



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VZÁJEMNÉ PŮSOBENÍ ZÁPORNÝCH ELEKTROD A IONTOVÝCH KAPALIN

INTERACTION OF NEGATIVE ELECTRODES AND IONIC LIQUIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Mahdalová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Máca

BRNO 2017

Diplomová práce

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

Studentka: Bc. Kateřina Mahdalová

ID: 143525

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Vzájemné působení záporných elektrod a iontových kapalin

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se elektrolyty a iontovými kapalinami pro lithno-iontové akumulátory. Seznamte se s materiály používanými pro záporné elektrody a metodami pro charakterizaci kapalných elektrolytů. Připravte vzorky záporných elektrod s různými druhy pojiv a stanovte vliv stárnutí těchto elektrod. Průběžně měřte měrné vodivosti a potenciálová okna iontové kapaliny a vyhodnoťte vliv ponořených elektrod na vlastnosti iontové kapaliny. Z výsledků stanovte nejodolnější kombinaci materiálů pro záporné elektrody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího diplomové práce.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 25.5.2017

Vedoucí práce: Ing. Josef Máca

Konzultant:

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

Abstrakt

Tato práce se zabývá elektrolyty a iontovými kapalinami pro Li-ion akumulátory. Sleduje vzájemné působení vybraných elektrolytů a iontových kapalin na elektrody. V teoretické části práce je pozornost soustředěná na popis akumulátoru, elektrolyty a iontové kapaliny pro Li-ion akumulátory.

Klíčová slova

Li-ion akumulátor, elektrolyt, lithné soli, iontová kapalina

Abstract

This work deals with electrolytes and ionic liquids for Li-ion batteries. Following interaction of electrolytes and ionic liquids to electrodes material. In the theoretical part attention is focused on the description of battery electrolytes and ionic liquids for lithium-ion batteries.

Keywords

Li-ion battery, electrolytes, lithium salts, ionic liquids

Bibliografická citace

MAHDALOVÁ, K. Vzájemné působení elektrodové hmoty a vybraných elektrolytů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci na Vzájemné působení elektrodové hmoty a vybraných elektrolytů vypracovala samostatně pod vedením vedoucího práce a s použitím odborné literatury, která je citována v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené semestrální práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing Josefovi Mácovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc při zpracovávání této práce. Dále děkuji svému manželovi Radkovi, synovi Honzovi a své rodině za podporu a pomoc.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

Obsah

ÚVOD	1
1 AKUMULÁTOR ELEKTRICKÉ ENERGIE.....	2
1.1 Primární elektrochemický článek	2
1.2 Sekundární elektrochemický článek.....	3
1.3 Složení elektrochemického článku	4
1.4 Rozdělení sekundárních elektrochemických článků.....	4
1.4.1 Lithium – iontové akumulátory.....	5
2 MATERIÁLY PRO VÝROBU LI-ION AKUMULÁTORŮ	7
2.1 Materiály pro kladnou elektrodu	8
2.1.1 LiCoO ₂ – Lithium kobalt oxid(LCO).....	8
2.1.2 LiFePO ₄ – Lithium železo fosfát (LFP)	8
2.1.3 LiNiMnCO ₂ - Nikl manganu kobaltu oxid lithný (NMC).....	8
2.2 Materiály pro zápornou elektrodu	9
2.2.1 Grafit	9
2.2.2 Měkké a tvrdé uhlíkové materiály.....	11
2.2.3 Uhlíkové nanotrubičky	11
2.2.4 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ – Lithium titanát (LTO).....	12
2.3 Separátor.....	13
2.4 Elektrolyty pro Li-ion akumulátory.....	14
2.4.1 Rozpouštědla pro Li-ion akumulátory.....	14
2.5 Lithné soli pro Li-ion akumulátory	16
2.5.1 LiClO ₄	16
2.5.2 LiPF ₆	16
2.5.3 LiBF ₄	17
2.6 Iontové kapaliny pro Li-ion akumulátory.....	18
2.6.1 EMIM BF ₄	18
3 POPIS POUŽITÝCH METOD PRO MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	20
3.1 Měření potenciálového okna	20
3.2 Měření vodivosti.....	21
3.3 Vizuální zhodnocení a prvková analýza.....	21

