VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2016 Bc. Veronika Meščánková

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE
DEPARTMENT OFELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VLIV IONTOVÝCH KAPALIN NA FUNKČNÍ ČÁSTI LITHIUM-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ
THE INFLUENCE OF IONIC LIQUIDS ON FUNCTIONAL ELEMENTS IN LITHIUM-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. VERONIKA MEŠČÁNKOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. JOSEF MÁCA
SUPERVISOR

BRNO 2016

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Diplomová práce

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

Studentka: *Bc.* Veronika Meščánková ***ID:*** 147457
Ročník: 2 ***Akademický rok:*** 2015/16

NÁZEV TÉMATU:

Vliv iontových kapalin na funkční části lithium-iontových akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se iontovými kapalinami. Shrňte teorii o konstrukci a principu činnosti lithium – iontových akumulátorů. Stanovte vliv vybrané iontové kapaliny na jednotlivé části akumulátorů jako je kladná a záporná elektrodová hmota, separátor a proudový kolektor v závislosti na čase. Vyhodnoťte změnu měrné vodivosti iontové kapaliny při styku s testovanou částí akumulátoru. Na základě výsledků stanovte nejrizikovější prvek podléhající vlivu iontové kapaliny. U elektrodových hmot proveďte prvkovou analýzu a topologii.

DOPORUCENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 08.02.2016 ***Termín odevzdání:*** 26.05.2016

Vedoucí práce: Ing. Josef Máca.
Konzultant diplomové práce:

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

UPOZORNĚNÍ:

Autor semestrální práce nesmí při vytváření semestrální 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

Táto práca sa zaoberá iónovými kvapalinami, ich vodivosťou a pôsobením na elektródové materiály, separátory a prúdový kolektor. Teoretická časť je zameraná na vlastnosti iónových kvapalín, Li-ion akumulátory, koróziu, konduktometriu a analýzu prvkov. Praktická časť je zameraná na výrobu uhlíkových elektród, meranie vodivosti iónových kvapalín s jednotlivými časťami lítium – iónových akumulátorov a na meranie potenciálového okna. Taktiež sa tu nachádza popísaný vplyv iónových kvapalín na tieto časti.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

iónová kvapalina, lítium-iónové akumulátory, korózia, konduktometria, vodivosť, $EMIMBF_4$, potenciálové okno, EDX

ABSTRACT

This thesis deals with ionic liquids, their conductivity and the action of the electrode materials, separators and current collectors. The theoretical part is focused on the properties of ionic liquids, Li-ion batteries, corrosion, conductivity and analysis elements. The practical part is focused on the production of graphite electrodes, measuring the conductivity of ionic liquids with different parts of lithium – ion battery and measuring the potential window. Also, there is the effect of ionic liquids described in these parts.

KEYWORDS

ionic liquids, lithium-ionic accumulators, corrosion, conductometry, conductivity, $EMIMBF_4$, potential window, EDX

MEŠČÁNKOVÁ, V. *Vliv iontových kapalin na funkční části lithium-iontových akumulátorů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému Vplyv iónových kvapalín na funkčné časti lítium - iónových akumulátorov som vypracovala samostatne, pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto práce som neporušila autorské práva tretích osôb, taktiež som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č.121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávnych dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníka č.40/2009 Sb.

V Brne dňa 26.05.2016 podpis autora

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som sa rada poďakovala vedúcemu diplomovej práce Ing. Josefovi Mácovi, za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc, cenné rady, pripomienky a materiály. Ďalej by som rada poďakovala svojim najbližším za podporu a pomoc počas vypracovávania tejto práce a po celú dobu môjho štúdia.

V Brne dňa 26.05.2016 podpis autora

OBSAH

Zoznam obrázkov ix

Zoznam tabuliek xi

Úvod 1

1. Základné vlastnosti iónových kvapalín 2

1.1. História a charakteristika iónových kvapalín 2

1.2. Využitie iónových kvapalín 3

1.3. Iónová kvapalina – [EMIM][BF_4] 3

2. Lítium-iónové akumulátory 5

2.1. Akumulátorové separátory 7

2.2. Anódový materiál – LTO 8

3. Korózia 11

3.1. Rozdelenie korózie 11

3.1.1. Podľa mechanizmov 11

3.1.2. Podľa vzhľadu 11

3.2. Korózia v elektrolytoch 12

3.3. Korózne skúšky 13

3.4. Ochrana pred koróziou 13

4. Konduktometria 14

5. Prvková analýza a topológia 15

5.1. Transmisná elektrónová mikroskopia 15

5.2. Rastrovacia elektrónová mikroskopia 17

5.3. Prvková analýza EDX (EDS) 18

6. Praktická časť 20

6.1. Príprava elektródového materiálu 20

6.2. Meranie mernej elektrickej vodivosti iónovej kvapaliny vodivostnou celou 21

6.2.1. Meranie mernej elektrickej vodivosti iónových kvapalín 23

6.3. Meranie potenciálového okna 31

6.4. Výsledky prvkovej analýzy 33

Záver 40

Zoznam použitých skratiek 42
Zoznam použitej literatúry 43

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1 Molekulárna štrutúra [EMIM][BF_4] [30] 4

Obr. 2 Prechod lítiových iónov počas nabíjania a vybíjania [20] 5

Obr. 3 Vybíjacie krivky anódového materiálu (foriem uhlíka) [17] 6

Obr. 4 Schématický nákres uloženia separátoru v batérii a jeho funkcie 7

Obr. 5 Schematický nákres uloženia separátoru [24] 8

Obr. 6 Spinelová štruktúra titaničitanu lítneho [31] 9

Obr. 7 Vláknitá štruktúra titaničitanu lítneho [22] 9

Obr. 8 LTO - Anódový materiál pred vložením do IL a prvkovou analýzou 10

Obr. 9 LTO - Anódový materiál 54 dní po vložení do IL a následnou prvkovou analýzou 10

Obr. 10 Formy korózie [12] 12

Obr. 11 Schématický nákres konštrukcie TEM [38] 16

Obr. 12 Princíp zobrazovania obrazu u TEM [41] 16

Obr. 13 Schématický nákres konštrukcie REM [41] 18

Obr. 14 Princíp zobrazovania obrazu u REM [41] 18

Obr. 15 Princíp energiovo-disperzného spektrometra [28] 19

Obr. 16 Obrazy vzoriek počas expozície 20

Obr. 17 Schematický nákres vodivostnej cely THETA ´90 KC 503 22

Obr. 18 Graf mernej elektrickej vodivosti IL v čase pre všetky vzorky 26

Obr. 19 Graf mernej elektrickej vodivosti IL pre vzorky s dlhšou expozíciou 26

Obr. 20 Graf mernej elektrickej vodivosti IL pre vzorky s kratšou expozíciou 27

Obr. 21 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženou $LiFePO_4$ – ukážka Nyquistovho grafu 27

Obr. 22 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženou $LiFePO_4$ 28

Obr. 23 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženou SFG_6 28

Obr. 24 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženým skleným vláknom 29

Obr. 25 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženým LTO 29

Obr. 26 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženým celgardom 30

Obr. 27 Graf impedancii pred expozíciou (čistá IL) a pre jednotlivé vodivostné nádobky po skončení expozície 30

Obr. 28 Grafický priebeh potenciálového okna degradovaných IL 32

Obr. 29 Priblížený grafický priebeh potenciálového okna degradovaných IL 32

Obr. 30 Ukážka farebného znázornenia rozloženia uhlíka vo vzorke záporného (SFG_6) elektródového materiálu a) nestárnuca, b) stárnuca. Uhlík prestavuje červená farba. 33

Obr. 31 Spektrum zobrazujúce prvkové rozloženie a) nestárnuceho a b) stárnuceho $LiFePO_4$ 34

Obr. 32 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci $LiFePO_4$ priblíženie 500x 35

Obr. 33 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci $LiFePO_4$ priblíženie 10kx 35

Obr. 34 Spektrum zobrazujúce prvkové rozloženie a) nestárnuceho a b) stárnuceho SFG_6.... 36

Obr. 35 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci SFG_6 priblíženie 500x..... 37

Obr. 36 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci SFG_6 priblíženie 10kx..... 37

Obr. 37 Spektrum zobrazujúce prvkové rozloženie a) nestárnuceho a b) stárnuceho LTO..... 38

Obr. 38 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci LTO priblíženie 500x 39

Obr. 39 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci LTO priblíženie 10kx 39

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1 Základné vlastnosti iónových kvapalín [1] 2

Tab. 2 Experimentálne zistené hodnoty pre [EMIM][BF_4] [30] 4

Tab. 3 Tabuľka hmotností jednotlivých zložiek na prípravu elektródového materiálu 21

Tab. 4 Parametre vodivostnej cely THETA ´90 typ KC 503 22

Tab. 5 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre $LiFePO_4$..... 24

Tab. 6 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre SFG_6 24

Tab. 7 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre LTO 24

Tab. 8 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre sklené vlákno 25

Tab. 9 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre celgard 25

Tab. 10 Tabuľka medzných napätí čistej iónovej kvapaliny a degradovaných iónových kvapalín 31

Tab. 11 Tabuľka popisujúca zloženie vzorky predstavujúcej kladný elektródový materiál ($LiFePO_4$) 34

Tab. 12 Tabuľka popisujúca zloženie vzorky predstavujúcej záporný elektródový materiál (SFG_6) 36

Tab. 13 Tabuľka popisujúca zloženie vzorky predstavujúcej záporný elektródový materiál (LTO) 38

ÚVOD

Moja diplomová práca sa zameriava na iónové kvapaliny, ktoré dodnes nie sú dokonale preskúmané a poskytujú nám veľa možností na nové bádanie. Chcela by som poukázať najmä na využitie iónových kvapalín, ako náhrady bežných elektrolytov v lítium-iónových akumulátoroch. Použitím IL sa totiž znižuje tu bezpečnostné riziko, ktoré súvisí najmä s využívaním týchto akumulátorov.

V diplomovej práci sa zameriam na teoretický rozbor, kde bližšie popíšem ich známe vlastnosti a využitie. V teórii ďalej popíšem lítium - iónové batérie, koróziu, konduktivitu a metódy prvkovej analýzy a topológie. Svoje novonadobudnuté poznatky následne aplikujem v praktickej časti, kde budem zisťovať mernej elektrickej vodivosť iónovej kvapaliny [EMIM][BF_4]. Následne pomocou analýzy a topológie popíšem vplyv tejto kvapaliny na jednotlivé časti akumulátora. V diplomovej práci vytvorím elektródový materiál, kladný tvorený $LiFePO_4$ a záporný tvorený SFG_6 a LTO, s ktorým budem následne počas práce pracovať. Tieto vzorky a separátory budú počas semestra ponorené v iónovej kvapaline a budem pozorovať ich vplyv na vodivosť a medzné napätie iónovej kvapaliny, a taktiež vplyv kvapaliny na jednotlivé časti akumulátora. Vodivosť bude meraná v určitých časových intervaloch, aby bolo možné zhodnotiť jej vývoj. Ďalším krokom bude zmeranie potenciálového okna pre zistenie medzných napätí nami zvolenej iónovej kvapaliny. Pomocou týchto meraní môžeme zistiť či je daná iónová kvapalina vhodná ako elektrolyt do akumulátorov alebo nie. Posledným krokom bude prvková analýza a topológia nami vytvorených častí akumulátora.

1. Základné vlastnosti iónových kvapalín

1.1. História a charakteristika iónových kvapalín

Prvé iónové kvapaliny (IL) boli vytvorené už v polovici 19. storočia, presnejšie v roku 1948, na univerzite Rice v Texase. Išlo o kvapaliny obsahujúce chloroaluminátové ióny. Záujem o ne začal narastať až v 70-tych rokoch 20. storočia, vďaka práci s alkylpyridiniovými a dialkylimidazoliovými soľami. Prekvapivo prvá konferencia o iónových kvapalinách bola však až v tomto storočí, presnejšie v roku 2005 v Salzburgu. [1]

Záujem o ne narastá najmä pre ich vlastnosti, kde patrí zanedbateľný tlak pár, veľký kvapalný rozsah, vysoká teplotná stálosť, vysoká iónová vodivosť, veľké elektrochemické okno, chemická stabilita a to, že nie sú prchavé. Všetky základné vlastnosti iónových kvapalín sú zhrnuté v Tab. 1. Medzi ďalšie vlastnosti môžeme zahrnúť nehorľavosť, vysokú chemickú stabilitu, recyklovateľnosť a dobrú rozpustnosť látok. [1], [2], [3], [4]

Tab. 1 Základné vlastnosti iónových kvapalín [1]

soľ	katión alebo anión je pomerne veľký
bod tavenia	najčastejšie pod 100 °C (často však aj pod izbovú teplotu)
kvapalný rozsah	často viac ako 200 °C
teplotná stabilita	vysoká
viskozita	prirodzene menšia ako 100 mPa.s
dielektrická konštanta	predpokladá sa že je menšia/rovná 30
polarita	stredná
špecifická konduktivita	zvyčajne menej ako 10 $mScm^{-1}$; možno o nej povedať, že je dobrá
molárna konduktivita	menej ako 10 $Scm^{-2}mol^{-1}$
elektrochemické okno	viac ako 2 V, výnimkou sú Brönstedové kyseliny
rozpúšťadlo / katalyzátor	vynikajúce pre mnoho organických reakcii
tlak pár	zvyčajne zanedbateľný

Iónové kvapaliny sú tvorené soľami (katiónom resp. aniónom), ktoré sú schopné sa bez rozkladania či odparovania topiť. Taktiež o nich môžeme povedať, že sú tvorené soľami, ktoré majú veľmi nízky bod tavenia. Ten sa nachádza pod 100 °C a často je v okolí izbovej teploty. Katióny a anióny IL sú veľké a asymetrické, čo zabraňuje kryštalizácii a tuhnutiu a neustále sa pohybujú, vďaka čomu zostávajú kvapalné. Katióny a anióny v týchto kvapalinách majú veľmi silnú väzbu. Hovoríme tu o tzv. Coulumbických interakciách, čo sú interakcie medzi permanentnými elektrickými momentmi častíc a tie sa priťahujú ako opačné

magnety. Vďaka silám, ktoré tu pôsobia, IL vrú a vyparujú sa len pri veľmi vysokých teplotách (často vyšších ako 400 °C).Veľa vlastností iónových kvapalín si môžeme prispôsobiť a to zmenou aniónu alebo katiónu. Ide tu najmä o vlastnosti, ako je hustota (môžu mať väčšiu alebo aj menšiu hustotu ako má voda) či viskozita (tekutina ako olivový olej využívaná ako elektrolyt alebo viskózna tekutina ako med, ktorá sa využíva ako mazivo). Meniť môžeme aj ich charakter. Môžu byť hydrofilné, lipofilné no i nemiešateľné. [4], [5], [6]

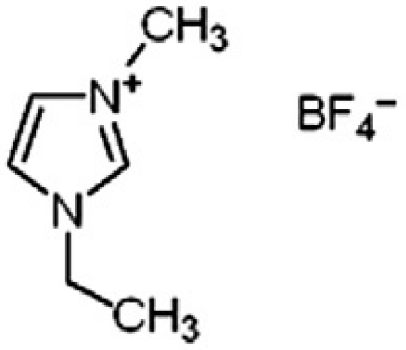
Všetky soli v IL obsahujú katióny a anióny s rovnakou hustotou nábojov. V súčasnosti prevládajú IL s organickými katiónmi ako pyridiniové, imidazoliové a aniliniové deriváty či fosfóniové a sulfóniové ióny. Ku katiónu musíme pripojiť vhodný anión ako napríklad fluoroborát, fluorofosfát, halogenidy či iné. Konduktivita vzoriek s najlepšou vodivosťou sa pohybuje v rozmedzí 10 – 30 $mScm^{-1}$. Vyššiu vodivosť môžeme predpokladať u IL na základe heterocyklických (aromatických) zlúčenín. Nižšia vodivosť je naopak u IL s alifatickou konfiguráciou akú majú napr. fosfóniové soli. IL sú elektrochemicky dobre veľmi stabilné a sú schopné odolávať elektródovému potenciálu v pomerne širokom okne. Tieto dva predpoklady ho predurčujú na využitie priamo v superkondenzátore, ktorý obsahuje uhlíkovú elektródu a IL na báze imidazolu. [3]

1.2. Využitie iónových kvapalín

Využitie IL je mnohotvárne. Využívajú sa vo výskume (štúdium nukleových kyselín v bezvodnom prostredí), v ekológii (rozpúšťadlo celulózy ako obnoviteľného zdroja, recyklácia plastov, syntetických výrobkov a kovov), pri skladovaní a manipulácii s plynmi (transportné médium pre reaktívne plyny), v energetike (súčasť pamäťového média v solárnych energetických systémoch – IL majú potenciál pre prenos tepla), taktiež sú využívané ako kvapalný základ pre tekuté zrkadlo, ktoré sa využíva v ďalekohľadoch extrémneho priemeru a v neposlednom rade sú využívané v energetike ako náhrada elektrolytu v lítiových batériách. IL zvyšujú životnosť batérie, keďže sa pomalšie odparujú ako voda a taktiež nehrozí riziko požiaru či katastrofálneho uvoľnenia energie. [4]

1.3. Iónová kvapalina – [EMIM][BF_4]

V nasledujúcej podkapitole opíšem iónovú kvapalinu s názvom 1-etyl-3-metylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF_4]) (viz. Obr. 1). Fyzikálnochemické vlastnosti IL sú závislé od katiónov a aniónov, ktoré obsahujú. [EMIM][BF_4] obsahuje katión, ktorý je organický s delokalizovaným nábojom a fluórový anión, ktorý môže byť organický i anorganický. Táto IL patrí k jednej z najvýznamnejších a bežne používaných.



Obr. 1 Molekulárna štrutúra [EMIM][BF_4] [30]

Nasledujúce vlastnosti boli zistené experimentálne pri normálnom tlaku a teplote 25°C. Experimentálne zistené hodnoty uvádzam v tabuľke.

Tab. 2 Experimentálne zistené hodnoty pre [EMIM][BF_4] [30]

Hustota ρ [g.cm^{-3}]	Index lomu n_D [-]	Dynamická viskozita η [mPa.s]	Povrchové napätie σ [mN.m^{-1}]
1,2931	1,4052	32,35	48,13

Vyššia viskozita iónovej kvapaliny môže mať negatívny vplyv na prevádzkové procesy. Nami zvolená IL, tým že má väčší anión vykazuje vyššiu dynamickú a kinetickú viskozitu. Podľa štúdii Mojtaba Shamsipura a spol. viskozita IL sa exponenciálne znižuje so zvyšujúcou sa teplotou. Seddon a spol. popísal vplyv chloridu na fyzikálne vlastnosti [EMIM][BF_4]. Bolo preukázané, že aj nízke koncentrácie tejto látky podstatne zvyšujú viskozitu. Povrchové napätie IL je o niečo vyššie ako u bežne dostupných rozpúšťadiel. Povrchové napätie IL naopak klesá s rastúcim počtom atómov uhlíka. Bežne je za vysoký index lomu považovaná hodnota vyššia ako 1,4. Index lomu lineárne klesá s rastúcou teplotou. Index lomu je významne ovplyvňovaný nečistotami, ktoré sa môžu v kvapaline nachádzať. [30]

2. Lítium-iónové akumulátory

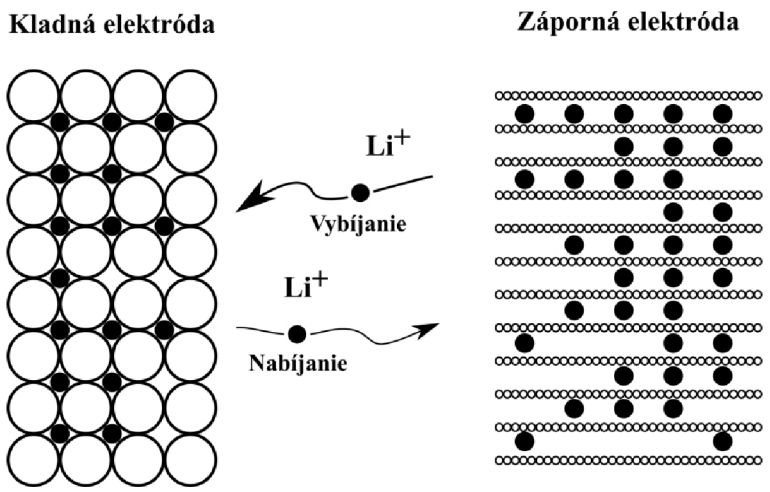
História lítiových akumulátorov či inak aj Li-ion (litiovo-iónových) batérii sa datuje do druhej polovice 20. storočia. Presnejšie do polovice 60-tych rokov. Ich predaj však začal až v roku 1991, keďže si museli prejsť vývojom od nenabíjateľných, cez nabíjateľné - nestabilné až po nabíjateľné - stabilné. Najväčší pokrokom bolo nahradenie nestabilného kovového lítia za lítium oxid kobaltu a použitie grafitu na zápornú elektródu. Toto zloženie pretrváva dodnes a je jedným z najpopulárnejších pre klasické spotrebné batérie. Verejnosť lítiové batérie zaujali svojou vysokou mernou energiou a kapacitou či nízkym samovybíjaním. S príchodom dobíjateľnej verzie záujem o ne výrazne narástol. Prvá Li-ion batéria sa nachádzala v mobilnom telefóne od spoločnosti Sony. O rok neskôr, v roku 1992, sa objavila na trhu aj prvá kamera s takouto batériou. [16], [17]

V roku 1996 prišli na Texaskej univerzite s novým materiálom pre katódu. Išlo o lítium – železo fosfát. Tieto batérie sa tiež vyznačovali dobrým elektrochemickým výkonom a nízkym odporom. Akumulátory s využitím tohto materiálu sa však dnes používajú najmä v napájaní prenosných zariadení, a ako batérie do automobilov. [16]

V produkcii lítium-ionových akumulátorov dominuje Japonsko. Podľa svetových štatistík v roku 1997 vyrobili 98% z celkového množstva 193 miliónov vyrobených lítiových článkov.

