12}$ na velmi dobré úrovni (viz. výsledky CV, GLV, EIS).

Co se týče vlivu druhu elektrolytu a vodivých příměsí na elektrochemické vlastnosti elektrodového materiálu je nutno zmínit, že pro experimenty byly vybrány chemické sloučeniny, jenž jsou nyní nejvíce používány v průmyslové praxi či výzkumných činnostech ($LiPF_6$, EC, DMC apod.) a to jak z hlediska nulového negativního vlivu na spinelový vzorek (elektrolyt), tak z hlediska zlepšení elektrických vlastností $Li_4Ti_5O_{12}$ (vodivé příměsi). Vliv druhu elektrolytu lze popsat z prezentovaných experimentů jakožto ne příliš významný. U různých elektrolytů nedochází k výrazné změně elektrochemických vlastností spinelového vzorku $Li_4Ti_5O_{12}$, avšak rozdíl je patrný tak, aby bylo možno vybrat ideální elektrolytickou směs. Bylo dokázáno, že elektrolyt na bázi lithné soli $LiPF_6$ je vhodnější pro vysokozátěžové testování (vysoké rychlosti nabíjení / vybíjení) než směs na bázi $LiClO_4$, protože systém je lépe iontově vodivý a odolnější proti přebíjení a příliš hlubokému vybíjení. Avšak z pohledu vysoké ceny $LiPF_6$ by bylo vhodnější pro praxi použít lithnou sůl $LiClO_4$. Vliv organických rozpouštědel lze považovat za zanedbatelný, neboť byla použita již známá a experimentálně osvědčená kombinace ethylen karbonát (EC) : dimethyl karbonát (DMC) v poměru 1:1. Pro zkoumaný systém se nedoporučuje organické rozpouštědlo propylenkarbonát, neboť jeho molekuly vnikají do dutin elektrodového materiálu a zamezují tak ideálnímu elektrochemickému interkalačnímu procesu lithných iontů Li^+.

Experimenty byly prováděny v pořadí v jakém jsou prezentovány v kapitole disertační práce věnující se spinelovému materiálu $Li_4Ti_5O_{12}$.

Využitelnost spinelového materiálu Li4Ti5O12 prozatím tedy spočívá především v experimentech, při kterých může sloužit jako základní stavební prvek pro testovací systémy na výzkum nových elektrodových hmot. Do budoucna je v praxi nejpravděpodobnější jeho kombinace s olivíny, tj. kupříkladu $LiFePO_4$, přičemž by mohl vzniknout článek s možností vysokých proudových odběrů, s dostatečnou životností, stabilitou apod. Baterie na podobném principu by tedy později mohly vytlačit z dnešního trhu některé zastaralé typy akumulátorů. Avšak je nutno vzít do úvahy cenu, která ovlivňuje uvedení do výroby. V současné době tedy není finančně výnosné tyto druhy baterií produkovat, ale pokud materiál byl vyráběn ve větším množství, pak by bylo možné očekávat menší finanční nároky a tudíž i vyšší využití v průmyslové praxi. Pro budoucnost se tedy tato cesta nových elektrochemických zdrojů proudu jeví jako reálná, což dokládají i obdržené výsledky z provedených analýz jak strukturních tak elektrochemických.