3.3.1	Rastrovací elektronová mikroskopie	21
4	PRAKTICKÁ ČÁST	24
4.1	Postup výroby elektrod	27
4.2	Měření potenciálového okna	28
4.2.1	Výsledky měření - potenciálové okno	29
4.3	Měření elektrické vodivosti	34
4.3.1	Měření elektrické vodivosti - kalibrace	34
4.3.2	Měření elektrické vodivosti elektrolytu a iontové kapaliny	35
4.3.3	Výsledky měření - vodivost	35
4.3.4	Vizuální zhodnocení elektrod	44
5	ZÁVĚR	45

Seznam obrázků

obr.: 1	Technologie akumulace elektrické energie.....	2
obr.: 2	Galvanický článek skládající se z měděné a zinkové elektrody[2].....	3
obr.: 3	Rozdělení sekundárních elektrochemických článků.....	4
obr.: 4	Přechod Li iontů v průběhu nabíjení a vybíjení článku[5]	5
obr.: 5	Struktura Li-ion článku[10]	7
obr.: 6	Strukturální uspořádání grafitu	9
obr.: 7	Implementace iontů lithia	10
obr.: 8	Měkký a tvrdý uhlík.....	11
obr.: 9	Uhlíkové nanotrubičky dělení.....	11
obr.: 10	A) nenabitý LTO materiál $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, B) nabitý LTO materiál $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	12
obr.: 11	Molekula EC	15
obr.: 12	Molekula DMC	15
obr.: 13	Molekula lithné soli LiBF_4 [15]	17
obr.: 14	Molekula EMIM BF_4	18
obr.: 15	Závislost imaginární složky impedance na reálné a frekvenci ve 3D.....	21
obr.: 16	Interakce primárního svazku elektronů se vzorkem	22
obr.: 17	Pracovní stanice VEGA 3 TESCAN	23
obr.: 18	Zvětšení 10000x 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF.....	24
obr.: 19	Zvětšení 10000x 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84	24
obr.: 20	Zvětšení 10000x 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF	24
obr.: 21	80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF	24
obr.: 22	87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84.....	24
obr.: 23	80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF	24
obr.: 24	Spektrální analýza vzorku se složením 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF.....	25
obr.: 25	Spektrální analýza vzorku se složením 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84	25
obr.: 26	Spektrální analýza vzorku se složením 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF... ..	26
obr.: 27	Postup výroby elektrod	27
obr.: 28	Elektrochemická měřicí cela LV [34].....	28
obr.: 29	Průběh potenciálových oken v čase	30
obr.: 30	Průběh potenciálových oken v čase - vzorky s dlouhou expozicí	30
obr.: 31	Průběh potenciálových oken v čase - vzorky s krátkou expozicí	31
obr.: 32	Potenciálové okno elektrolytu EC/DMC + LiBF_4 s C elektrodou s pojivem PVDF ..	31
obr.: 33	Potenciálové okno IL EMIM BF_4 + LiBF_4 s uhlíkovou elektrodou s pojivem PVDF	32
obr.: 34	Potenciálové okno IL EMIM BF_4 + LiBF_4 s uhlíkovou elektrodou s pojivem P84 ...	32
obr.: 35	Potenciálové okno IL EMIM BF_4 + LiBF_4 s LTO elektrodou s pojivem PVDF.....	33
obr.: 36	Nákres vodivostní cely KC 503	34
obr.: 37	Průběh měřeného odporu v čase - souhrn všech vzorků.....	37
obr.: 38	Průběh měřeného odporu v čase - vzorky s dlouhou expozicí	37
obr.: 39	Průběh měřeného odporu v čase - vzorky s krátkou expozicí	38
obr.: 40	Průběh vodivosti v čase - souhrn všech vzorků.....	38