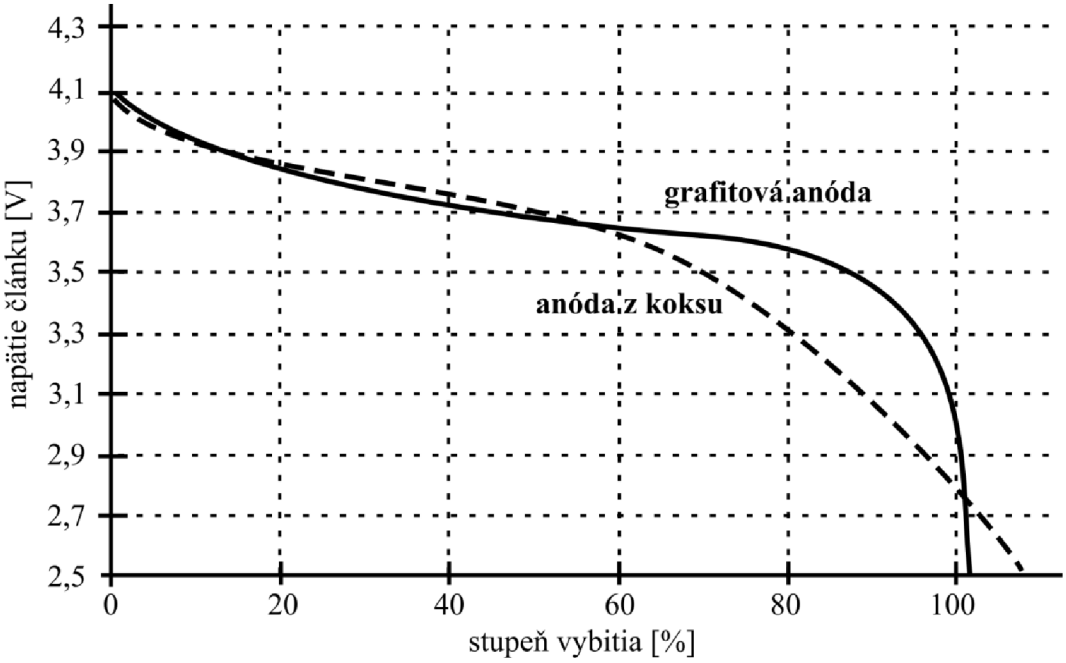
V roku 2005 prišli na trh tzv. rýchlonabíjacie Li-ion batérie, ktoré obsahujú nanoelektródové materiály. Výhodu majú v rýchlosti nabíjania, väčšej kapacite a dlhšej životnosti. [16]

Samotný názov lítium-iónové akumulátory nám poukazuje na lítiové ióny, ktoré prechádzajú pri vybíjaní a nabíjaní z kladnej elektródy na zápornú a naopak (viz. Obr. 2). Tento názov zaviedol výkonný riaditeľ firmy Sony pán K. Tozawa, pri ich zavedený na trh.



Obr. 2 Prechod lítiových iónov počas nabíjania a vybíjania [20]

V praxi sa môžeme stretnúť s dvoma typmi týchto akumulátorov. Oba typy majú ako anódu uhlík, prvý ju má však vo forme koksu a druhý vo forme grafitu. Rozdiel je pozorovateľný aj v ich vybíjacích krivkách (viz. Obr. 3). [17]



Obr. 3 Vybíjacie krivky anódového materiálu (foriem uhlíka) [17]

Lítiové akumulátory sa vyznačujú viacerými výhodami, medzi ktoré patrí napríklad vysoké napätie a energia, nízka hmotnosť, dlhá životnosť, nízke samovybíjanie, bezpečnosť či nezávadnosť voči životnému prostrediu. Taktiež sú malé a ľahké. Ich napätie naprázdno je v rozmedzí 3,6-3,7 V. [20]

Medzi hlavné nevýhody týchto článkov patrí napríklad dlhšie nabíjanie, nízky maximálny vybíjací prúd, veľký vnútorný odpor, pracovná teplota od -20 °C do 50 °C a iné. [20]

Princíp fungovania týchto akumulátorov je znázornený na Obr. 2 a spočíva v transporte lítiových iónov. Pri nabíjaní prechádzajú kladné ióny z katódy na anódu, kde sa ukladajú do voľných miest v grafitovej alebo koksovej štruktúre. Pri vybíjaní dochádza s účinnosťou 99 % k opačnému procesu. Procesy, ktoré tu prebiehajú sa dajú vyjadriť pomocou nasledujúcich chemických rovníc.

$$2Li_xMO_2 + Li^+ + e^- \leftrightarrow 2Li_{x+0,5}MO_2, \tag{1}$$

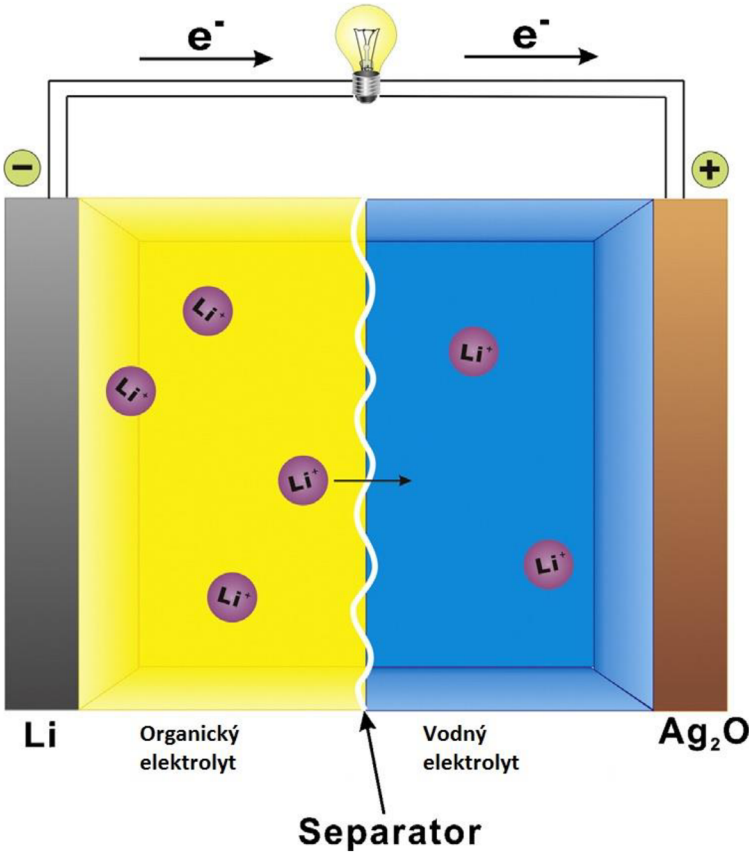
kde M je kov, ktorý tvorí aktívnu zlúčeninu kladnej elektródy (Fe, Co, atď.). Rovnica (1) popisuje deje na katóde.

$$Li_yC_z \leftrightarrow Li_{y-1}C_Z + Li^+ + e^-, \tag{2}$$

táto rovnica popisuje deje na uhlíkovej anóde. [19], [20]

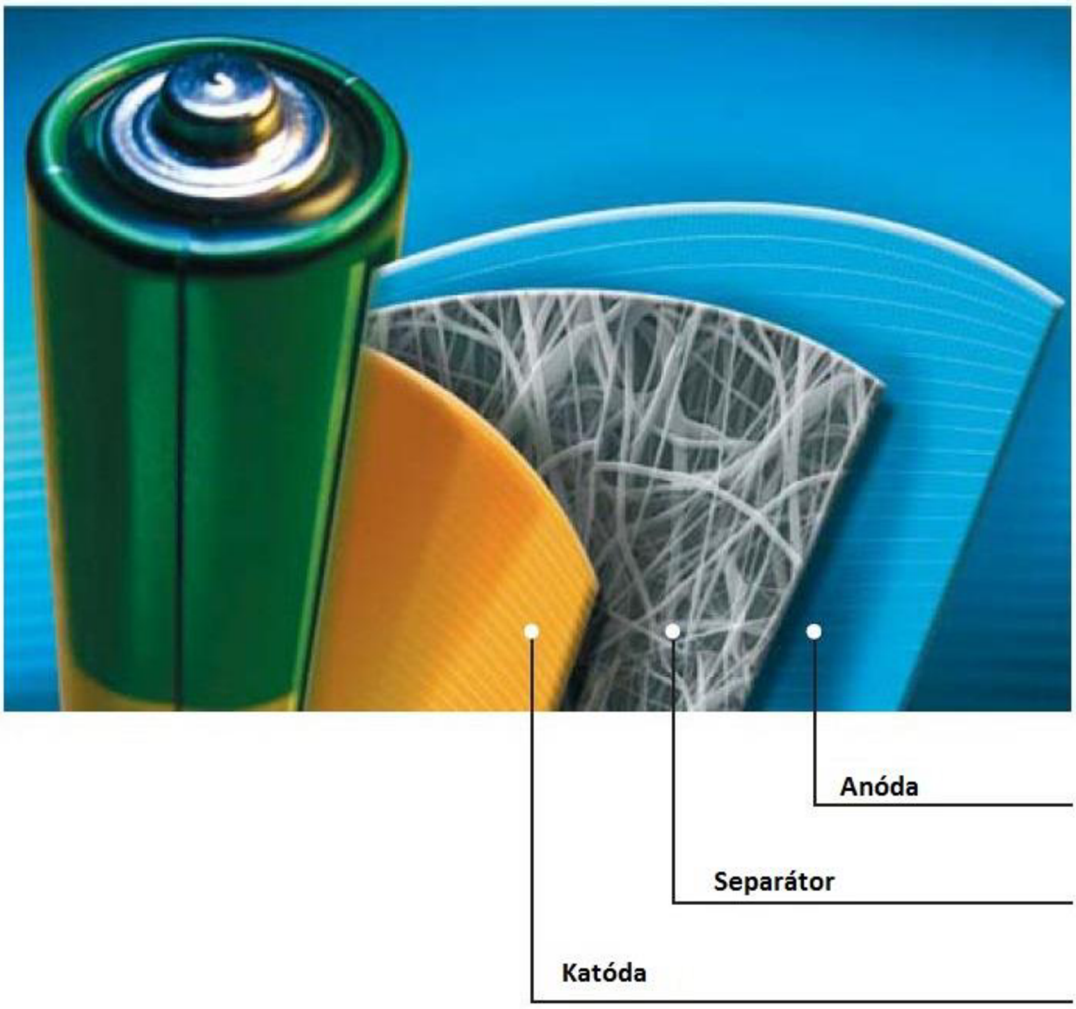
2.1. Akumulátorové separátory

Separátory hrajú v batériách hlavnú úlohu. Ich funkciou je udržiavať pozitívnu a negatívnu elektródu oddelene. Zamedzuje sa tým elektrickým skratom, ktoré môžu v batériách vznikať. Ich ďalšou úlohou je transport iónových nosičov náboja, ktoré je nevyhnutné doplniť do elektrického obvodu pri prechode prúdu v elektrochemickej bunke. Separátory by mali byť dobrými izolantmi, no zároveň by mali umožniť prechod iónov (viz. Obr. 4). Ich dôležitosť je taktiež v minimalizovaní procesov, ktoré majú nepriaznivý vplyv na efektivitu elektrochemickej energie batérii.



Obr. 4 Schématický nákres uloženia separátoru v batérii a jeho funkcie

Separátor je membrána z pórovitého materiálu (viz. Obr. 5), ktorá je umiestnená medzi kladnou a zápornou elektródou. Ako prvé boli separátory s cédrovými plátkami a potravinárskymi črievkami. Neskôr sa začali vyrábať z celulózového papiera, celofánu, nanovlákninových tkanív, pien či mikropórových plochých membrán. Nároky na ich funkcie sa neustále zvyšujú, a preto dochádza k ich neustálemu vývoju.



Obr. 5 Schematický nákres uloženia separátoru [24]

V praktickej časti práce sme využívali separátory vytvorené spoločnosťou Celgard a separátory zo skleného mikrovlákna. Separátor od spoločnosti Celgard je trojvrstvová polypropylénová/polyetylénová membrána. Sklené vlákno je veľmi pevné vlákno, ktoré sa bežne využíva v priemysle najmä na elektroizolačné účely. [24] [34] [35] [36]

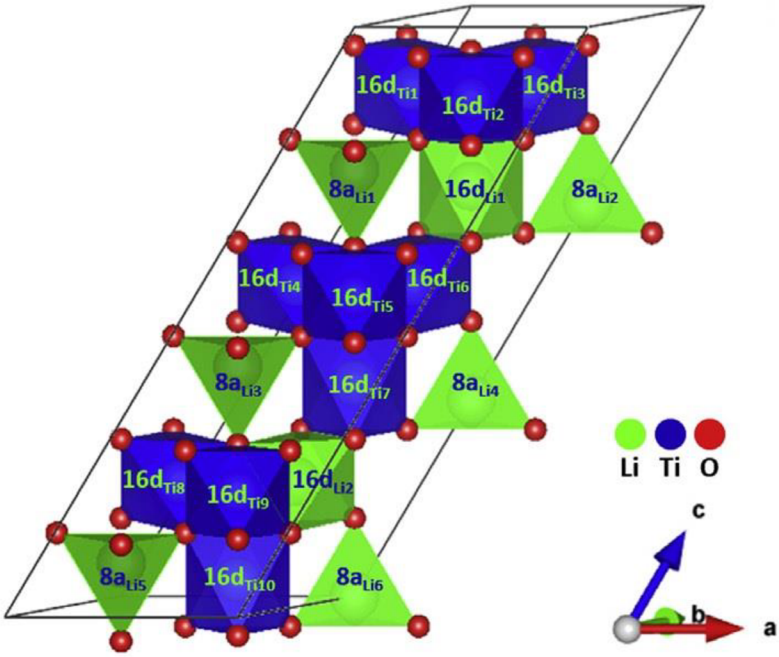
2.2. Anódový materiál – LTO

LTO alebo inak titaničitan lítny je anódový materiál, ktorý je možné zameniť za grafitový anódový materiál. Tento materiál je známy od roku 1980. Ide o polykryštalický mletý prášok so spinelovou štruktúrou (viz. Obr. 6), ktorý vykazuje vysokú porozitu (viz. Obr. 7), čo zlepšuje povrchovú prístupnosť elektrolytu, a tým umožňuje zrýchlenie nabíjania vysokým prúdom. Jeho merný povrch je vyšší ako 40 m^2/g a vláknitá štruktúra prispieva k zníženiu vnútorného odporu. Jeho nominálne napätie je 2,4 V a batéria sa ani pri vybíjaní, ktoré dosahuje desaťkrát väčšie hodnoty ako u normálnej batérie, neprehrieva a udržuje relatívne nízku teplotu článku. Jeho výhodou je aj udržanie kapacity vyššej ako 80% aj pri teplotách do

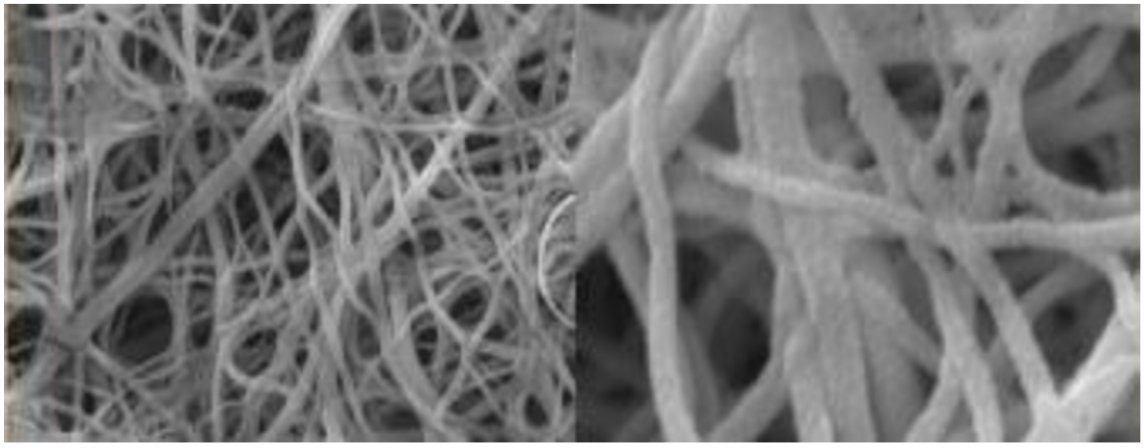
-30 °C. Všetky tieto vlastnosti poukazujú na vysokú bezpečnosť článkov s týmto elektródovým materiálom.

Jeho energetická hustota je nižšia ako u bežne dostupných grafitových anód, avšak túto chybu vyrovnáva práve už spomínaná bezpečnosť a stabilita materiálu. Bežne dostupné anódové materiály spôsobujú rozklad elektrolytu a znižujú výkon v priebehu času. Taktiež môžu spôsobovať lítiové pokovovanie, rast dendritov či bunkový skrat. Ani jeden s týchto vyššie popísaných problémov nespôsobuje LTO. Ak budú pokračovať pokroky aj vo vývoji katódového materiálu ($LiNi_{0,5}Mn_{1,4}O_4$ and $Li_2MnO_3.LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O_2$) je možné po spárovaní s LTO bezpečnosť ešte zvýšiť. [22] [23] [31] [32] [33]

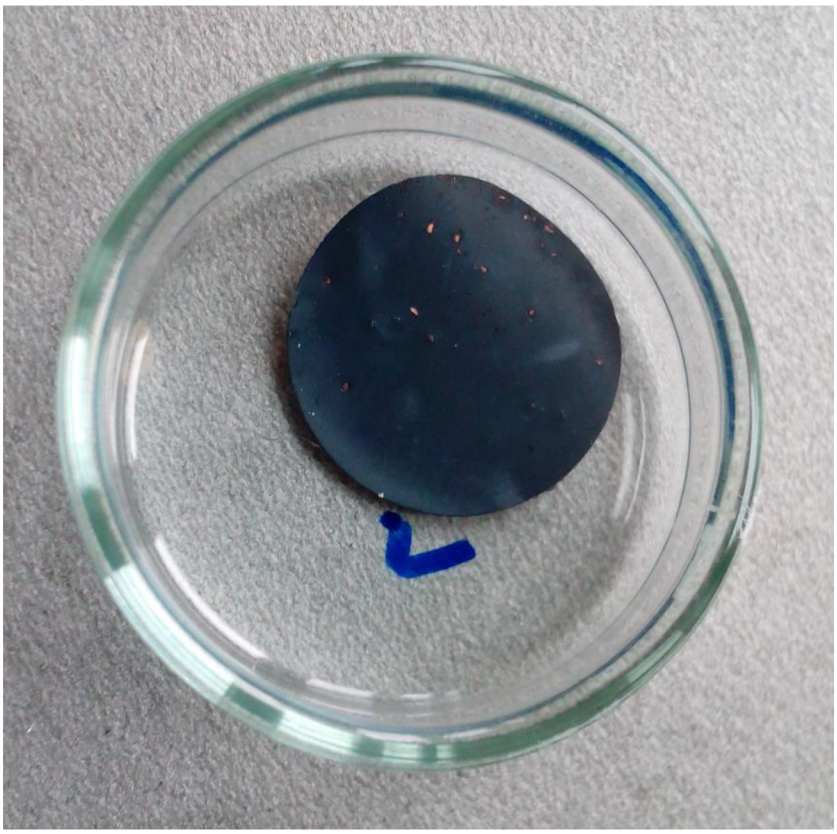
Na Obr. 8 a Obr. 9 môžete vidieť nami využívaný elektródový materiál pred jeho vložením do IL a následne po 54 dňoch od začatia expozície.