obr.: 41 Průběh vodivosti v čase - vzorky s dlouhou expozicí.....	39
obr.: 42 Průběh měřeného odporu v čase - vzorky s krátkou expozicí	39
obr.: 43 Nyquistův graf pro elektrolyt - EC/DMC + C elektroda PVDF	40
obr.: 44 Přiblížení průběhu grafu - EC/DMC + C elektroda PVDF.....	40
obr.: 45 Nyquistův graf pro IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , C elektroda s pojivem PVDF	41
obr.: 46 Přiblížení průběhu grafu pro IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , C elektroda s pojivem PVDF .	41
obr.: 47 Nyquistův graf pro IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , C elektroda s pojivem P84	42
obr.: 48 Přiblížení průběhu grafu pro IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , C elektroda s pojivem P84	42
obr.: 49 Nyquistův graf pro IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , elektroda LTO s pojivem PVDF	43
obr.: 50 Nyquistův graf pro IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , elektroda LTO s pojivem PVDF	43
obr.: 51 C elektroda s pojivem PVDF po 218 denní expozici v IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ ,	44
obr.: 52 C elektroda s pojivem PVDF po 218 denní expozici v elektrolytu EC/DMC + LiBF ₄ ,	44
obr.: 53 LTO elektroda s pojivem PVDF po 19 denní expozici v IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ ,	44
obr.: 54 C elektroda s pojivem P84 po 71 denní expozici v IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ ,	44

Seznam tabulek

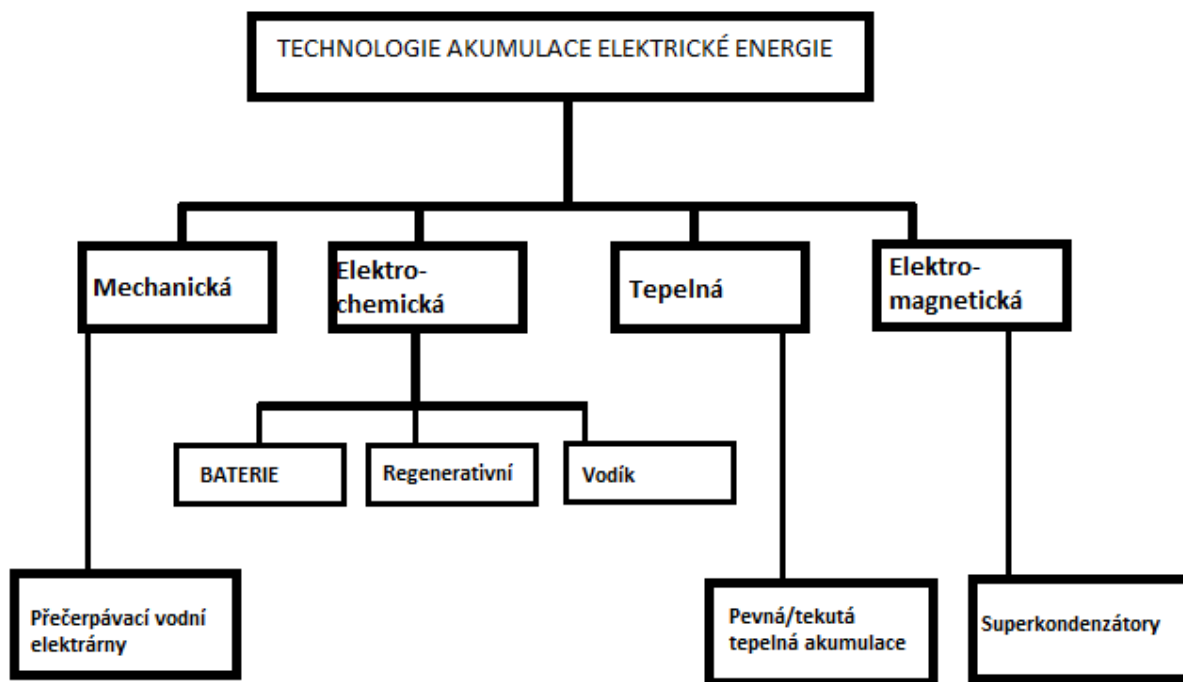
tab.: 1 Vlastnosti CR 5995	10
tab.: 2 Porovnání vlastností rozpouštědel EC a DMC[13][14]	15
tab.: 3 Vlastnosti LiClO ₄	16
tab.: 4 Vlastnosti LiPF ₆	16
tab.: 5 Vlastnosti LiBF ₄	17
tab.: 6 Experimentálně zjištěné hodnoty pro EMIM BF ₄ [21]	19
tab.: 7 Zastoupení prvků ve vzorku o složení 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF	25
tab.: 8 Zastoupení prvků ve vzorku o složení 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P8425	
tab.: 9 Zastoupení prvků ve vzorku o složení 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF.....	26
tab.: 10 Vliv stárnutí na potenciálové okno IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , vložená C elektroda s pojivem PVDF	29
tab.: 11 Vliv stárnutí na potenciálové okno elektrolytu EC/DMC + LiBF ₄ vložená C elektroda s pojivem PVDF	29
tab.: 12 Vliv stárnutí na potenciálové okno IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , vložená C elektroda s pojivem P84	29
tab.: 13 Vliv stárnutí na potenciálové okno IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , vložená LTO elektroda s pojivem PVDF	30
tab.: 14 Vlastnosti vodivostní cely KC 503.....	34
tab.: 15 Vliv stárnutí na vodivost roztoků - IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , vložená C elektroda s pojivem PVDF	35
tab.: 16 Vliv stárnutí na vodivost roztoků – Elektrolyt EC/DMC + LiBF ₄ vložená C elektroda s pojivem PVDF	36
tab.: 17 Vliv stárnutí na vodivost roztoků - IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , vložená C elektroda s pojivem P84	36
tab.: 18 Vliv stárnutí na vodivost roztoků - IL EMIM BF ₄ + LiBF ₄ , vložená LTO elektroda s pojivem PVDF	36