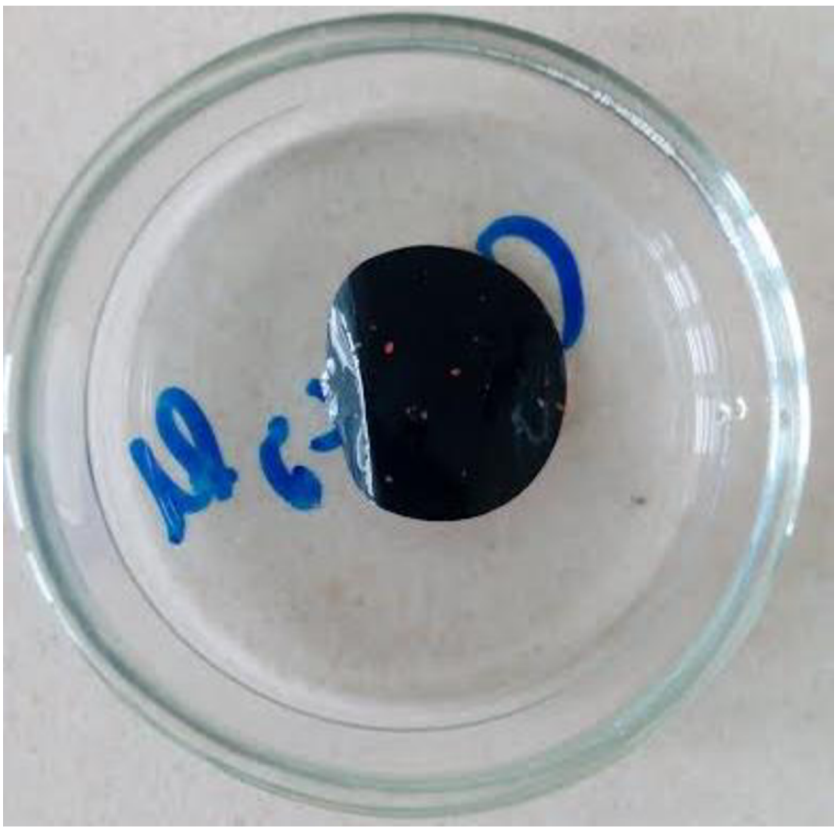
Obr. 6 Spinelová štruktúra titaničitanu lítneho [31]



Obr. 7 Vláknitá štruktúra titaničitanu lítneho [22]



Obr. 8 LTO - Anódový materiál pred vložením do IL a prvkovou analýzou



Obr. 9 LTO - Anódový materiál 54 dní po vložení do IL a následnou prvkovou analýzou

3. Korózia

Korózia je nevratné rozrušenie či znehodnotenie povrchu materiálu spôsobené chemickým alebo fyzikálno-chemickým pôsobením agresívneho prostredia (kvapalného, plynného, len ojedinele tuhého). Korózii podliehajú mnohé materiály ako napríklad kovy, rôzne plastické látky či silikátové stavebné látky. Najčastejšie sa však stretávame s koróziou kovu (teóriu budeme preto zameriavať na koróziu kovov), u ktorých je vstupnou bránou korózie dislokácia v kryštalickej mriežke. Hlavnou podmienkou pre vznik korózie je veľkosť energie pôvodných zložiek korózneho systému. Tá musí byť väčšia ako energia vznikajúcich produktov. Korózia ovplyvňuje spoľahlivosť, bezpečnosť, ekonomiku prevádzky či výroby.

Elektrochemická korózia je ovplyvnená viacerými vnútornými a vonkajšími faktormi. Tie ovplyvňujú jej rýchlosť a charakter. Ku vnútorným faktorom patrí napríklad postavenie kovu v periodickej sústave prvkov, stav povrchu kovu, štruktúra kovu a vplyv mechanického napätia. Medzi vonkajšie faktory patrí napríklad pH prostredie, koncentrácia soli v roztoku, rýchlosť pohybu elektrolytu, teplota, tlak obsah inhibítorov/stimulátorov korózie, rádioaktívne žiarenie či konštrukcia zariadenia. [11], [13],

3.1. Rozdelenie korózie

3.1.1. Podľa mechanizmov

Koróziu delíme na chemickú a elektrochemickú.

Chemická korózia je typická priama reakcia kovu s korozívnou látkou, spôsobená termodynamickou nestálosťou látok. Prebieha v plynoch, neelektrolytoch a elektricky nevodivých prostrediach (napr. organické kyseliny). Splodiny korózie zostávajú v mieste reakcie.

Elektrochemická korózia je spojená s vlhkým prostredím a spočíva vo vzniku galvanických článkov medzi dvoma rôznymi kovmi. Korózii však podlieha len ten s kovov, ktorý má nižší elektródový potenciál. Hlavným predpokladom ku vzniku korózie je vznik tzv. katódových a anódových miest na korodujúcom kove. Tu sa stretávame napríklad s atmosférickou koróziou, koróziou vo vodách, pôdnou koróziou či s koróziou vo vodných roztokoch elektrolytov. [11], [12], [13], [14]

3.1.2. Podľa vzhľadu

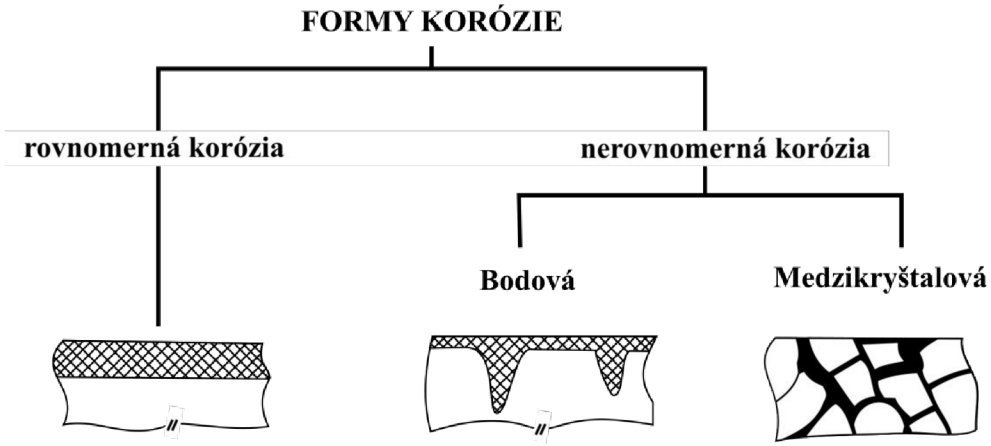
Ide o rad špecifických koróznych napadnutí kovových materiálov. Spadá sem rovnomerná a nerovnomerná korózia. Do nerovnomernej korózie patrí bodová, štrbinová, medzikryštálová, vibračná, korózne praskanie a korózna únava.

Rovnomerná korózia už podľa názvu prebieha rovnomerne. Ide o rovnomerný úbytok materiálu po celom povrchu. Narastá úmerne s časom a jej vývoj sa dá vďaka tomu predpovedať celkom presne. Dá sa považovať za najmenej nebezpečnú, no však v praxi sa s ňou stretávame len zriedka.

Nerovnomerná kryštalizácia prebieha naopak len v niektorých častiach povrchu či vnútra materiálu. Ak korózia prebieha vo vnútri materiálu je nebezpečná, keďže ju nie je vidieť. Medzi najznámejšie patrí bodová a medzikryštálová (viz. Obr. 10). Tieto typy korózie si bližšie popíšeme.

Bodová korózia je veľmi nebezpečná, keďže môže spôsobiť miestne prekorodovanie celej hrúbky materiálu. Táto korózia je zväčša rýchla. Pre vznik bodovej korózie je potrebná dostatočná koncentrácia agresívnych aniónov, oxidačných činidiel a taktiež korózny potenciál by mal byť vyšší ako kritický. Najčastejšie sa prejavuje v roztokoch s chlórom, brómom a jódom. Najviac ohrozeným kovom je hliník a najmenej titán. K prevencii voči tomuto typu korózie patrí najmä výber odolného kovu či elektrochemická ochrana.

Medzikryštálová korózia prebieha na rozhraní medzi zrnami a postupuje do hĺbky materiálu. Dochádza k nej najmä u zliatin (nehrdzavejúce ocele, Ni a Al zliatiny), keďže v nich dochádza k zmenám štruktúry práve na hraniciach zŕn. Prenikaním tohto druhu korózie do hĺbky je porušená pevnosť materiálu, čo sa prejavuje praskaním a rozpadom. Zabrániť jej môžeme tepelným spracovaním (ohrev nad teplotné rozpätie 400 – 800 °C a následné rýchle ochladenie), stabilizáciou (pridanie karbidotvorného prvku a stabilizačné žíhanie) a nakoniec použitie ocele s nízkym obsahom uhlíka. [11], [12], [13]



Obr. 10 Formy korózie [12]

3.2. Korózia v elektrolytoch

Teória o koróznych mikročlánkoch nám pomohla spresniť elektrochemickú povahu korózie. Anódu v našom systéme predstavuje korodujúci kov. Prebieha na ňom oxidácia a katióny

prechádzajú do roztoku. Anóda tým získava záporný potenciál, keďže sa na nej hromadia elektróny. Tie nie sú schopné prejsť do elektrolytu a anódu polarizujú. Pomocou kovového spojenia je tento prechod umožnený a na katóde ich pôsobením prebieha redukcia oxidačného činidla, tzv. depolarizátora. Množstvo elektrónov, ktoré je produkované a spotrebované musí byť rovnaké.

Ak je prostredie silne oxidačné, korodujúci kov môže prejsť do stavu pasívneho. Na anóde sa vytvorí nepórovitá pasivačná vrstva. Tá zabraňuje kovovým iónom prechádzať do roztoku a nedovoľuje tak pokračovať korózii. Tieto kovy majú na svojom povrchu vrstvu koróznych splodín. Tá brzdí ďalšie rozpúšťanie kovu a oddeľuje ho od okolitého prostredia. [11]

3.3. Korózne skúšky

Tieto skúšky sa uskutočňujú v dnešnej dobe len ojedinele. Vykonávajú sa totiž len ak sú informácie o koróznej odolnosti materiálu nedostatočné. Vykonať sa môžu aj ak sú nedostatočné informácie o protikoróznej ochrane. Prevádzajú sa ak potrebujeme vybrať vhodný materiál, zistiť prostredia, ktorým materiál odoláva, overiť odolnosť materiálu v prostredí a iné. V normách a špecializovanej koróznej literatúre sú popísané bežné metódy koróznych skúšok. Prevádzame laboratórne alebo prevádzkové skúšky.

Prevádzkové skúšky patria medzi najspoľahlivejšie, keďže sú dlhodobé. Vzorky získavame buď zo zariadení počas odstávok alebo priamo počas prevádzky.

Laboratórne skúšky sa vykonávajú s malými vzorkami len v malom objeme korózneho prostredia. Podmienky, v ktorých prebieha korózia sú presne definované, a však často je korózia urýchľovaná pomocou zosilnenia niektorého z faktorov. Prevod takýchto skúšok do prevádzkových podmienok nemusí byť správny, čo je hlavný nedostatok týchto skúšok. [11]

3.4. Ochrana pred koróziou

Cieľom protikoróznej ochrany je zamedzenie korózie materiálu alebo zníženie rýchlosti korózie na prijateľnú hodnotu. Medzi najčastejšie ochrany patrí voľba materiálu odolného voči korózii, konštrukčné úpravy, ktoré obmedzujú pôsobenie koróznych činiteľov, katodická či anodická ochrana, ochranné povlaky či morenie. Elektrolytické pokovovanie je najčastejším spôsobom protikoróznej ochrany. [11] [13] [14]

4. Konduktometria

Konduktometria je analytická metóda pomocou, ktorej sa meria merná elektrická vodivosť (konduktivita) či odpor elektrolytov. Poznáme priamu a nepriamu (konduktometrická titrácia) konduktometriu. V práci sme merali pomocou priamej metódy, ktorá sa zakladá na vzťahu medzi elektrickou vodivosťou a koncentráciou roztoku. Samotná merná elektrická vodivosť je parameter pre koncentráciu iónov v meranom roztoku a popisuje schopnosť látky viesť elektrický prúd. Z definície je evidentné, že vodivosť rastie s väčšou koncentráciou iónov. Látka, ktorá má vysokú konduktivitu je dobrým vodičom.

Stanovenie konduktivity je v dnešnej dobe bežnou praxou pri chemickom rozbore vôd. Vďaka nemu sme schopní určiť koncentráciu iónov a minerálov v kvapalinách. Konduktivita závisí na teplote roztoku, koncentrácii iónov, ich náboji a pohyblivosti. Jednotkou konduktivity je Sm^{-1} v praxi častejšie Scm^{-1}. Konduktivita sa dá vyjadriť ako prevrátená hodnota rezistivity:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \tag{3}$$

kde ρ je rezistivita. Ak však poznáme elektrickú vodivosť G, sme schopní konduktivitu vypočítať nasledovne:

$$\sigma = \frac{lG}{S}, \tag{4}$$

kde l je dĺžka elektródy a S je obsah jej kolmého priemeru. [7], [8], [9], [10]

5. Prvková analýza a topológia

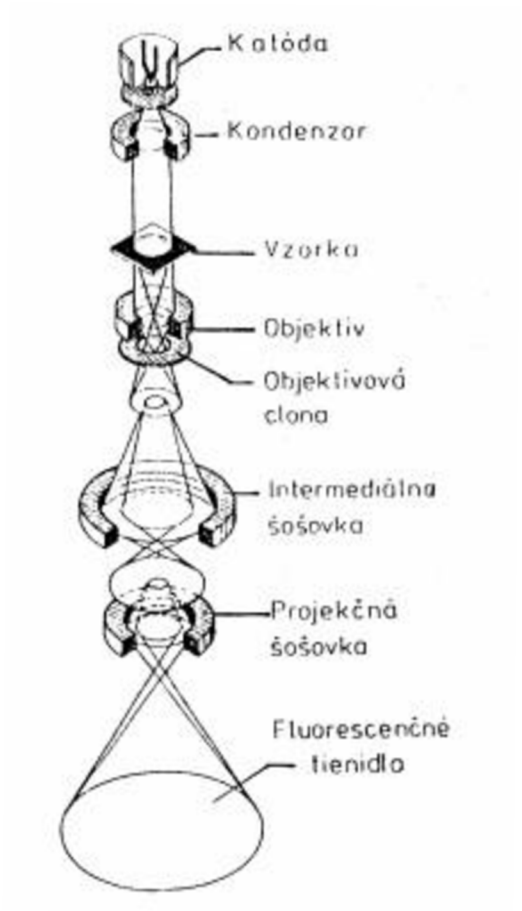
Pozorovanie elektródových hmôt, na ktorých sme mali stanovovať vplyv iónových kvapalín, sme prevádzali pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie a prvkovej analýzy EDX (EDAX).

5.1. Transmisná elektrónová mikroskopia

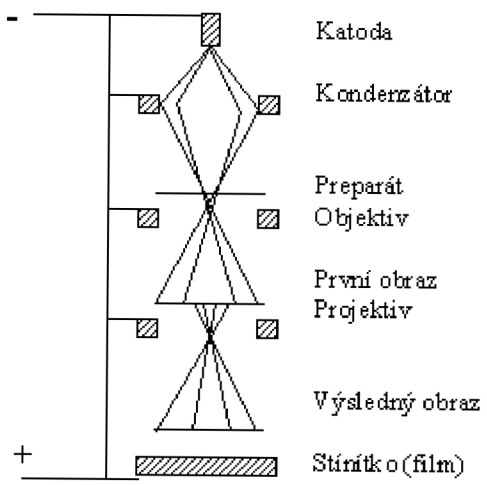
Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) je metóda (viz. Obr. 11), ktorá sa využíva na skúmanie vnútornej štruktúry vzoriek. Tento typ mikroskopie využíva na prežiarenie vzoriek elektrónový zväzok v kolmom smere. Vzorky sa zobrazujú na fluorescenčnom tienidle alebo na CCD súčiastke.

Mikroskop má dlhý tubus, ktorý konštrukčne musí odolať aj veľkému vákuu, ktoré je pri zobrazovaní touto metódou potrebné. Ďalej obsahuje mikroskop zdroj elektrónov, osvetľovaciu sústavu, zobrazovaciu sústavu a vákuový systém. Vákuum je nutné, aby sa zabránilo náhodným zrážkam urýchlených primárnych elektrónov s molekulami vzduchu, pretože to by mohlo spôsobiť zmeny energie a smeru pohybu. Ako osvetľovacia sústava sa využívajú magnetické alebo elektrostatické šošovky spolu s elektrónovou tryskou. Zobrazovacia sústava je zložená z troch šošoviek, a to objektívovej, intermediálnej a projektorovej. Objektívová šošovka je hlavnou šošovkou celého zobrazovacieho systému a je umiestnená tesne nad preparátom.

Základným princípom tejto mikroskopie je prechod lúču len cez ľahké prvky, čím vznikne čierny obraz (viz. Obr. 12). Príprava vzoriek je náročný a zložitý proces, keďže je nutné, aby vzorka bola veľmi tenká (< μm). Je potrebné totiž, aby bol elektrónový lúč schopný prechádzať vzorkami. Zväčšenie, ktoré nám TEM poskytuje je v rozmedzí od 10^4 po 10^6 mm a závisí na urýchľovacom napätí elektrónov. [26], [27], [37], [38]



Obr. 11 Schématický nákres konštrukcie TEM [38]



Obr. 12 Princíp zobrazovania obrazu u TEM [41]

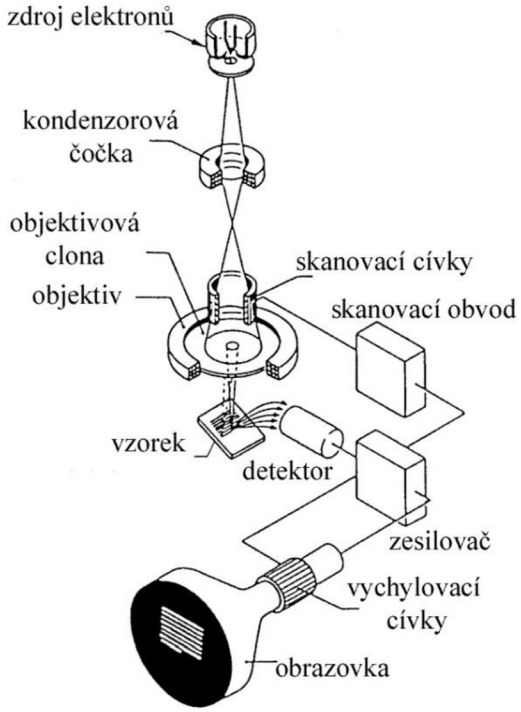
5.2.Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Rastrovacia (skenovacia) elektrónová mikroskopia (viz. Obr. 13) patrí k jedným z najuniverzálnejších prístrojov na analýzu mikroštruktúr pevných látok. Tak ako transmisná aj rastrovacia elektrónová mikroskopia ma vysokú rozlišovaciu schopnosť. Jej veľkou výhodou oproti TEM je jednoduchšia príprava vzoriek. REM nám umožňuje sledovať charakter materiálu, hrúbku vrstiev, morfológiu častíc a iné.

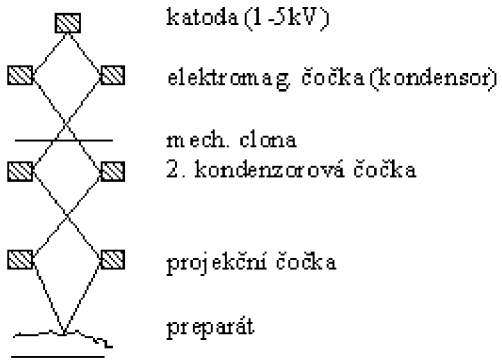
Táto metóda využíva na sledovanie povrchu odrazené elektróny. Prúd elektrónov je usmerňovaný sériou elektromagnetických šošoviek do úzkeho lúča (≈ 10 nm). Lúč sa pohybuje po povrchu vzorky pomalým cik-cakovým pohybom (viz. Obr. 14) pomocou dvoch párov špeciálnych vychyľovacích cievok. Elektrónový lúč, ktorý dopadá na povrch vzorky a vytvára tu sekundárne elektróny. Tie sú následne akcelerované do kolektora a výsledný signál je zväčšený a zobrazený v katódovej trubici. Tak ako TEM aj REM musí mať ako atmosféru vákuum.

REM sa skladá zo zdroja elektrónov (wolfrámové vlákno), elektromagnetickej šošovky, riadkovacieho systému, držiaku vzoriek, systému, ktorý umožňuje zber a zosilnenie emitovaných elektrónov, katódovej trubice a monitoru na zobrazenie obrazu. Dĺžka tubusu je o polovicu kratšia ako u TEM .