ÚVOD

Lithium iontové baterie jsou jedny z nejpoužívanějších zdrojů elektrické energie v přenosné elektronice. S náročností použití přenosné elektroniky stoupá také náročnost na výdrž, ale také bezpečnost těchto baterií a akumulátorů. Díky vlastnostem Li-ion baterií, jako je jejich nízká hmotnost, malá velikost, vysoká hustota energie a malé samovybíjecí účinky jsou tyto baterie ve středu zájmu pro další vývoj a neustálé zlepšování parametrů. Část vědeckého zájmu směřuje na vývoj elektrodových materiálů a další část pak na možnost použití iontových kapalin, jakožto elektrolytu. Hlavním bodem vývoje je pak zkoumání působení iontových kapalin na elektrody, protože i přes všechny pozitivní vlastnosti iontových kapalin, mezi tu negativní patří, že mají horší kompatibilitu s elektrodami. Cílem této práce je připravení elektrolytu s lithnou solí a také iontové kapaliny EMIM s lithnou solí, dále pak záporných elektrod s různými typy pojiva a následné stárnutí a pozorování změn jejich elektrických vlastností.

1 AKUMULÁTOR ELEKTRICKÉ ENERGIE

Akumulátor je zařízení, pro uchování - shromažďování energie. V této práci se blíže zaměřím na lithno-iontové akumulátory. Z pohledu formy ukládání elektrické energie hovoříme o následujících systémech, viz obr.: 1 Technologie akumulace elektrické energie [4].