Vzorky musia byť dokonale suché a ich povrch by mal byť elektricky vodivý. Voda sa zo vzoriek odstraňuje sušením, vymrazovaním či sušeniu pri kritickej teplote. Pozorované vzorky sa môžu zalievať do živice, čím sa spevňujú. Nevodivé materiály sú pokrývané nevodivou vrstvou, čo umožní ich pozorovanie. [37], [38], [39], [40], [41]



Obr. 13 Schématický nákres konštrukcie REM [41]

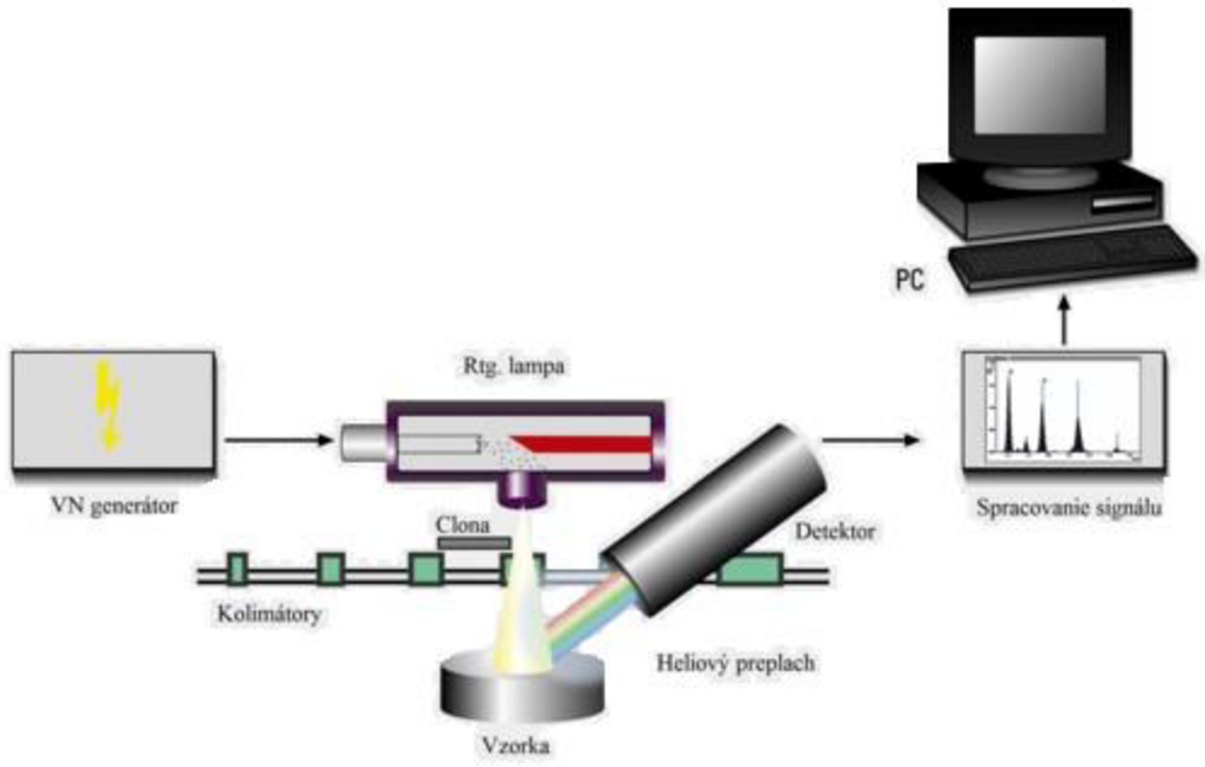


Obr. 14 Princíp zobrazovania obrazu u REM [41]

5.3.Prvková analýza EDX (EDS)

Energiovo disperzný spektrometer (EDS / EDX) je prvková analýza pomocou (viz. Obr. 15), ktorej sa určuje prvkové zloženie povrchu. Využíva elektrónový mikroskop a meranie energie röntgenových lúčov, pomocou ktorých prevádzame prvkovú analýzu. To je vyvolané dopadom primárneho elektrónu na valenčnú vrstvu prvku. Ten vyráža elektrón, ktorého energia je následne vyžiarená vo forme röntgenového žiarenia. Táto analýza nám umožňuje elementárnu analýzu s rozlíšením približne 20 μm. Jej výstupom je spektrum röntgenových lúčov získaných zo vzorky. Vyhodnocovanie spektier je prevádzané pomocou softwaru dodávaného spolu s mikroskopom alebo pomocou ľubovoľného programu, ktorý je schopný zobrazovať získané dáta vo forme grafov. Analýza umožňuje určenie až 90% prvkov

periodickej tabuľky (prvky od atómového čísla 5 - Bóru). Problémom tejto metódy je nemožnosť merať ľahké prvky, prekrývanie čiar a rozlíšenie oxidačného stavu či väzobné usporiadanie. [25], [27], [28], [29]

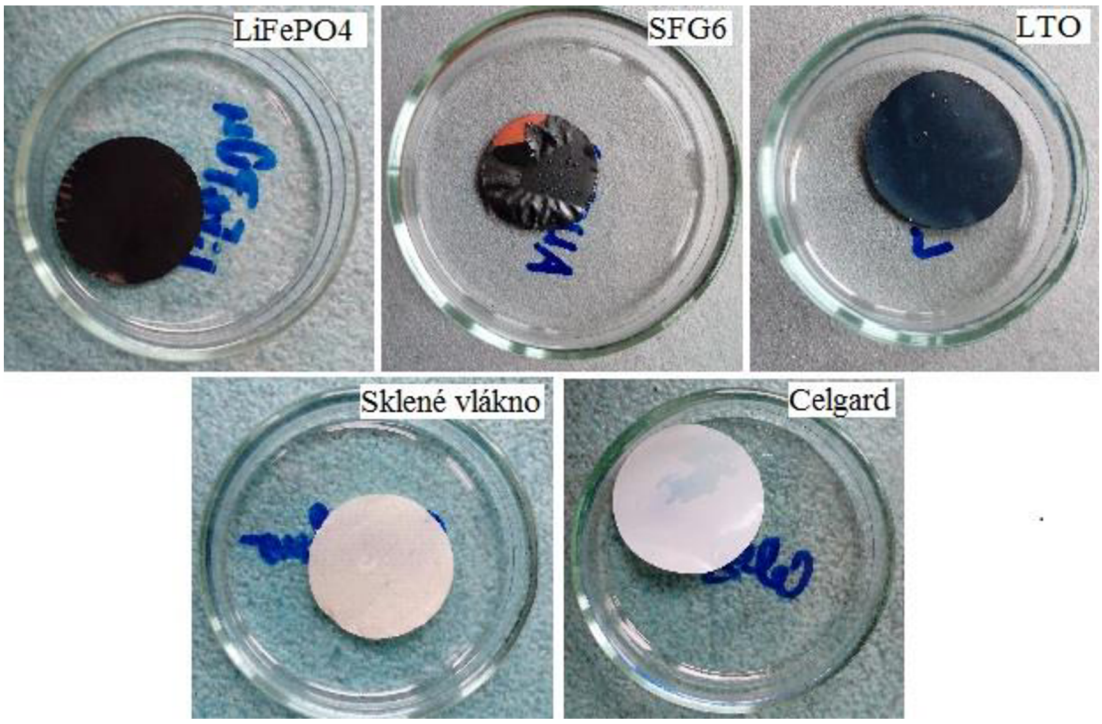


Obr. 15 Princíp energiovo-disperzného spektrometra [28]

6. Praktická časť

Cieľom tejto diplomovej práce je zistiť, ako pôsobí iónová kvapalina (ďalej len IL) na nami zvolené materiály (viz. Obr. 16). Ako základná metóda bola zvolená expozícia vzoriek (kladného a záporného elektródového materiálu a separátorov) po dobu 71 dní (pre sklené vlákno, celgard a LTO) a 187 dní (pre $LiFePO_4$ a SFG_6) v IL (v našom prípade ide o 1-etyl-3-metyl imidazolium tetrafluoroborate) a následná analýza a topológia prvkov týchto vzoriek.

Korózia materiálu bola študovaná na základe zmien elektrickej vodivosti. Na jej meranie bola použitá vodivostná cela. Ďalej bola pozorovaná zmena vlastností elektrolytu z hľadiska jeho elektrochemickej stálosti – meranie potenciálového okna.



Obr. 16 Obrazy vzoriek počas expozície

6.1. Príprava elektródového materiálu

Prvou úlohou praktickej časti diplomovej práce bolo vytvorenie vlastného elektródového materiálu. Jednalo sa o materiál pre kladnú a zápornú elektródu. Prvou zložkou elektródového materiálu bolo Super P, čo je označenie pre zmes amorfného uhlíka pre prípravu Li-ion batérii. Super P je označenie pre vodivé sadze, ktoré majú veľmi malý obsah popola, vlhkosti, síry a prchavých látok. Super P slúži ako zvodivujúca zložka, ktorá obaľuje zrná aktívneho materiálu a spôsobuje tak ich lepšie elektrické prepojenie. Ako spojivo sme používali polyvinyliden fluorid (PVDF), ktorý má vynikajúce mechanické a elektrické vlastnosti a výbornú chemickú odolnosť. 1-metyl-2-pyrolidinon (C_5H_9NO) sme použili ako rozpúšťadlo. S týmto rozpúšťadlom je potrebné pracovať veľmi opatrne, keďže sa jedná o veľmi

karcinogénnu a mutagénnu látku. Ako elektródový materiál sme pre kladnú elektródu použili lítnoželeznatý fosfát ($LiFePO_4$). Tento materiál je bežný pri výrobe klasických lítiových batérii. Na výrobu zápornej elektródy sme použili uhlík z označením SFG_6, ktorý vyrába spoločnosť TIMCAL a titaničitan lítny, ktorý sa používa ako náhrada grafitu v elektródach. SFG_6 je syntetický grafit vyrábaný vysoko riadenou grafitizáciou procesu.

Tekuté vzorky sme dávkovali pomocou pipety, ostatné látky sme vážili pomocou laboratórnej váhy. Jednotlivé množstvá sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 3 Tabuľka hmotností jednotlivých zložiek na prípravu elektródového materiálu

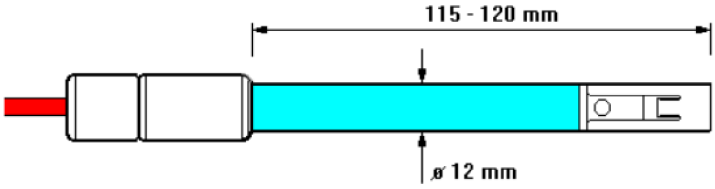
Elektródový materiál		**Super P**	**Spojivo - PVDF**	**Rozpúšťadlo - C_5H_9NO**	**Celková hmotnosť [g]**
$LiFePO_4$	0,32 g	0,04 g	0,04 g	1,8 ml	0,4 g
SFG_6	0,32 g	0,04 g	0,04 g	2,8 ml	0,4 g
LTO	0,32 g	0,04 g	0,04 g	2,8 ml	0,4 g

Postup prípravy elektród bol nasledovný:

1. Do vialky s rozpúšťadlom sme pridali spojivo PVDF a nechali na automatickom miešadle miešať približne 20 minút, aby sme dosiahli čo najlepšieho rozpustenia spojiva a premiešania zmesi.
2. Pridali sme uhlíkový materiál Super P a opäť nechali na elektrickom miešadle rozpúšťať (približne 5 minút).
3. Nakoniec sme do jednej kadičky pridali katódový materiál a do druhej a tretej anódový. Tieto zmesi sme nechali miešať približne 24 hodín.
4. Následne sme v predchádzajúci deň pripravenú zmes naniesli na kovovú fóliu a nechali vyschnúť. V prípade kladnej elektródy sa jednalo o hliník a v prípade záporných elektród o meď.

6.2. Meranie mernej elektrickej vodivosti iónovej kvapaliny vodivostnou celou

Na meranie vodivosti sme používali vodivostnú celu THETA ´90 s označením KC 503. Je to celosklenená platinová dvojelektróda určená na meranie vodivosti. Elektródy sú zatavené proti sebe do skla, prekryté sklenenou trubkou a potiahnuté platinovou čerňou (viz. Obr. 17). Jej parametre uvádzame v Tab. 4



Obr. 17 Schematický nákres vodivostnej cely THETA ´90 KC 503

Tab. 4 Parametre vodivostnej cely THETA ´90 typ KC 503

odporová konštanta cely	1 cm^{-1} ± 30%
materiál elektród	platina
rozsah meraní	0,1 μScm^{-1}- 250 $mScm^{-1}$/ 40 Hz – 4 kHz
teplotný koeficient meraní	α^{20} = 2,28 % / °C pri 20 °C

Prvým krokom bola kalibrácia vodivostnej cely pomocou roztoku zo známou koncentráciou pri danej teplote. Týmto krokom sme si určili konštantu vodivostnej cely, pomocou ktorej sme následne boli schopní počítať vodivosti iónovej kvapaliny.

Pri kalibrácii sme zisťovali odpor 1 mol roztoku chloridu draselného *KCl*, ktorý sme si najskôr vyrobili. Objem tohto roztoku bol 10 ml a molárna hmotnosť KCL je 74,56 g/mol. Pomocou nasledujúceho vzorca sme si vypočítali hmotnosť nami namiešaného roztoku:

$$m = M \cdot c \cdot V \tag{5}$$

$$m_{KCl} = 74{,}56 \cdot 1 \cdot 0{,}01$$

$$\underline{m_{KCl} = 0{,}7456\ g}$$

Meranie prebiehalo pomocou potenciostatu BioLogic a vyhodnocovalo sa v programe EC-Lab. V tomto programe sme použili analýzu Z Fit, ktorá počíta hodnoty súčiastok náhradného obvodu, v našom prípade R_1+Q_1. R_1 predstavuje odpor meranej kvapaliny v našom prípade KCl či iónovej kvapaliny. Q_1 je prvok s konštantnou fázou, ktorá udáva sklon kriviek.

Program vypočítal, že odpor kalibračného roztoku je 16,82 Ω a pri teplote 23°C je jeho merná vodivosť 107,54 $mScm^{-1}$ (tabuľková hodnota). Výpočet vodivostnej konštanty cely *Φ* sme prevádzali podľa nasledujúceho vzorca:

$$\Phi = R_{KCl} \cdot \gamma_{Kcl}\ [m^{-1}], \tag{6}$$

kde R_{KCl} [Ω] je odpor roztoku KCl a γ_{KCl} [Sm^{-1}] je vodivosť roztoku.

$$\Phi = 16{,}82 \cdot 0{,}10754$$

$$\underline{\Phi = 1{,}81\ cm^{-1}}$$

6.2.1. Meranie mernej elektrickej vodivosti iónových kvapalín

V diplomovej práci sme pracovali s iónovou kvapalinou 1-etyl-3-metyl imidazolium tetrafluoroborate [EMIM][BF_4].

Pri prvom meraní sme merali mernú elektrickú vodivosť čistej iónovej kvapaliny. Následne sme si naplnili dve kadičky touto kvapalinou a do jednej sme vložili elektródový materiál pre kladnú ($LiFePO_4$) a zápornú (SFG_6) elektródu. Neskôr, v priebehu letného semestra sme naplnili IL ďalšie tri kadičky a vložili do nich záporný anódový materiál LTO a separátory – celgard a sklené vlákno.

Pre výpočet vodivosti iónovej kvapaliny sme používali nasledujúci vzorec:

$$\gamma_{EMIMBF4} = \frac{\Phi}{R_{EMIMBF4}} \; [Scm^{-1}] \tag{7}$$

Príklad výpočtu vodivosti pre prvé meranie, čistej iónovej kvapaliny:

$$\gamma_{EMIMBF4} = \frac{1{,}8088}{95{,}6}$$

$$\gamma_{EMIMBF4} = 0{,}01892 \; Scm^{-1}$$

$$\underline{\gamma_{EMIMBF4} = 18{,}9 \; mScm^{-1}}$$

Namerané hodnoty odporov a vypočítané vodivosti uvádzame v Tab. 5, 6, 7, 8, 9. Vypočítané vodivosti sme vyniesli do grafov - viz. Obr. 18, 19, 20. Na Obr. 21 je znázornený Nyquistov graf. Pre lepšiu ukážku výsledkov, ale v práci ponúkam priblížené časti Nyquistovho grafu. Na Obr. 22, 23, 24, 25, 26, môžete vidieť priebehy (priblížené) jednotlivých impedancii iónovej kvapaliny s rôznym elektródovým materiálom. Na Obr. 22 môžete vidieť priebehy impedancii iónovej kvapaliny s kladným elektródovým materiálom – $LiFePO_4$ a na Obr. 23 priebehy impedancií IL so záporným elektródovým materiálom – SFG_6. Na Obr. 24 a Obr. 26 je možné vidieť priebehy impedancii pre separátory (sklené vlákno a celgard) a graf priebehov pre anódový materiál – LTO je na Obr. 25.

Pre vyhodnocovanie vodivostí sme vždy používali rovnaký počet bodov na Nyquistovom grafe (jeho názorná ukážka je na Obr. 21). Išlo o hodnoty najlineárnejšej časti kriviek, ktorá sa nachádza od 60 Ohmov na y-osi. Vyhodnocované časti boli merané vo frekvenčnom rozsahu vodivostnej cely 40 Hz – 4 kHz.

Meranie sme prevádzali na frekvenčnom rozsahu od 100 Hz po 1 MHz.

Tab. 5 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre $LiFePO_4$

Doba pôsobenia [deň]	Odpor [Ω]	Merná vodivosť [$mScm^{-1}$]
0	95,63	18,91
15	98,71	18,32
22	109,8	16,47
30	98,69	18,33
46	108,5	16,67
123	120,5	15,01
130	113,6	15,92
135	117,9	15,34
144	121,4	14,90
153	124,4	14,54
167	133,6	13,54
187	124,5	14,53

Tab. 6 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre SFG_6

Doba pôsobenia [deň]	Odpor [Ω]	Merná vodivosť [$mScm^{-1}$]
0	95,63	18,91
15	116	15,59
22	114,2	15,84
30	108,2	16,72
46	110,5	16,37
123	122,1	14,81
130	115,4	15,67
135	119,6	15,12
144	120	15,07
153	123,7	14,62
167	133,1	13,59
187	125,6	14,40

Tab. 7 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre LTO

Doba pôsobenia [deň]	Odpor [Ω]	Merná vodivosť [$mScm^{-1}$]
0	95,63	18,91
7	111,9	16,16
12	118,9	15,21
31	120,8	14,97
40	121,8	14,85
54	128,1	14,12
71	121,4	14,90

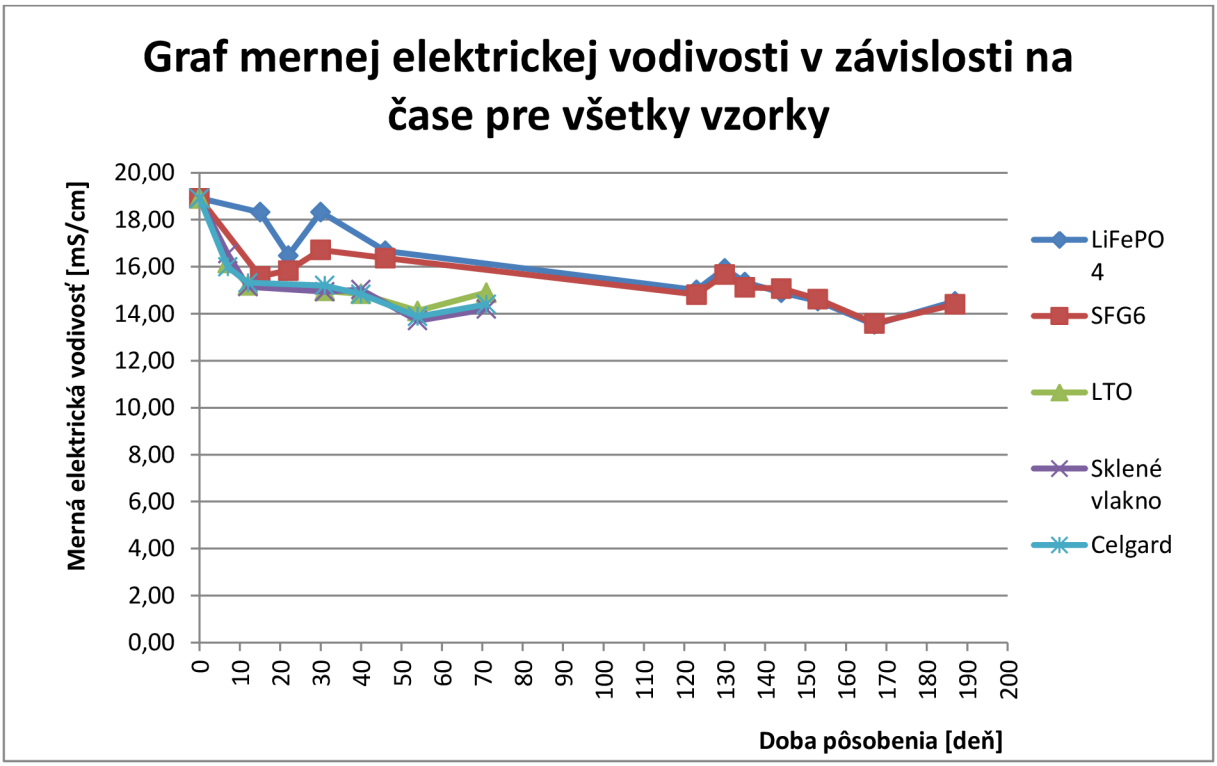
Tab. 8 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre sklené vlákno