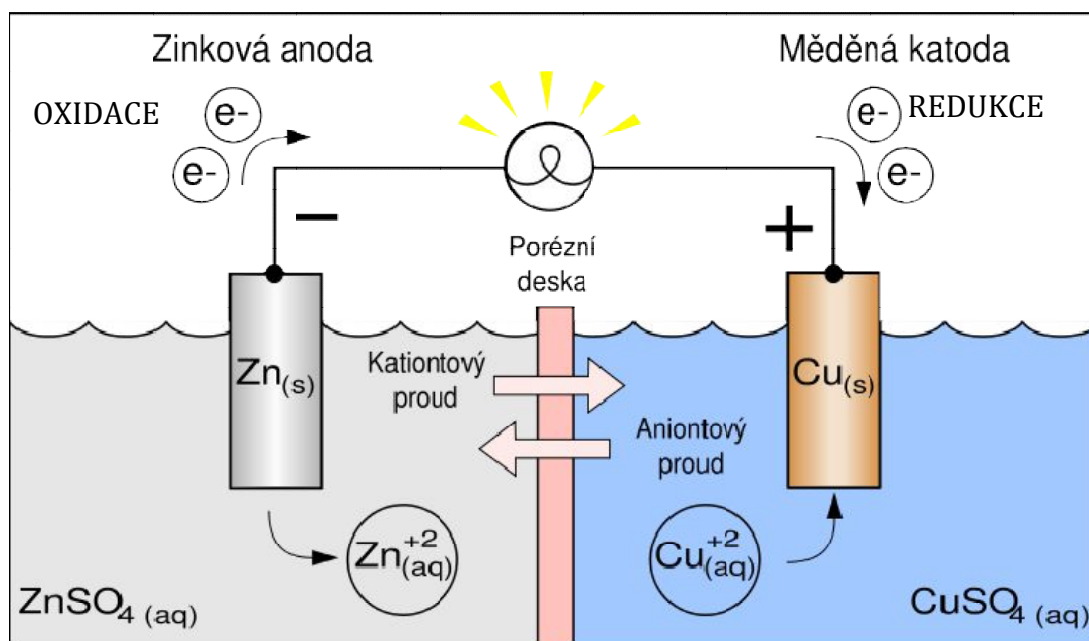
obr.: 1 Technologie akumulace elektrické energie

Elektrochemické články můžeme rozdělit na primární a sekundární.

1.1 Primární elektrochemický článek

Tento článek se nazývá článkem galvanickým (voltovým). Svoji energii může systému dodat po svém vytvoření a není možné jej dobíjet. Po připojení článku do elektrického obvodu začnou probíhat chemické reakce – oxidace a redukce viz obr.: 2, kterými dochází ke snižování vlastní energie v článku samotném – článek se vybíjí a tento děj není vratný. Zajímavostí je jeho samotný objev. Svůj název dostal podle italského lékaře Luigiho Galvaniho (1737 - 1798), který při pitvání žabích stehýnek zpozoroval záškuby svalstva, podobné těm vyvolaným elektrickým nábojem. To si dnes můžeme vysvětlit vznikem elektrického napětí mezi dvěma kovy (nástrojem a kovovým podkladem) vodivě propojenými elektrolytem (obsaženým v buňkách). Na základě těchto úvah sestavil italský fyzik

Alessandro Volta (1745 – 1827) v roce 1800 článek, skládající se z měděné a zinkové elektrody ponořené do roztoku kyseliny sírové. Voltův článek dával napětí přibližně 1 V a stal se prvním zdrojem stálého elektrického proudu.



obr.: 2 Galvanický článek skládající se z měděné a zinkové elektrody[2]

Galvanický článek tedy transformuje energii uvolněnou spontánní redoxní reakcí, na energii elektrickou. Oxidace i redukce běží současně, jsou však obvykle odděleny (porézní deska) a spojeny s vnějším elektrickým obvodem. Porézní bariéra je zde nezbytná pro udržení elektrické neutrality. Potenciální rozdíl mezi elektrodami (napětí) pak způsobí, že se elektrony dají do pohybu a vzniká elektrický proud[3].

1.2 Sekundární elektrochemický článek

Chemické reakce probíhající v těchto člancích jsou vratného charakteru, to znamená, že na rozdíl od primárních elektrochemických článků, lze tyto články opakovaně dobíjet. Účinnost návratnosti dějů často převyšuje 99 % [4]. Tím lze sekundární elektrochemický článek považovat za plnohodnotný akumulátor. Takový článek pak můžeme používat delší dobu, je nutno počítat s odstávkami pro dobíjení.