Doba pôsobenia [deň]	Odpor [Ω]	Merná vodivosť [$mScm^{-1}$]
0	95,63	18,91
7	109,3	16,55
12	119,4	15,15
31	121,1	14,94
40	120,4	15,02
54	132	13,70
71	127,4	14,20

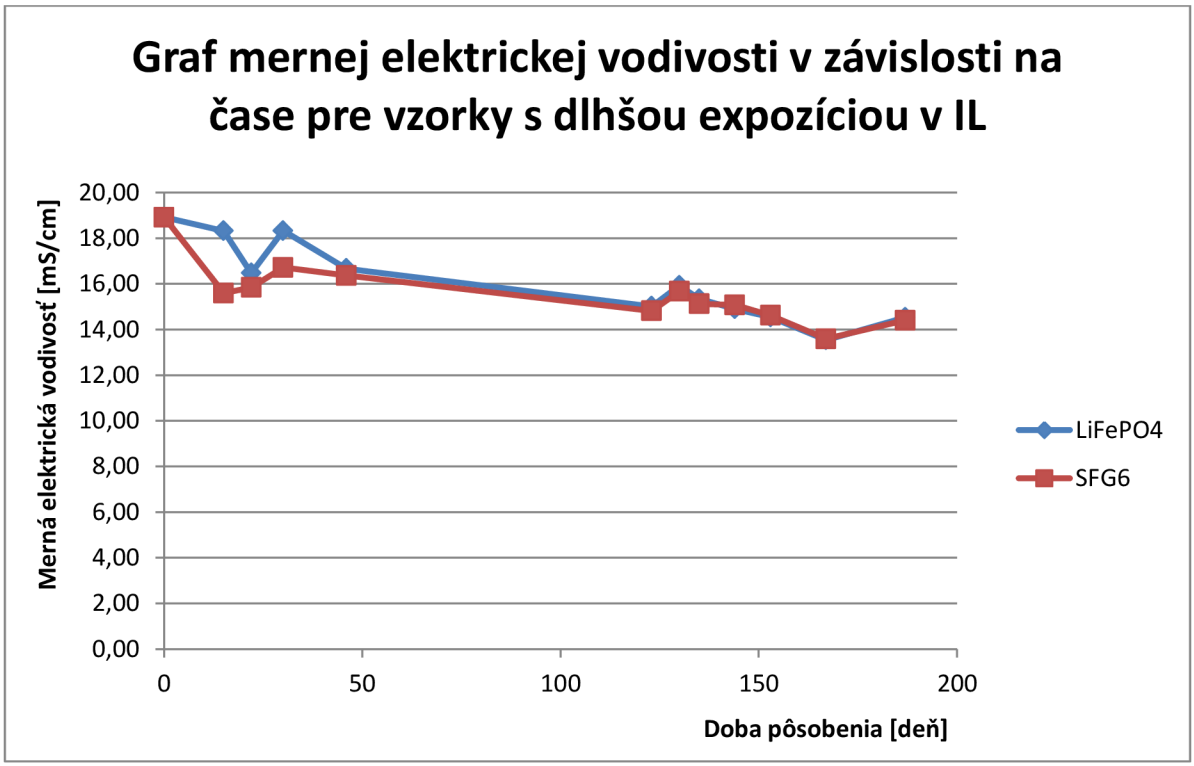
Tab. 9 Tabuľka zaznamenávajúca namerané odpory a dopočítané vodivosti pre celgard

Doba pôsobenia [deň]	Odpor [Ω]	Merná vodivosť [$mScm^{-1}$]
0	95,63	18,91
7	113,1	15,99
12	118,1	15,32
31	119	15,20
40	122	14,83
54	130,3	13,88
71	125,6	14,40

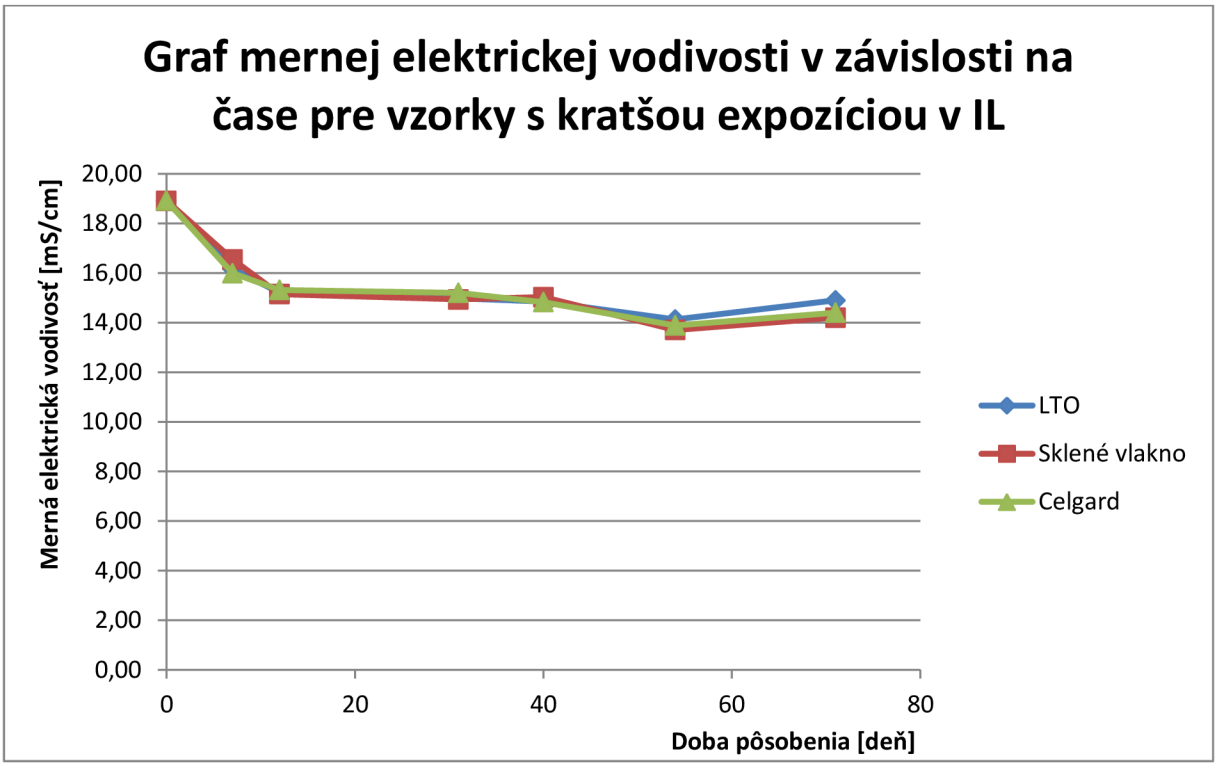
Merná elektrická vodivosť IL vo všetkých prípadoch klesá. U všetkých vzoriek sme sa počas expozície stretli s miernymi skokmi v podobe nárastov, a však celkovo vodivosť IL poklesla. Ako už bolo spomenuté vyššie, merná elektrická vodivosť čistej IL bola 18,91 $mScm^{-1}$. U dvoch IL s najdlhšou expozíciou vodivosť klesala pomalšie ako u ostaných troch. U IL s $LiFePO_4$ vodivosť klesla na 14,53 $mScm^{-1}$ a u IL s SFG_6 klesla na 14,40 $mScm^{-1}$. Vodivosť IL s LTO klesla na 14,90 $mScm^{-1}$, u IL so skleným vláknom klesla na 14,20 $mScm^{-1}$ a u poslednej IL s celgardom klesla na 14,40 $mScm^{-1}$ Najviac vodivosť klesla práve u skleného vlákna a môžeme ho stanoviť za najrizikovejší prvok. U elektródového materiálu to bol záporný materiál tvorený SFG_6, kdeže však jeho expozícia bola dlhšia ako expozícia LTO, nie je ho možné stanoviť za rizikovejší záporný elektródový materiál. Po poklese vodivosti pod 15 $mScm^{-1}$ sa vodivosť ustálila a po zvyšnú dobu expozície výraznejšie neklesala. Za 187 dní expozície vzoriek (elektródový materiál $LiFePO_4$ a SFG_6) vodivosť IL klesla o približne 4,5 $mScm^{-1}$. V poslednom grafe (viz. Obr. 27) je znázornený posun poslednej nameranej impedancie vodivostných nádobiek od impedancie čistej IL kvapaliny.



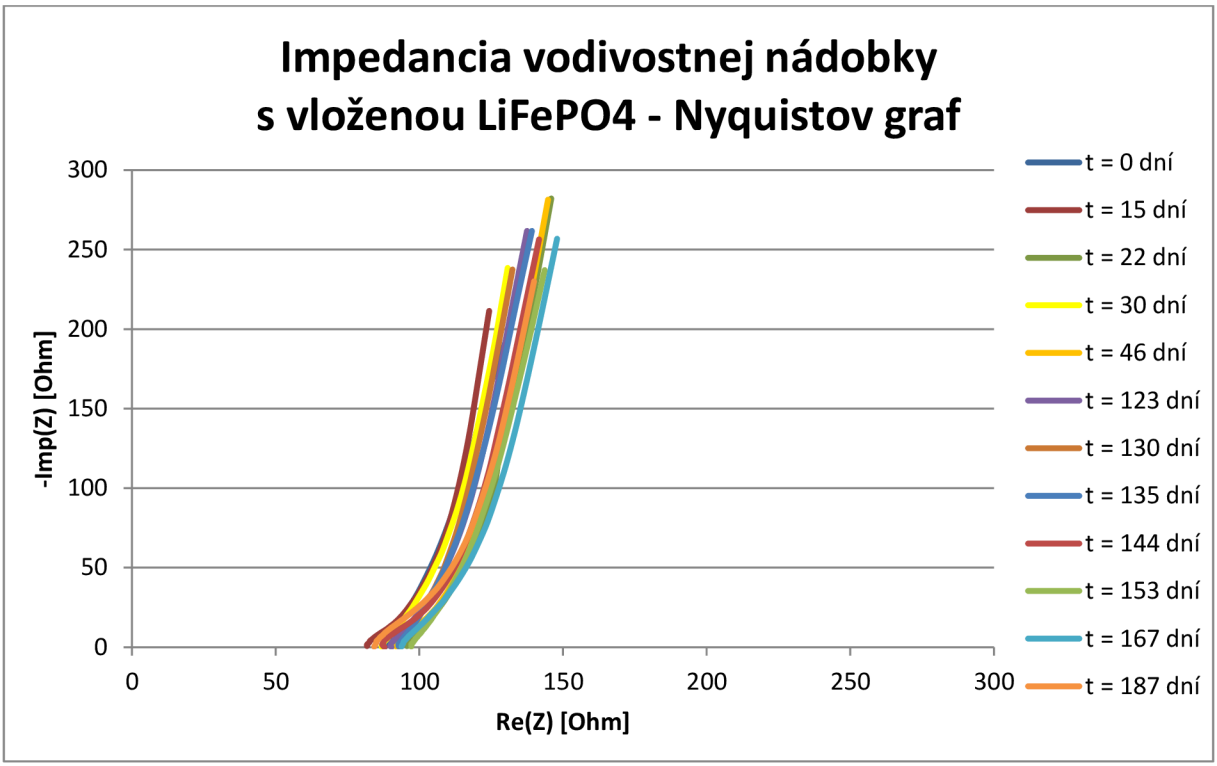
Obr. 18 Graf mernej elektrickej vodivosti IL v čase pre všetky vzorky



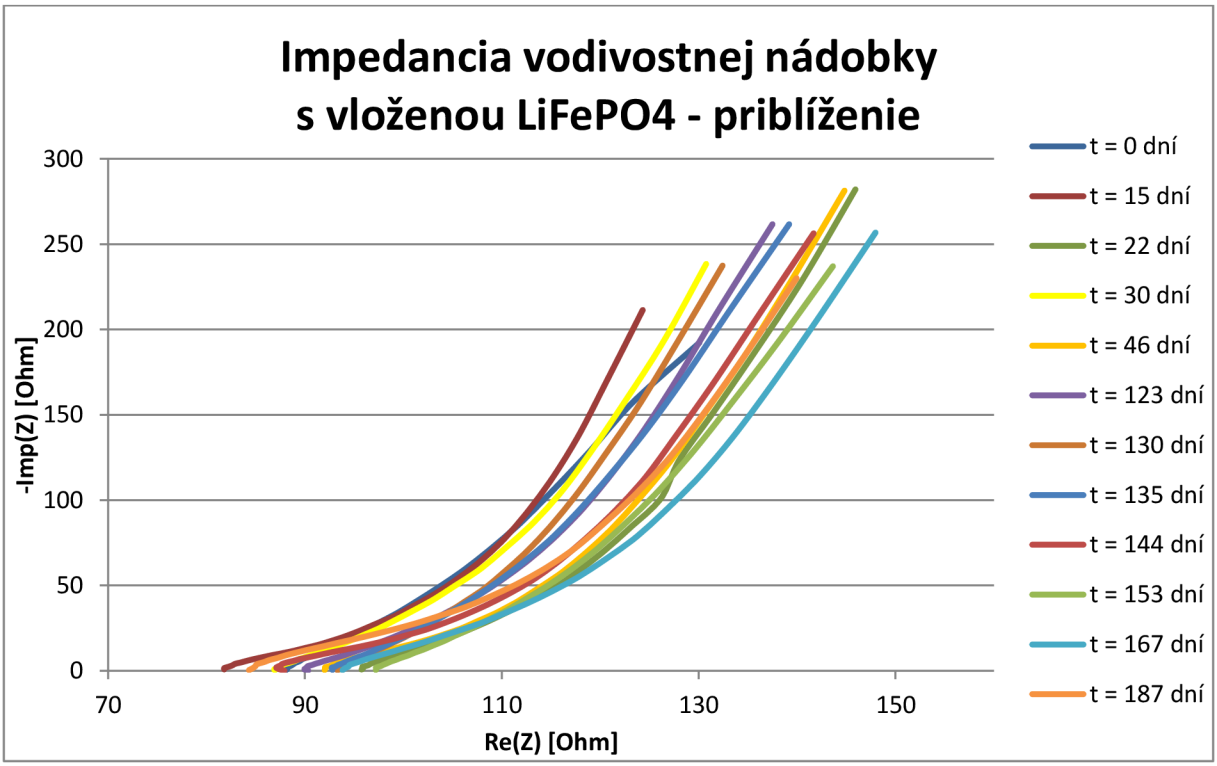
Obr. 19 Graf mernej elektrickej vodivosti IL pre vzorky s dlhšou expozíciou



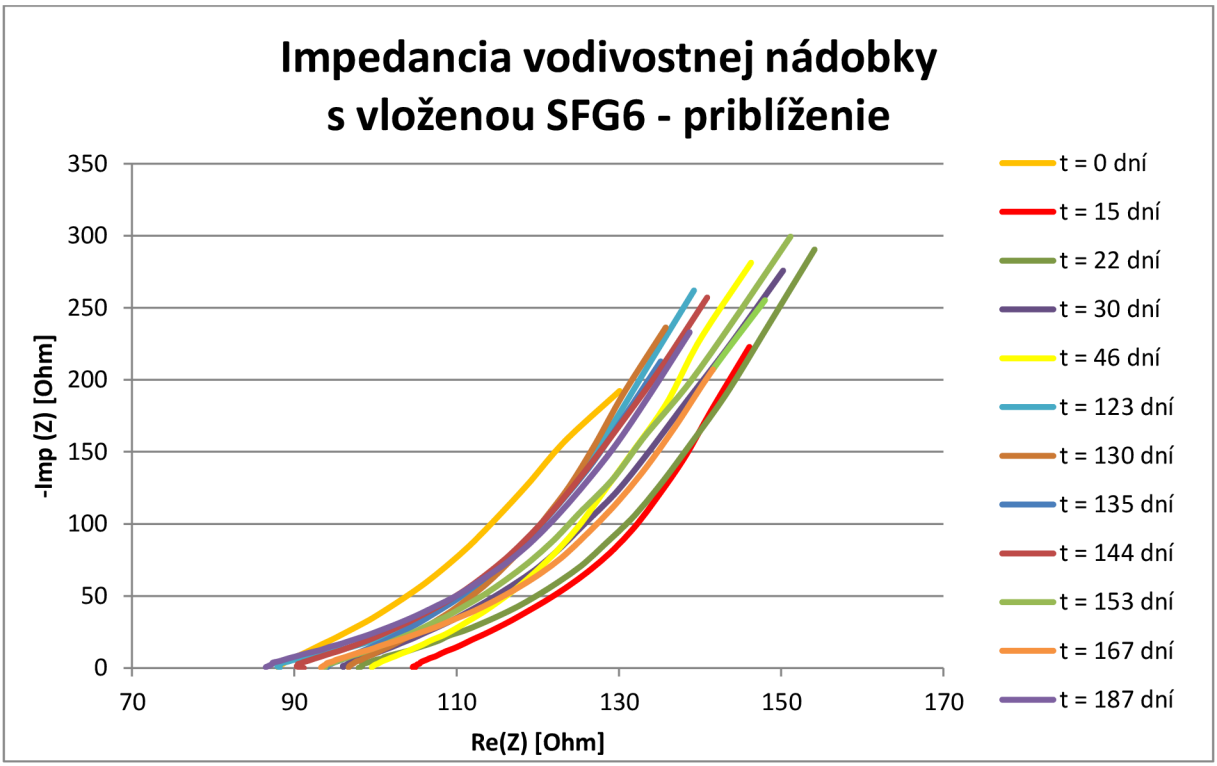
Obr. 20 Graf mernej elektrickej vodivosti IL pre vzorky s kratšou expozíciou



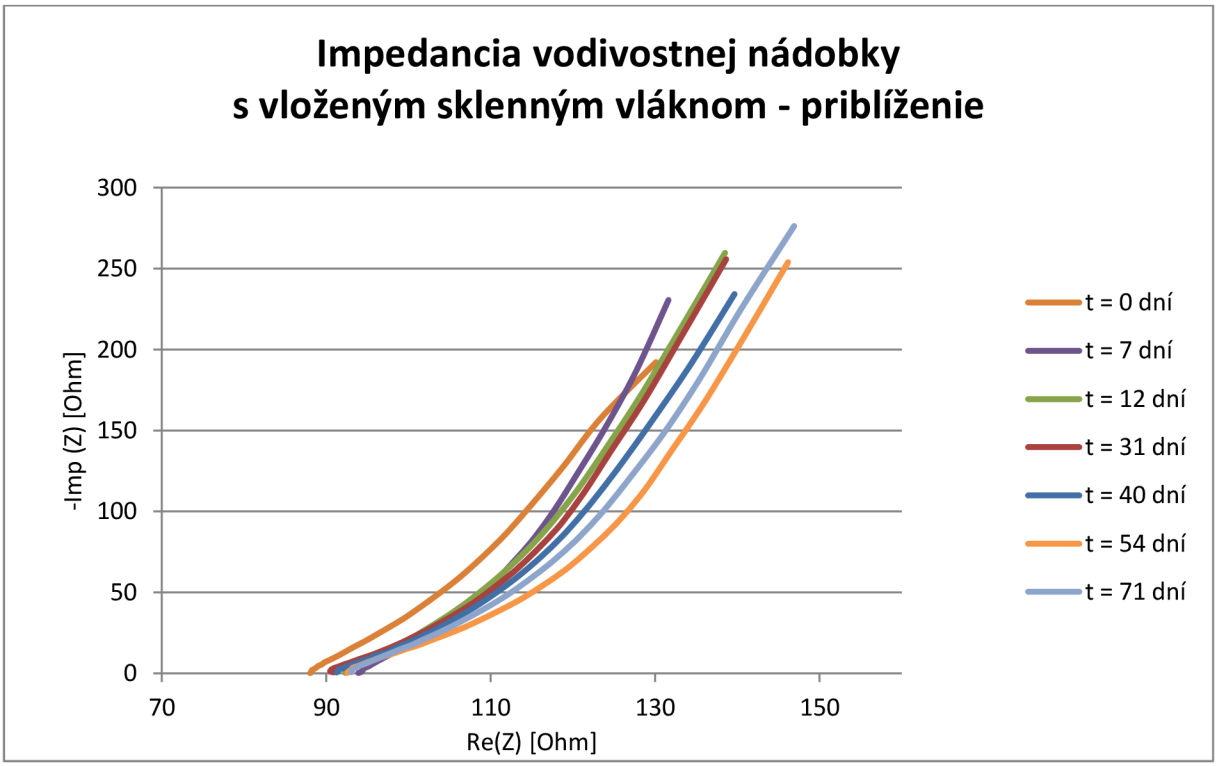
Obr. 21 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženou $LiFePO_4$ – ukážka Nyquistovho grafu



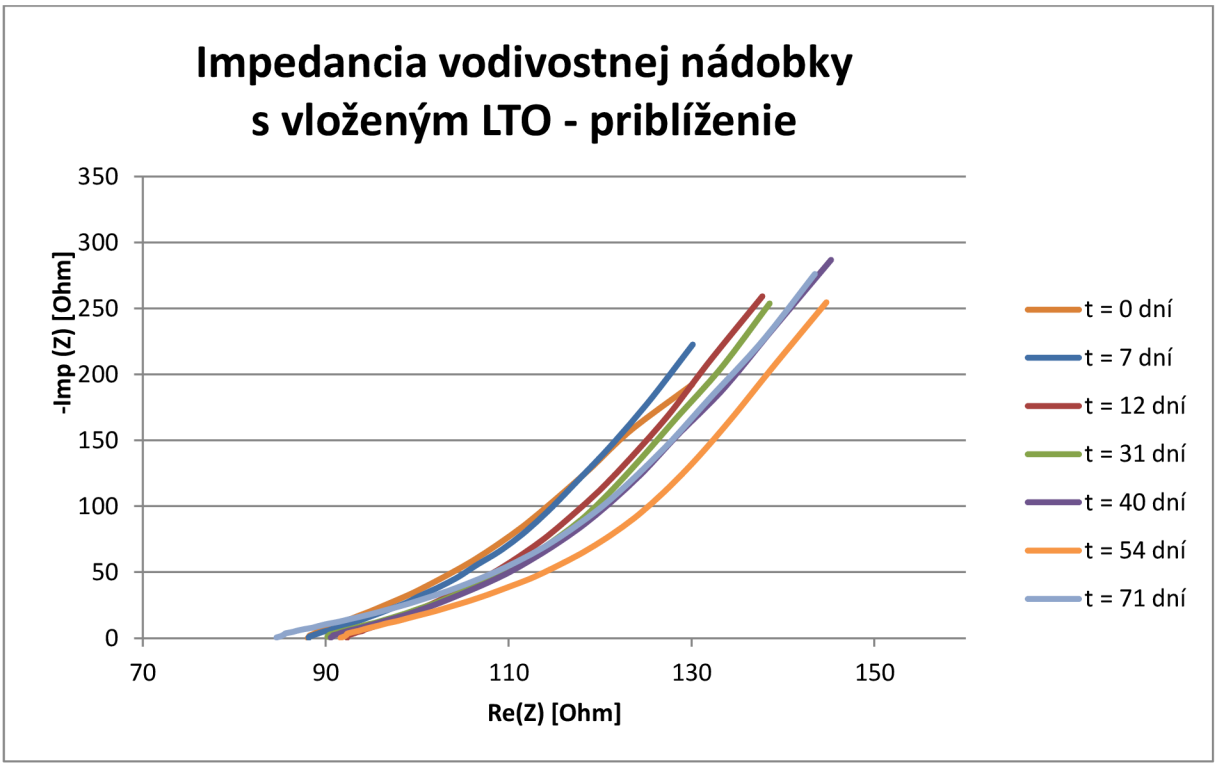
Obr. 22 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženou $LiFePO_4$



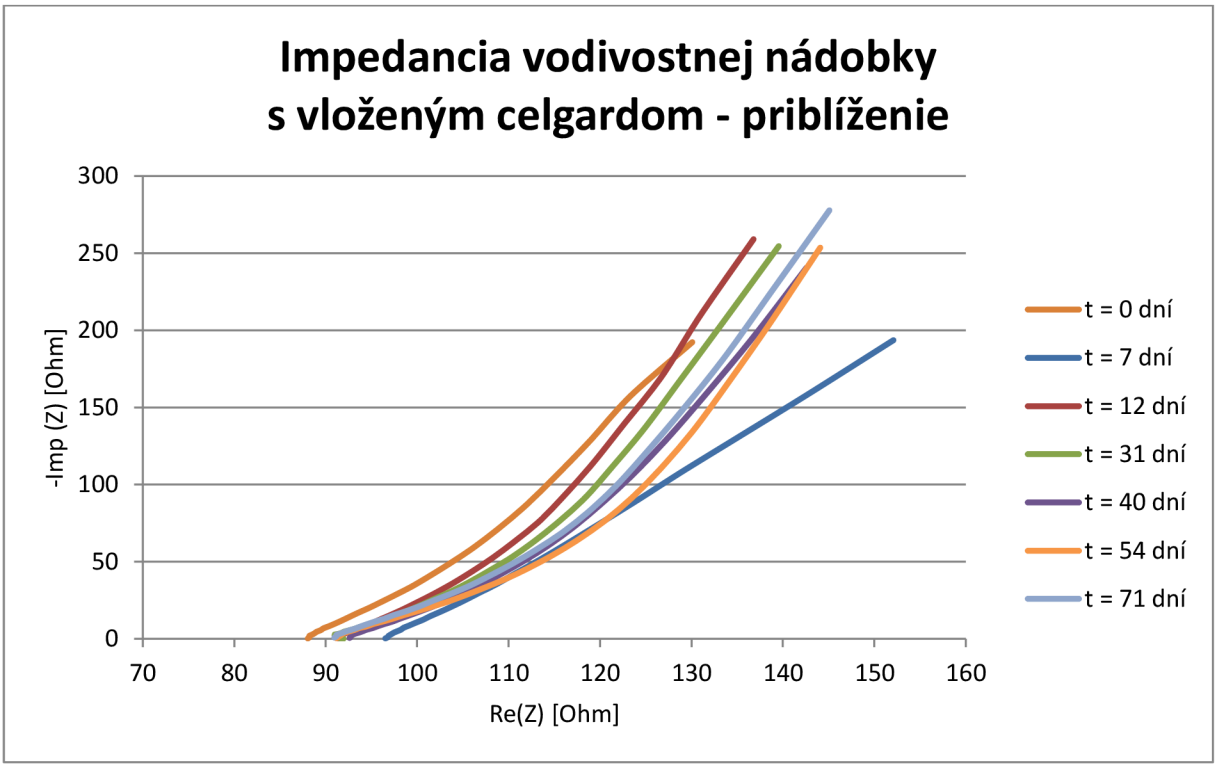
Obr. 23 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženou SFG_6



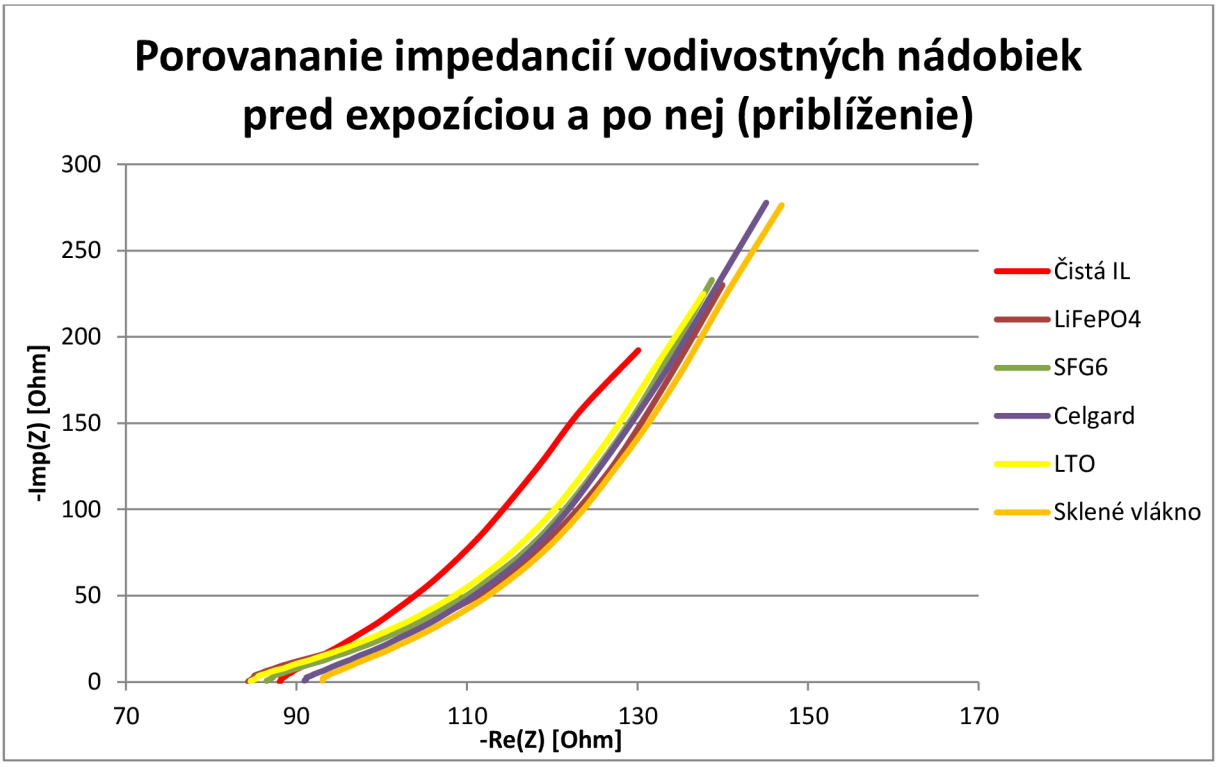
Obr. 24 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženým skleným vláknom



Obr. 25 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženým LTO



Obr. 26 Graf impedancie vodivostnej nádobky s vloženým celgardom



Obr. 27 Graf impedancii pred expozíciou (čistá IL) a pre jednotlivé vodivostné nádobky po skončení expozície

6.3. Meranie potenciálového okna

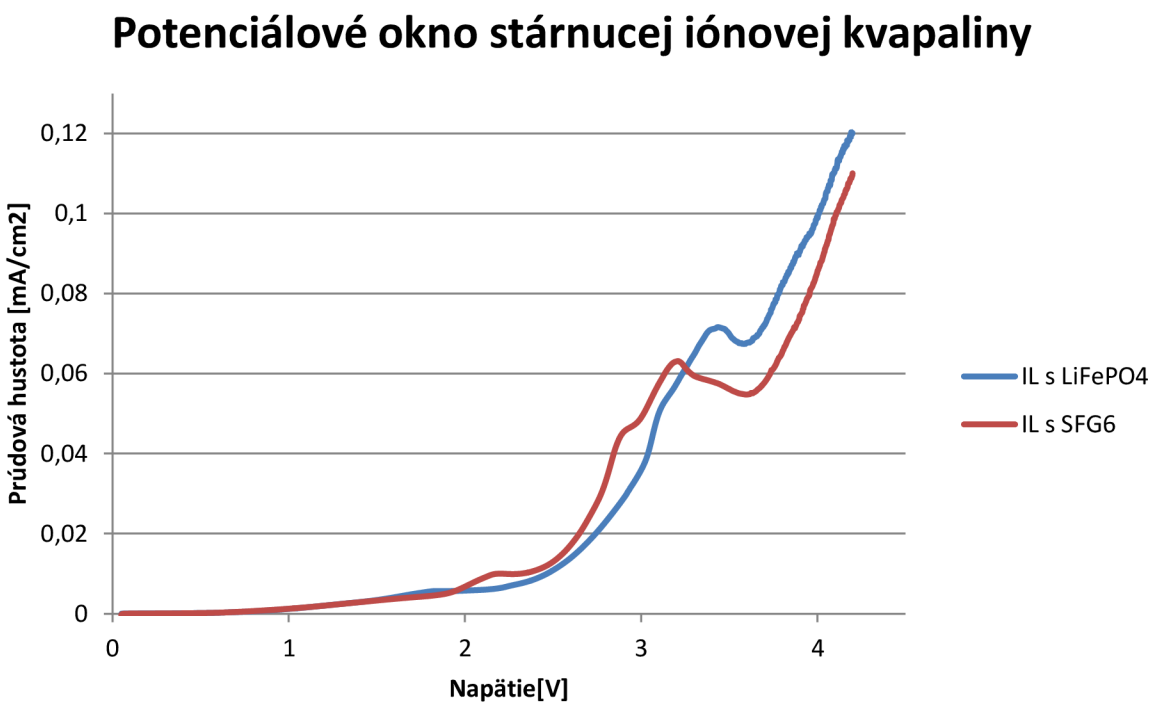
Meranie potenciálového okna je prevádzané pomocou voltametrie s lineárnym skenom. Jedná sa o potenciodynamickú metódu, pri ktorej sa na stacionárnu elektródu ponorenú v roztoku privedie lineárne rastúce napätie za jednotku času. Sledujeme závislosť elektrického prúdu tečúceho medzi elektródami na potenciáli pracovnej elektródy. V tomto meraní sa meria prúdová hustota. Ak prekročí prúdová hustota hodnotu 5 $\mu A/cm^2$, tak napätie, pri ktorom sa to stalo sa berie ako medzné [21].

Materiál bol vložený v IL po dobu 46 dní a po tomto čase bolo prevádzané meranie napätí pre čistú a degradovanú iónovú kvapalinu (iónová kvapalina, v ktorej boli ponorené elektródy) (viz. Tab. 10).

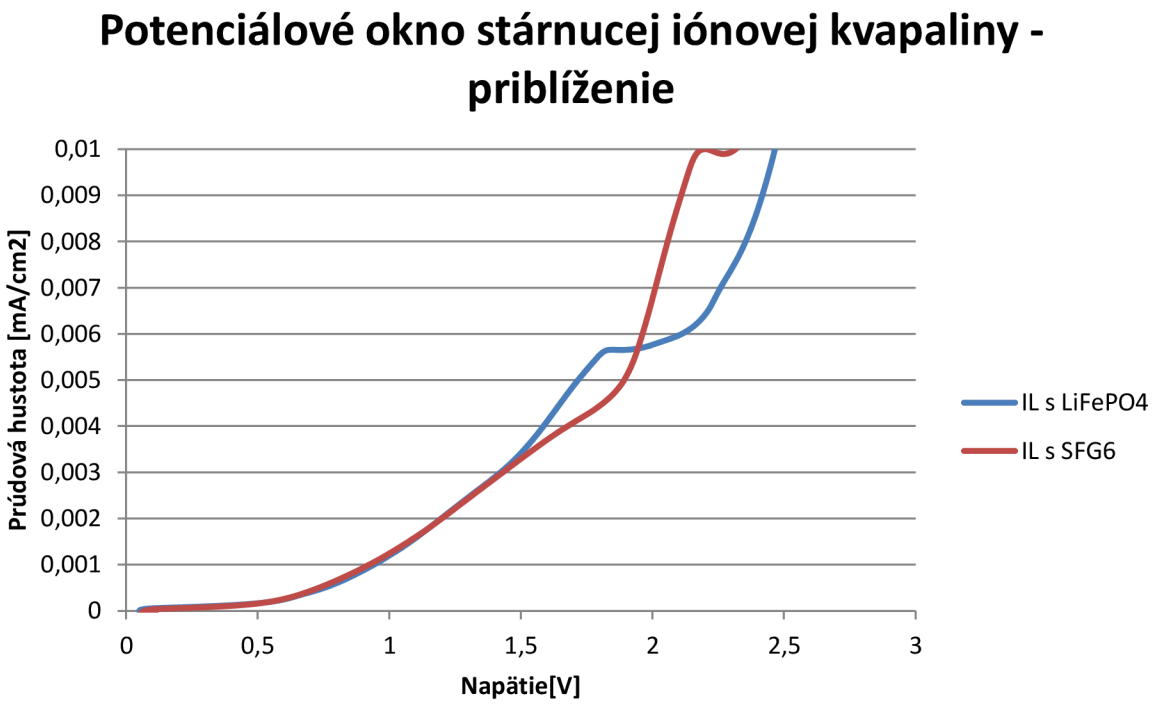
Samotné meranie sme prevádzali na potenciostate VMP 3 BioLogic a prostredníctvom cely. Vzorky sme vyhodnocovali v programovom prostredí EC-Lab a grafické priebehy merania potenciálového okna degradovaných IL môžete vidieť na Obr. 28 a graf pre vyhodnocovanie je na Obr. 29.

Tab. 10 Tabuľka medzných napätí čistej iónovej kvapaliny a degradovaných iónových kvapalín

Elektróda	Medzné napätie
Čistá iónová kvapalina	2,27 V
Iónová kvapalina s $LiFePO_4$	2,56 V
Iónová kvapalina s SFG_6	2,49 V



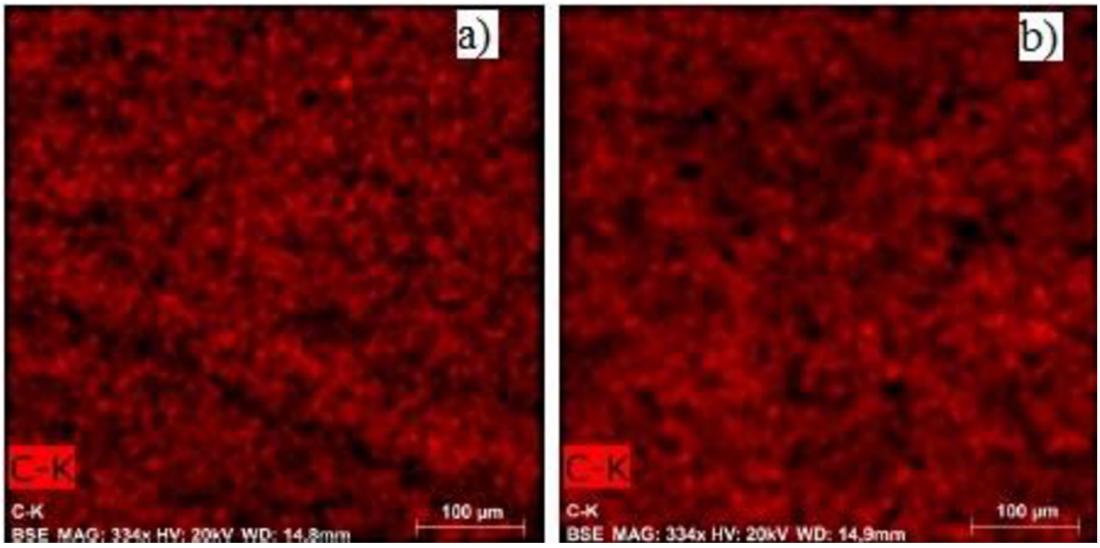
Obr. 28 Grafický priebeh potenciálového okna degradovaných IL



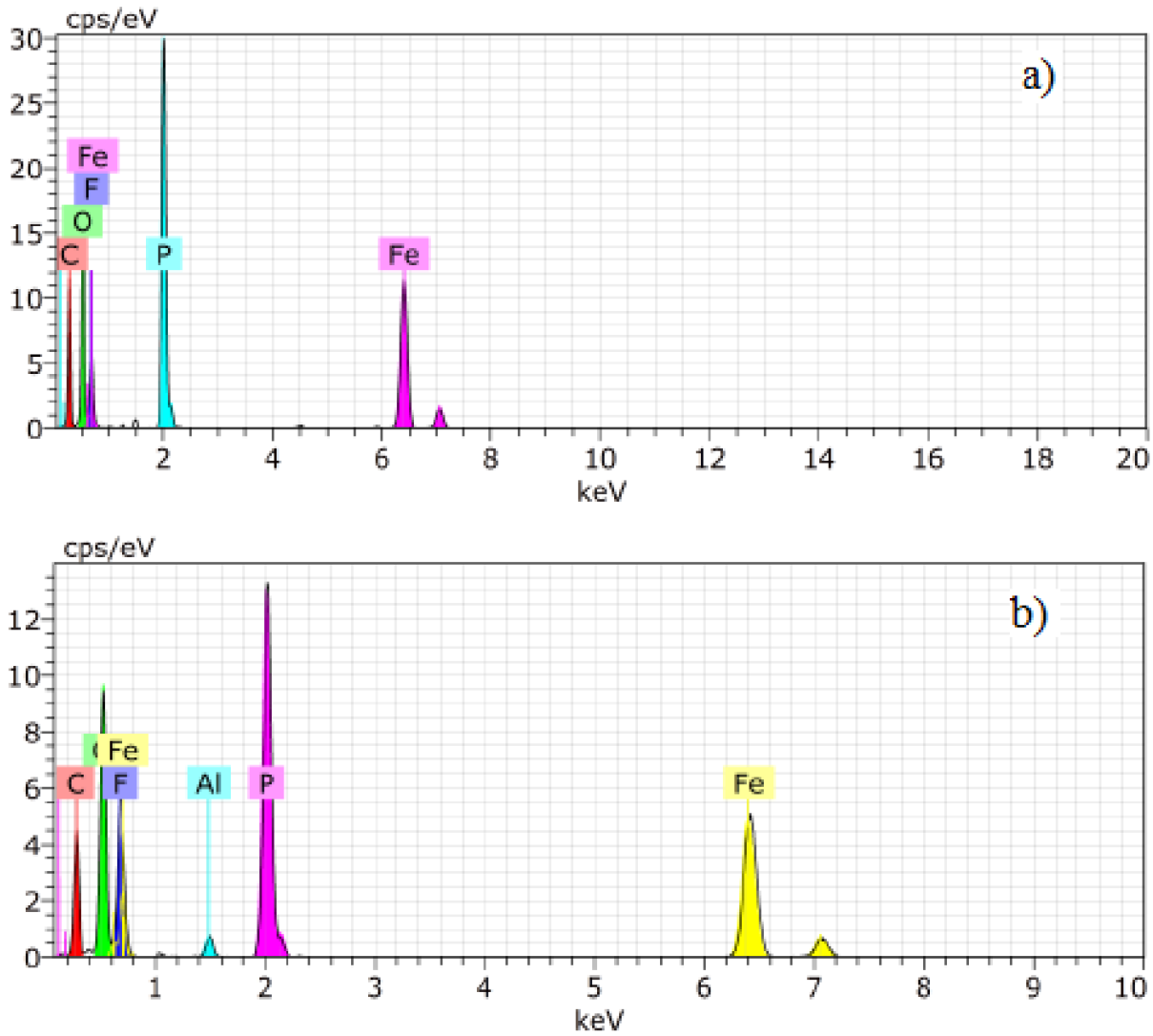
Obr. 29 Priblížený grafický priebeh potenciálového okna degradovaných IL

6.4. Výsledky prvkovej analýzy

V nasledujúcej podkapitole popíšeme výsledky získané pomocou energiovo-disperzného spektrometra. Získali sme s jeho pomocou spektrum rozloženia jednotlivých zložiek (prvkov) nachádzajúcich sa v sledovaných materiáloch, hmotnostné a atómové rozloženie, no i fotky, ktoré zobrazujú rozloženie jednotlivých prvkov vo vzorke. Na Obr. 30 je ukážka fotiek z rastrovacieho elektrónového mikroskopu, ktoré nám ukazujú zastúpenie uhlíka vo vzorke záporného elektródového materiálu tvoreného SFG_6. Uhlík na fotkách predstavuje červená farba. EDS analýza nám poskytuje obrazy rozloženia aj ostatných prvkov prvkoch, ktoré sa vo vzorkách nachádzajú.