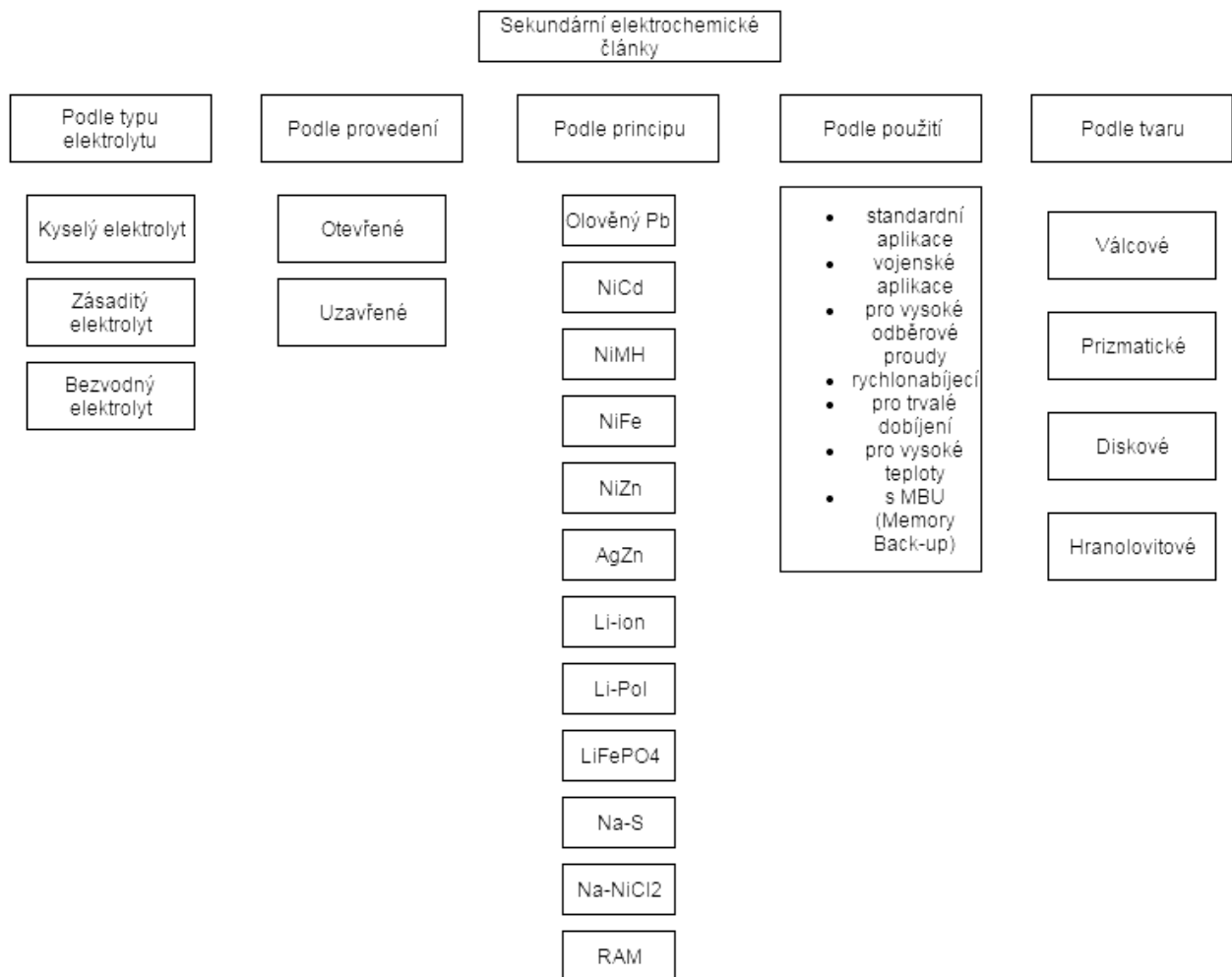
Při nabíjení sekundárního elektrochemického článku dochází k vratným chemickým změnám, které se projevují rozdílným elektrochemickým potenciálem na anodě a katodě. Rozdílem těchto potenciálů je napětí, které dosahuje hodnot okolo 1,2 – 3,7 V. Toto napětí je pro průmyslové využití poměrně malé, proto jednotlivé články sdružujeme sériově.