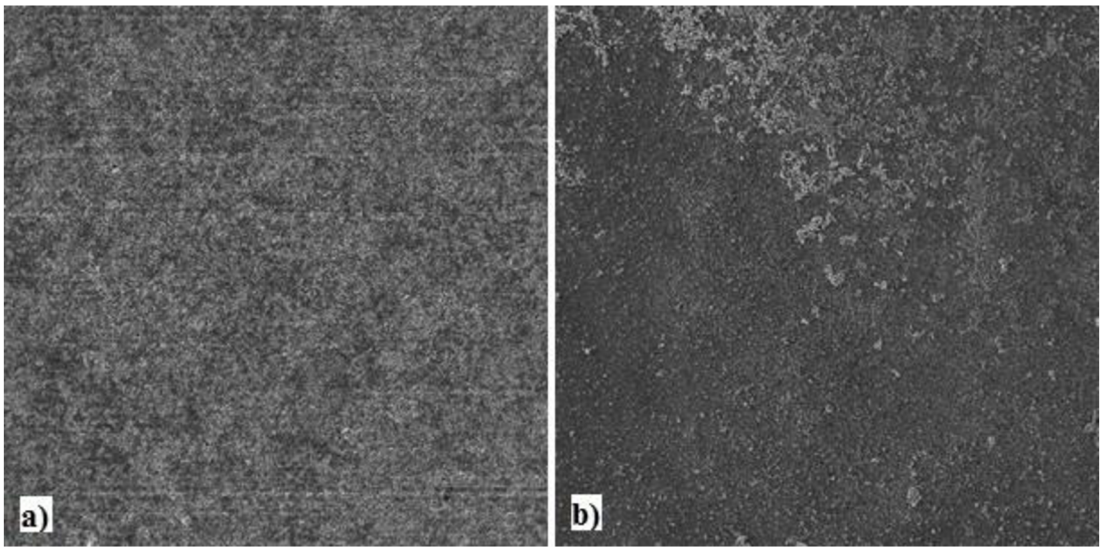
Obr. 30 Ukážka farebného znázornenia rozloženia uhlíka vo vzorke záporného (SFG_6) elektródového materiálu a) nestárnuca, b) stárnuca. Uhlík prestavuje červená farba.



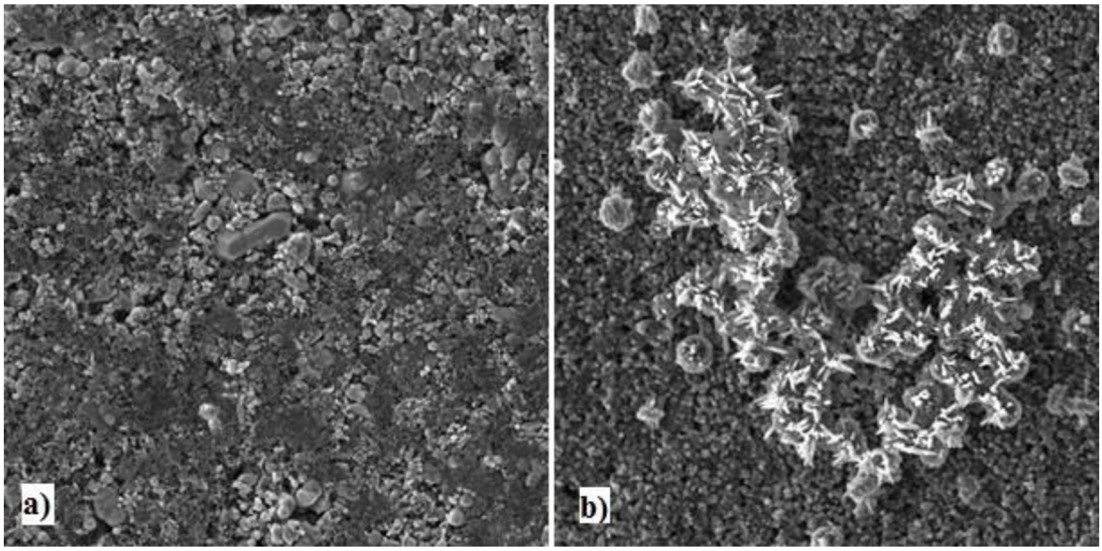
Obr. 31 Spektrum zobrazujúce prvkové rozloženie a) nestárnuceho a b) stárnuceho $LiFePO_4$

Tab. 11 Tabuľka popisujúca zloženie vzorky predstavujúcej kladný elektródový materiál ($LiFePO_4$)

Prvok	**Hmotnostné zloženie [%]**		**Atómové zloženie [%]**	
	nestárnuci	**stárnuci**	**nestárnuci**	**stárnuci**
Uhlík (C)	30,42	26,24	45,62	40,28
Kyslík (O)	32,29	28,58	36,35	32,93
Fluór (F)	5,17	14,14	4,90	13,72
Fosfor (P)	10,68	9,83	6,21	5,85
Železo (Fe)	21,45	20,59	6,92	6,79
Hliník (Al)	0	0,62	0	0,42



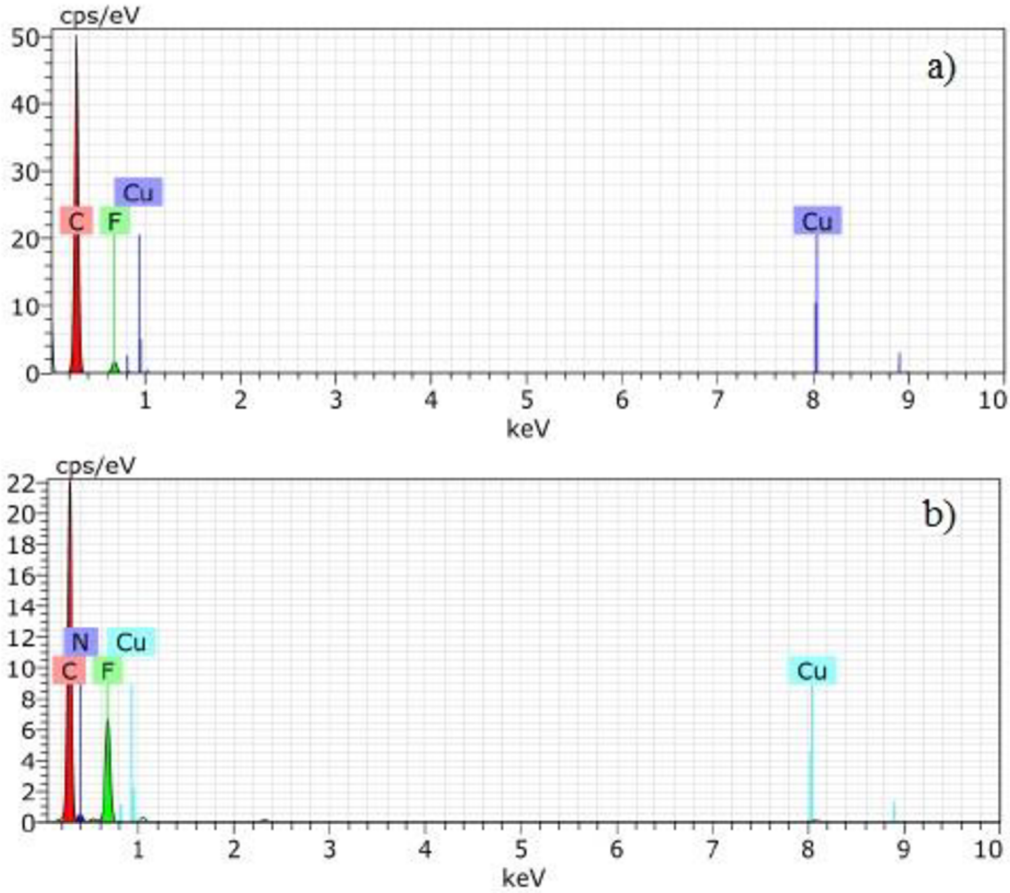
Obr. 32 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci $LiFePO_4$ priblíženie 500x



Obr. 33 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci $LiFePO_4$ priblíženie 10kx

Nestárnuca vzorka kladného elektródového materiálu tvoreného $LiFePO_4$ mala počiatočnú hmotnosť 0,0247 g. Konečná hmotnosť stárnucej vzorky bola 0,0246 g. V spektre stárnucej a nestárnucej vzorky sa nenachádza spektrálna čiara lítia, čo je spôsobené tým, že lítium sa nachádza v periodickej tabuľke ešte pred bórom, a teda ho EDS metóda nie je schopná zaznamenať. Obraz spektra môžete vidieť na Obr. 31. Najväčšiu spektrálnu čiaru má fosfor a najširšiu železo. Ostatné prvky majú menšie spektrálne čiary. V Tab. 11 je zaznamenané hmotnostné a atómové zloženie našej vzorky. Počas expozície vzorky došlo k miernemu poklesu prvkov uhlíka, kyslíka, fosforu a železa. Naopak u fluóru sa objavil nárast voči nestárnucej vzorke, čo môže byť spôsobené usádzaním sa fluóru z degradovanej IL na vzorku. U stárnucej vzorky sa taktiež objavil hliník, čo môže byť spôsobené, tým, že počas expozície došlo k narušeniu celistvej štruktúry vzorky (pravdepodobne bodovou koróziou). Vytvorili sa trhliny či praskliny a elektrónový lúč tak mohol dopadnúť na podkladovú fóliu, ktorá je hliníková. Na Obr. 32 a Obr. 33 môžeme

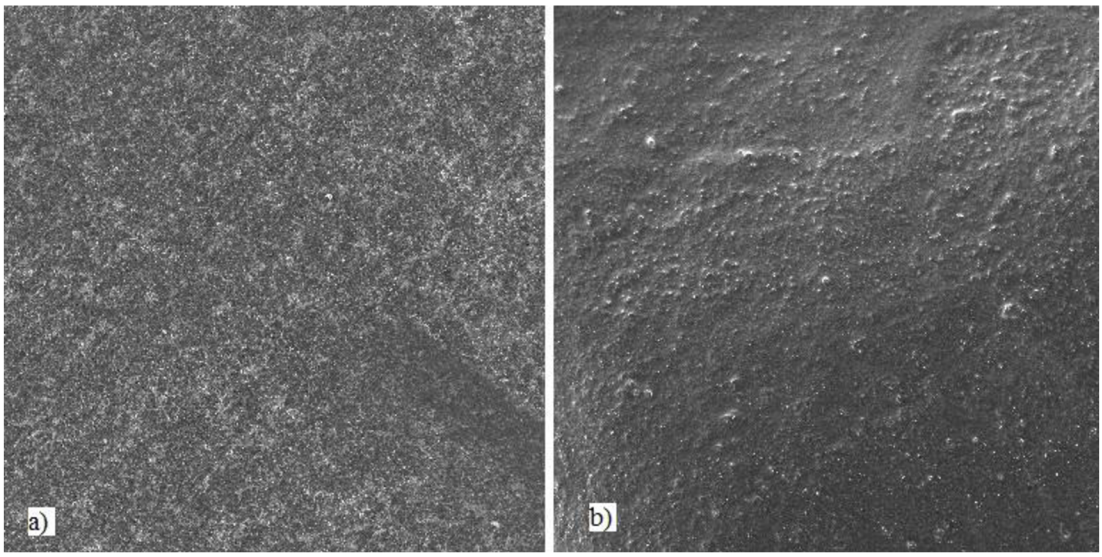
vidieť obrazy získané pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie. Na Obr. 32 môžeme vidieť nestárnucu a stárnucu vzorku so zväčšením 500x a na Obr. 33 so zväčšením 10kx.



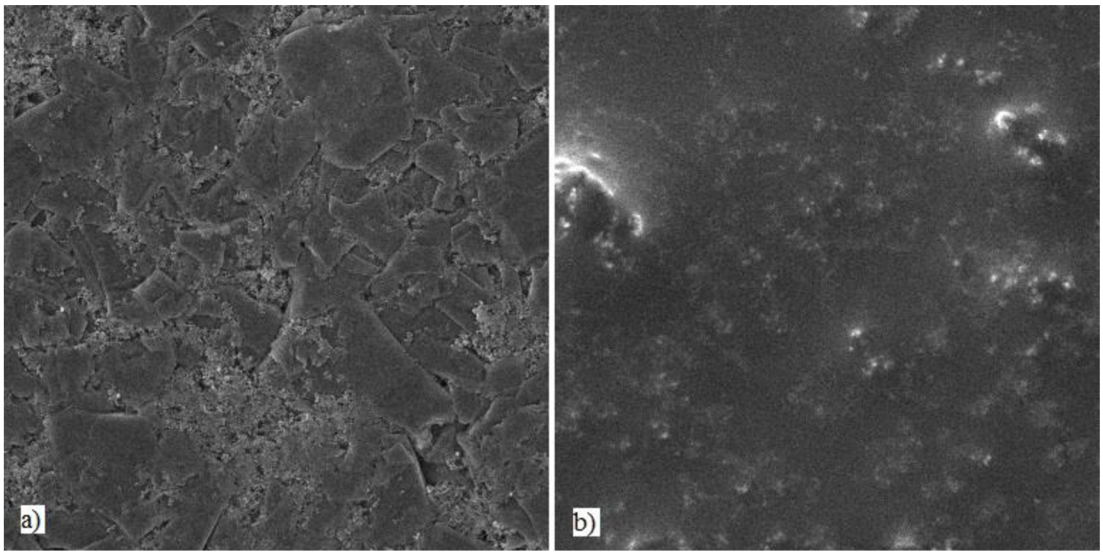
Obr. 34 Spektrum zobrazujúce prvkové rozloženie a) nestárnuceho a b) stárnuceho SFG_6

Tab. 12 Tabuľka popisujúca zloženie vzorky predstavujúcej záporný elektródový materiál (SFG_6)

Prvok	**Hmotnostné zloženie [%]**		**Atómové zloženie [%]**	
	nestárnuci	**stárnuci**	**nestárnuci**	**stárnuci**
Uhlík (C)	92,87	64,79	95,77	72,99
Fluór (F)	6,20	24,53	4,04	17,47
Meď (Cu)	0,93	1,03	0,18	0,22

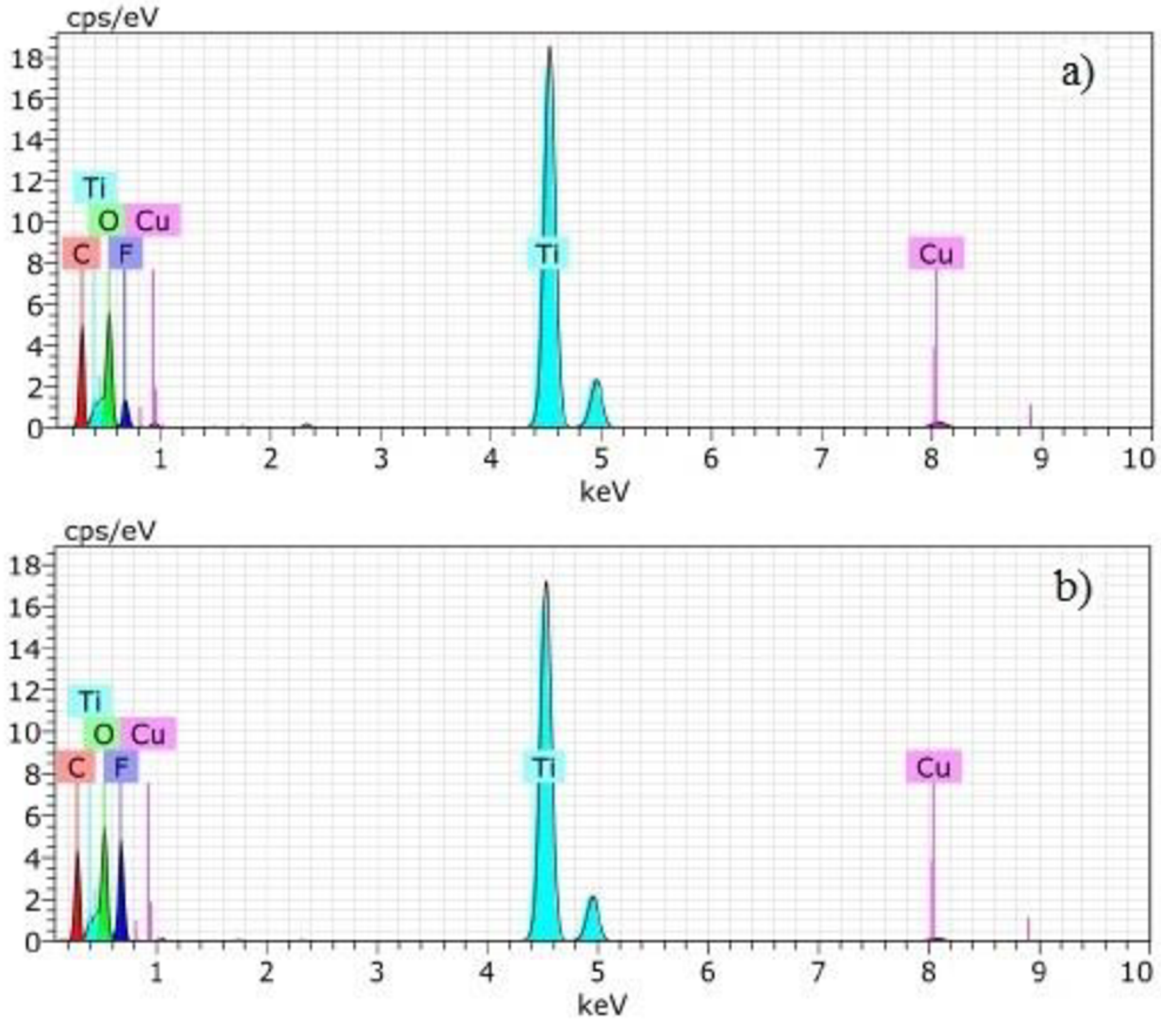


Obr. 35 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci SFG_6 priblíženie 500x



Obr. 36 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci SFG_6 priblíženie 10kx

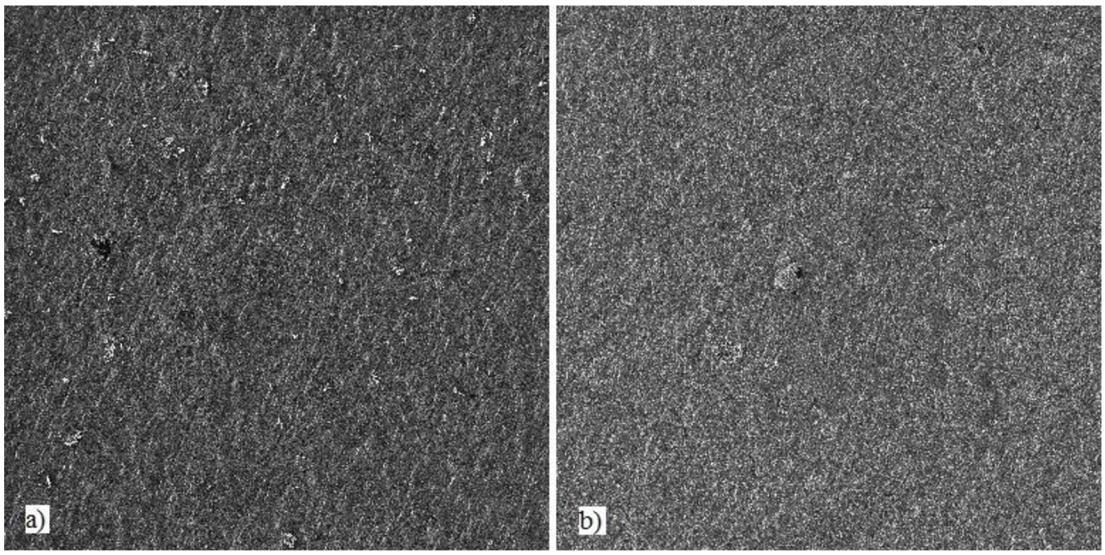
Hmotnosť záporného elektródového materiálu bola 0,0364 g pre nestárnucu vzorku a 0,0365 g pre stárnucu vzorku. Mierne zvýšenie hmotnosti mohlo byť spôsobené nedokonalým odstránením zvyškov IL zo vzorky. Na obrazoch spektra (Obr. 34) môžeme vidieť pokles vo veľkosti spektrálnych čiar približne na polovičnú veľkosť. V Tab. 12 je zaznamenané hmotnostné a atómové zloženie druhej vzorky. Počas expozície vzorky došlo k výraznému poklesu prvku uhlíka až takmer o 30%. Zaznamenali sme nárast hmotnostného a atómového zloženia u fluóru a medi. Nárast fluóru je vysvetlení v popise pre kladnú elektródový materiál. A nárast zloženia medi je opäť spôsobený tvorbou trhlín na vzorke, keďže meď je podkladový materiál pre záporné elektródy. Na Obr. 35 môžeme vidieť nestárnucu a stárnucu vzorku so zväčšením 500x a na Obr. 36 so zväčšením 10kx.