1.3 Složení elektrochemického článku

Základními složkami jak sekundárního, tak i primárního elektrochemického článku jsou elektrolyt, kladná elektroda, záporná elektroda. Pro správnou funkci elektrochemického článku je důležité, aby se kladná a záporná elektroda vzájemně nedotýkaly a jediným spojením mezi nimi byl elektrolyt. Do článků, které jsou naplněny tekutým elektrolytem je přidáván separátor (porézní deska), který zamezuje přímému kontaktu kladné a záporné elektrody. Separátor nijak neovlivňuje tok iontů v elektrolytu.

1.4 Rozdělení sekundárních elektrochemických článků

Rozdělení sekundárních elektrochemických článků můžeme pozorovat na obr.: 3.



obr.: 3 Rozdělení sekundárních elektrochemických článků

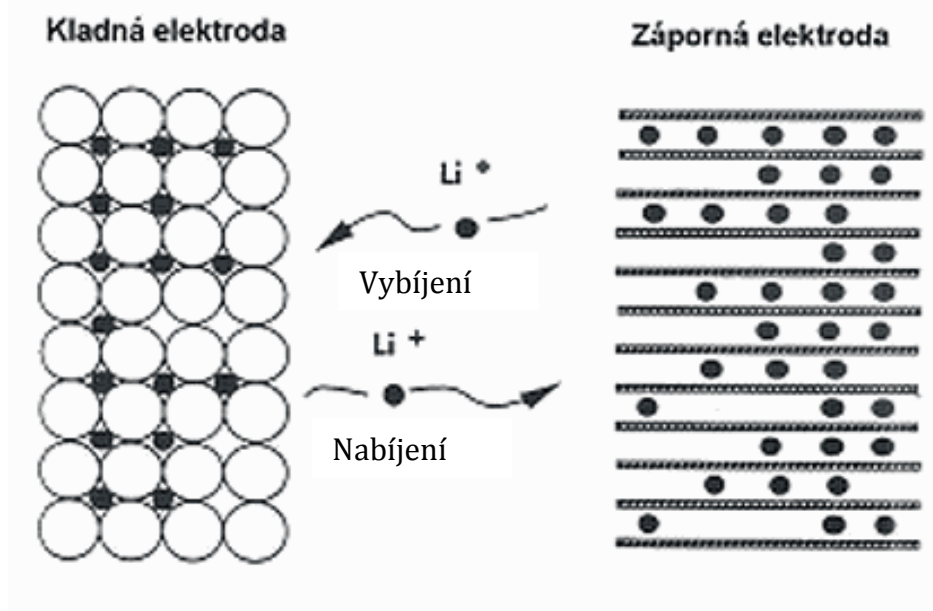
1.4.1 Lithium – iontové akumulátory

První lithium – iontové (Li-ion) články byly vynalezeny v šedesátých letech minulého století. Vyznačovaly se vysokou měrnou energií a kapacitou, nízkým samovybíjením a také možností je dobít. Nešlo však zaručit plnou stabilitu dobíjení, a proto se na trh dostali až v roce 1991, jakou součást mobilního telefonu SONY Handyphone. Společnost SONY jako taková přinesla největší pokrok ve vývoji Li-ion baterií, a to tím, že, představila novou technologii, která využívala jako aktivní materiál pro zápornou elektrodu směsi grafitu (uhlíku) obohaceného lithiem a polyolefinů. Možnost elektrochemického vložení iontů Li^+ do grafitu (interkalace) byl znám již od roku 1975, ale toto bylo první praktické využití.

V roce 1996 by vynalezen nový materiál po kladnou elektrodu, a to lithium –železo fosfát. Tyto baterie se vyznačovaly nízkým odporem a velmi dobrým elektrochemickým výkonem. V dnešní době se tento typ baterií využívá především k napájení přenosných zařízení.

V roce 2005 trh zasáhly rychlonabíjecí baterie, které obsahují nanoelektroodové materiály.