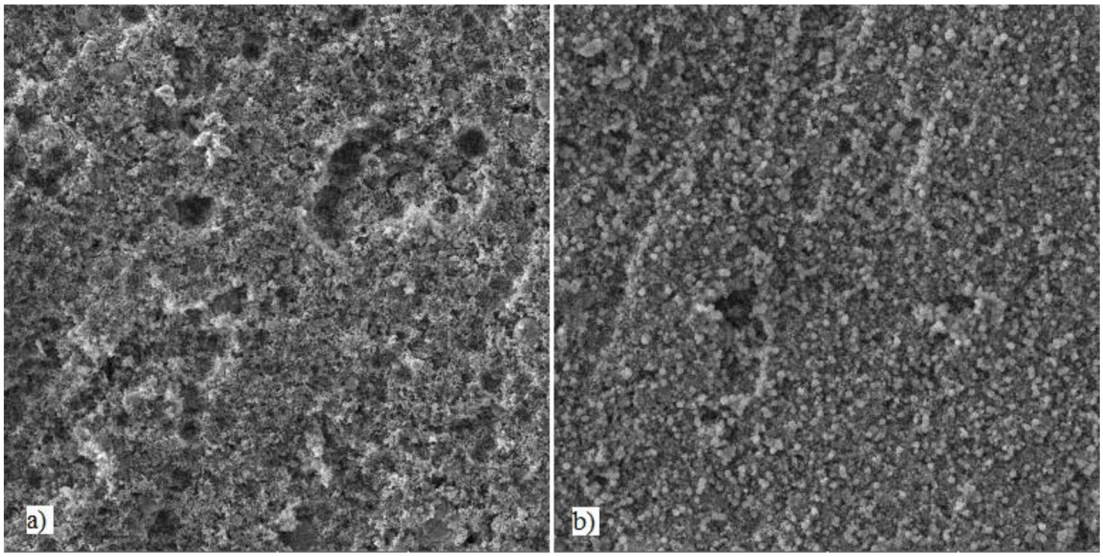
Obr. 37 Spektrum zobrazujúce prvkové rozloženie a) nestárnuceho a b) stárnuceho LTO

Tab. 13 Tabuľka popisujúca zloženie vzorky predstavujúcej záporný elektródový materiál (LTO)

Prvok	**Hmotnostné zloženie [%]**		**Atómové zloženie [%]**	
	nestárnuci	**stárnuci**	**nestárnuci**	**stárnuci**
Uhlík (C)	17,67	15,20	29,81	25,39
Kyslík (O)	35,69	28,64	45,20	35,92
Fluór (F)	8,48	23,92	9,04	25,27
Titán (Ti)	36,27	31,37	15,35	13,15
Meď (Cu)	1,89	0,88	0,60	0,28



Obr. 38 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci LTO priblíženie 500x



Obr. 39 Obrazy z TEM pre a) nestárnuci a b) stárnuci LTO priblíženie 10kx

Hmotnosť záporného elektródového materiálu tvoreného LTO bola 0,0318 g pre nestárnucu vzorku a 0,0318 g pre stárnucu vzorku. Táto vzorka elektródového materiálu svoju hmotnosť nezmenila. Na obrazoch spektra (Obr. 37) môžeme vidieť, že spektrum nestárnucej a stárnucej vzorky je takmer identické. V Tab. 13 je zaznamenané hmotnostné a atómové zloženie tretej vzorky. Počas expozície vzorky nedošlo k výrazným zmenám v percentuálnom zložení. Táto vzorka podliehala degradácii veľmi pomaly, čo potvrdzujú spektrá, nezmenené hmotnosti i percentuálne zloženie prvkov. Na Obr. 38 môžeme vidieť nestárnucu a stárnucu vzorku so zväčšením 500x a na Obr. 39 so zväčšením 10kx.

ZÁVER

Hlavným cieľom diplomovej práce bolo preštudovanie základných vlastností iónových kvapalín. Ich hlavnou výhodou je zanedbateľný tlak pár, veľký kvapalný rozsah, veľmi dobrá teplotná stálosť, vysoká iónová vodivosť, chemická stabilita a iné. Tieto ich vlastnosti umožňujú široké využitie. Sú používané vo výskume (genetika), v ekológii (recyklácia), pri skladovaní plynov, v energetike a inde. Ďalším cieľom mojej práce bolo naštudovanie si problematiky lítium-iónových akumulátorov, korózie, konduktivity a prvkovej analýzy a topológie. Jednotlivé problematiky sú rozobrané v daných podkapitolách.

V práci ide o sledovanie vplyvov elektródových materiálov a separátorov na vlastnosti IL a naopak.

V praktickej časti som pracovala s iónovou kvapalinou [EMIM][BF_4] a s mnou vytvorenými uhlíkovými elektródami a komerčne dostupnými separátormi. Vytvorila som si vodivostné kadičky (nádobky), v ktorých sa nachádzala IL a jednotlivé vzorky materiálov. Merala som jej konduktivitu v čase 0 dní a následne počas celej expozície. Taktiež som merala potenciálové okno čistej a degradovanej iónovej kvapaliny. Všetky výsledky uvádzam v praktickej časti tejto práce.

Vodivosť čistej iónovej kvapaliny je 18,91 $mScm^{-1}$. Následne počas expozície vodivosť začala klesať. Jednotlivé vodivosti merané počas expozície uvádzam v Tab. 5, 6, 7, 8, 9. Vodivosť IL s $LiFePO_4$ klesla na 14,53 $mScm^{-1}$, u IL s SFG_6 klesla na 14,40 $mScm^{-1}$, u IL s LTO na 14,90 $mScm^{-1}$, u IL so skleným vláknom na 14,20 $mScm^{-1}$ a u IL s celgardom klesla vodivosť na 14,40 $mScm^{-1}$. Následne som všetky zmerané vodivosti vyniesla do grafov (viz. Obr. 18, 19 a 20). V práci uvádzam aj grafy impedančných meraní (viz. Obr. 22, 23, 24, 25, 26 a 27). Vodivosť IL počas expozície vzoriek však neklesla pod vodivosť elektrolytu batérie (uvádzaná je vodivosť od 6 do 10 $mScm^{-1}$), čo i naďalej predurčuje IL ako náhradu tohto elektrolytu v batériách.

Ďalším prevedením meraním bolo meranie potenciálne okna (jeho grafický priebeh viz. Obr. 28), pomocou ktorého som určila medzné hodnoty napätia čistej IL a degradovanej IL. Čistá iónová kvapalina má medznú hodnotu 2,27 V, čo je hodnota nižšia ako u degradovaných IL. U degradovanej iónovej kvapaliny s katódovým materiálom je medzné napätie 2,56 V a IL s anódovým materiálom je toto napätie 2,49 V. Z týchto výsledkov je evidentné, že IL s anódovým materiálom degraduje rýchlejšie ako IL s katódou.

Morfologické zmeny mnou vytvoreného elektródového materiálu iónovou kvapalinou som pozorovala pomocou prvkovej analýzy EDX a rastrovacej elektródovej mikroskopie. Jednotlivé spektrá a hmotnostné a atómové zloženia vzoriek získané prvkovou analýzou EDX sú zobrazené na Obr. 31, 34 a 37 a zaznamenané v Tab. 11, 12 a 13. V práci tiež uvádzam aj ukážky obrazov získané pomocou REM (viz. Obr. 32, 33, 35, 36, 38 a 39). Zo získaných výsledkov je možné zhodnotiť, že degradácii najviac podliehal elektródový materiál tvorený SFG_6, ktorý najviac podliehal prvkovému rozkladu a taktiež sa jeho pôsobením najviac

zmenila vodivosť IL. Nižšiu vodivosť IL mala už iba vodivostná nádobka so skleným vláknom, u ktorej som ale prvkovú analýzu a topológiu neprevádzala.

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

IL – iónové kvapaliny z ang. Ionic Liquids
EMIMBF4 - 1-etyl-3-metyl imidazolium tetrafluoroborate
Li-ion – litium-ionové akumulátory
PVDF – polyvinylidene fluorid
C_5H_9NO – 1-metyl2-pyrolidinone
$LiFePO_4$ – litnoželeznatý fosfát
LTO - titaničitan lítny
KCl – chlorid draselný
TEM – transmisná elektródová mikroskopia
REM – rastrovacia elektródová mikroskopia
EDX - energiovo disperzný spektrometer

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

[1] JONSON, Keith E. *What's an Ionic Liquid?*. 2007. Dostupné také z: http://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr07/spr07_p38.pdf

[2] ZHANG, Suojiang, Ning SUN, Xuezhong HE, Xingmei LU a Xiangping ZHANG. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2006, 35(4): 1475-. DOI: 10.1063/1.2204959. ISSN 00472689. Dostupné také z: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/35/4/10.1063/1.2204959

[3] VONDRÁK, Jiří, Marie SEDLAŘÍKOVÁ, Tomáš KAZDA a Josef MÁCA. *Ionic Liquids in Electrochemicl Power Sources*. 2015.

[4] PARNICA, Jozef. *Biotechnologické využitie iónových kvapalín v interakcii s biomakromolekulami: prednáška* [online]. Košice, 2012 [cit. 2015-09-13]. Dostupné z: www.preveda.sk/conference/download_poster/id=485/

[5] THE QUILL RESEARCH CENTRE. *Ionic Liquids: What they are and what can they do?* [online]. [cit. 2015-10-27]. Dostupné z: http://quill.qub.ac.uk/attachments/What_are_ILs_and_what_can_they_do.pdf

[6] SINGH, Geetanjali; KUMAR, Anil. Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes. *Indian journal of chemistry. Sect. A: Inorganic, physical, theoretical & analytical*, 2008, 47.4: 495-503., ISSN 0376-4710. Dostupné také z: http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/2077/1/IJCA%2047A(4)%20495-503.pdf

[7] WTW: Meracia a analytická technika. *Konduktometre* [online]. [cit. 2015-9-30]. Dostupné z: http://www.wtw.sk/konduktometre-30/

[8] UNIVERZITA MATEJA BELA. *Teória: Elektrická vodivosť a konduktivita* [online]. [cit. 2015-9-30]. Dostupné z: http://sparc.fpv.umb.sk/~budzak/Elektrochem/Elektrochemia/Teoria/2.3.html

[9] UNIVERZITA MATEJA BELA. *Teória: Konduktometria* [online]. [cit. 2015-9-30]. Dostupné z: http://sparc.fpv.umb.sk/~budzak/Elektrochem/Elektrochemia/Teoria/5.1.html

[10] UTB v Zlíne. *Stanovenie konduktivity, pH a oxidačne-redoxného potenciálu* [online]. [cit. 2015-9-30]. Dostupné z: http://uiozp.ft.utb.cz/studmat/2013820142334/T7TV072012.pdf

[11] *Úvod do korózie* [online]. [cit. 2015-11-12]. Dostupné z: http://histproject.no/sites/histproject.no/files/2_15_%C3%9Avod_do_kor%C3%B3zie.pdf

[12] KVALITA PRODUCIE. *13. Korózia* [online]. 2010 [cit. 2015-11-12]. Dostupné z: http://www.kvalitaprodukcie.info/13-korozia/

[13] KATEDRA MATERIÁLOVÉHO INŽINIERSTVA. *Hodnotenie korózneho poškodenia*. 2010. Dostupné také z: http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/12/Prezent%C3%A1cia-korozia-podklad.pdf

[14] ŠVAČ, Vladimír a Jozef KOVÁČ. *Korózia kovov a protikorózna ochrana*. Košice, 2009. ISSN 1337-7094. Dostupné také z: http://www.sjf.tuke.sk/transferinovacii/pages/archiv/transfer/15-2009/pdf/218-221.pdf

[15] VONDRÁK, Jiří. *Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, 2001, 21 s. ISBN 80-214-1841-9.

[16] MAREK, J.; STEHLÍK, L. Hermetické akumulátory v praxi. Brno, 2004. 142s. [cit. 2015-12-03]

[17] BELZA, Jaroslav. *Praktická elektronika A Radio: Akumulátory Li-iona jejich nabíjení*. Praha: AMARO spol. s r. o., 2001, **VI**(4). 12-14 s ISSN 1211-328X. Dostupné také z: http://www.scribd.com/doc/76178851/Prakticka-Elektronika-2001-04

[18]] ČENĚK, M. Akumulátory od teorie k praxi. 2003. 248s. ISBN: 80-86534-03-0

[19] VANĚK, J., KŘIVÍK J. a NOVÁK, P. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. 149 s.

[20] BATTEX SPOL S.R.O. *Li - akumulátory* [online]. [cit. 2015-12-14]. Dostupné z: http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory

[21] BAREK, J., OPEKAR F. a ŠTULÍK K. *Elektroanalytická chemie*. Vyd. Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5

[22] Technologie Nanospider™ společnosti Elmarco. In: *Japatech* [online]. 2010 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: http://japatech.zelenausporam.cz/gallery/0/30-5_technologie_nanospider_spolecnosti_elamrco_stanislav_petrik.pdf

[23] ROD, M. *Szstém řízemí Li-ion baterie*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, 2014. 58 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Luboš Streit

[24] *Batériové separátory* [online]. [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: http://www.elmarco.cz/aplikace/bateriove-separatory/

[25] GRYGAR, Tomáš. *Metody analýza pevných látek* [online]. In: . s. 4 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: http://www.iic.cas.cz/~grygar/mapl-L2,3.pdf

[26] ŠMÍD, Jaroslav. *Transmisný elektrónový mikroskop TEM* [online]. In: . 2007, s. 3 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: http://www.nanosvet.sk/_paper/Transmisny_elektronovy_mikroskop.pdf

[27] ŠLOUF, M., PAVLOVA E., KRÁLOVÁ D., HROMÁDKOVÁ J., VLKOVÁ H. a LAPČÍKOVÁ M.. *Elektronová mikroskopie, mikroanalýza a difrakce na ÚMCH AV ČR* [online]. In:. [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: http://www.xray.cz/xray/csca/kol2010/abst/slouf.htm

[28] *Pracovný princíp RTG spektrometra* [online]. SPECTRO APS [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: http://www.spectroaps.sk/?article=spravy_zoznam.php&spravaid=36

[29] *Struktúrní a povrchová analýza* [online]. In: . s. 41 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/matejka/03-AES-XRF-03.pdf

[30] SHAMSIPUR, Mojtaba, Ali Akbar Miran BEIGI, Mohammad TEYMOURI, Sayed Mahdi POURMORTAZAVI a Mohsen IRANDOUST. Physical and electrochemical

properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Journal of Molecular Liquids. 2010,**157**(1), 43-50. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.08.005. ISSN 01677322. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732210002473

[31] ZHANG, Qianyu, Michael G. VERDE, Joon Kyo SEO, Xi LI a Y. Shirley MENG. *Structural and electrochemical properties of Gd-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode material with improved rate capability for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources. 2015, 280(1), 355-362. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.124. ISSN 03787753. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315001408

[32] ZHANG, Yu, Yun ZHANG, Ling HUANG, Zhongfu ZHOU, Jingfeng WANG, Heng LIU a Hao WU. *Hierarchical carambola-like Li4Ti5O12-TiO2 composites as advanced anode materials for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta. 2016, 195(1), 124-133. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.092. ISSN 00134686. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861630367X

[33] YANG, Chun-Chen, Hwai-Jow HWU, S.J. LIN, Wen-Chen CHIEN, Jeng-Ywan SHIH, Heng LIU a Hao WU. *Preparation of High-rate Performance Li4Ti5O12/C Anode Material in Li4Ti5O12/LiFe0.5Mn0.5PO4 Batteries*. Electrochimica Acta. 2014,125(1), 637-645. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.156. ISSN 00134686. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614002898

[34] ZHU, Jiadeng, Meltem YANILMAZ, Kun FU, Chen CHEN, Yao LU, Yeqian GE, David KIM a Xiangwu ZHANG. *Understanding glass fiber membrane used as a novel separator for lithium–sulfur batteries*.Journal of Membrane Science. 2016, 504(1), 89-96. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.01.020. ISSN 03767388. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738816300199

[35] SHI, Junli, Tao SHEN, Huasheng HU, Yonggao XIA, Zhaoping LIU, Yeqian GE, David KIM a Xiangwu ZHANG. *Sandwich-like heat-resistance composite separators with tunable pore structure for high power high safety lithium ion batteries*. Journal of Power Sources. 2014, 271(1), 134-142. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.151. ISSN 03787753. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314012051

[36] ZHANG, Dong, Kang YAN, Feng WU, Cunzhong ZHANG, Zhaoping LIU, Yeqian GE, David KIM a Xiangwu ZHANG. *A High Power Density Dual-electrolyte Lithium-Silver Battery with Celgard® 2325 Separator*.Electrochimica Acta. 2014, 116(1), 429-433. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.051. ISSN 00134686. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613022603

[37] SLÁDKOVÁ, L. *Elektrónová mikroskopia na biologických vzorkách*. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2011. 42 s. Vedoucí bakalárskej práce RNDr. Petr Mikulík, Ph.D, Dostupné také z: http://is.muni.cz/th/323380/prif_b/BakalarkaSladkova.pdf

[38] *TEM a SEM* [online]. In: . s. 39 [cit. 2016-04-29]. Dostupné z: http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/dalsi-cteni/sucha/TEM_SEM.pdf

[39] PLECENIK, Doc. RNDr. Andrej a RNDr. Miroslav ZAHORAN. *Rastrovacia elektrónová a sondová mikroskopia* [online]. , 31 [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: https://www.google.sk/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwik6-yDzc3MAhUqCcAKHUPpCH4QFgggMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.mikroskopia.sk%2Fmaterials%2FSKRIPTA_SEM_a_SPM.doc&usg=AFQjCNHUHI26piqg2qWJkGW7s78UM0W_6g&sig2=LlG8s6uDef1FN5LyoHIhwA&bvm=bv.121421273,d.d24

[40] KOZÁNKOVÁ, J. Použitie rastrovacej elektrónovej mikroskopie pri štúdiu silikátových materiálov [online]. In: . s. 6 [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: http://www.sss.sav.sk/silikatnik2010/Kozankova.pdf

[41] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html