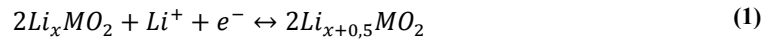
Název Li-ion zavedl výkonný ředitel společnosti SONY, při uvedení prvních telefonů na trh. Už samotný název je vypovídající pro princip fungování článku – lithiové ionty přechází při vybíjení a nabíjení z kladné elektrody na zápornou a naopak – interkalace viz obr.: 4 [5],[6],[7].



obr.: 4 Přechod Li iontů v průběhu nabíjení a vybíjení článku[5]

Při nabíjení přechází kladné ionty z katody na anodu, kde se ukládají do volných míst v její struktuře. Při vybíjení pak dochází s účinností více jak 99 % k opačnému procesu. Probíhající procesy lze vyjádřit pomocí následujících rovnic.

Rovnice popisující děje na katodě[4],[8]



kde M je kov, který tvoří aktivní sloučeninu kladné elektrody (Fe, Co, atp).

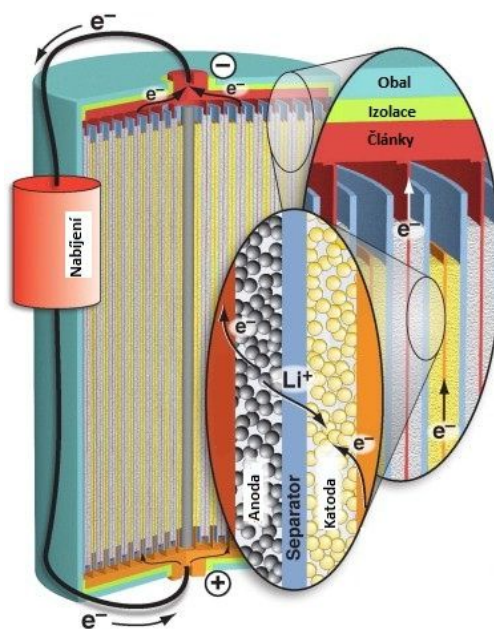
Rovnice popisující děje na anodě



Lithiové články se vyznačují zejména vysokým napětím a energií, nízkou hmotností, dlouhou životností, nízkým samovybíjením, bezpečností a relativní nezávadností vůči životnímu prostředí. Mezi hlavní nevýhody těchto článků pak patří delší nabíjení, nízký maximální vybíjecí proud, velký vnitřní odpor a omezená pracovní teplota od $-20\text{ }^\circ\text{C}$ do $50\text{ }^\circ\text{C}$. Napětí naprázdno se u lithiových článků pohybuje v rozmezí 3,6-3,7 V [8].

2 MATERIÁLY PRO VÝROBU LI-ION AKUMULÁTORŮ

Základní článek lithno-iontového akumulátoru je tvořen z pěti částí - pouzdra, dvou elektrod, kladnou a zápornou, separátorem a iontově vodivým elektrolytem. Elektrody lithno-iontových akumulátorů mají tloušťku okolo 200 μ m. Materiály používané pro výrobu elektrod jsou interkalační sloučeniny – látky, které jsou tvořeny vrstevnatou, nebo tunelovou strukturou a mohou do své atomové mřížky přijímat cizí částici. [9].



obr.: 5 Struktura Li-ion článku[10]

2.1 Materiály pro kladnou elektrodu

Kladná elektroda je obvykle tvořena materiálem s vrstevnatou strukturou. Pro výrobu elektrod nejčastěji bývají používány oxidy kovů jako např. LiCoO_2 (lithium kobalt oxid), případně $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (lithium titanát), LiFePO_4 (lithium železo fosfát) [9],[26].

2.1.1 LiCoO_2 – Lithium kobalt oxid(LCO)

LCO je díky dosažitelnosti vysoké kapacity často používaným materiálem do baterií pro mobilní telefony, notebooky a digitální kamery. Nevýhodou baterií s LCO je relativně krátká životnost, nízká teplotní stabilita, omezené zatížení a v neposlední řadě toxicita kobaltu.

2.1.2 LiFePO_4 – Lithium železo fosfát (LFP)

Výhody baterií s LFP jsou schopnost dodat vyšší proud, dlouhý životní cyklus, poměrně dobrá teplotní stabilita a netoxičnost. Používá se do přenosných jednotek, kde je zapotřebí vysoký proud a zatížení a dobrá odolnost.

2.1.3 LiNiMnCO_2 - Nikl manganu kobaltu oxid lithný (NMC)

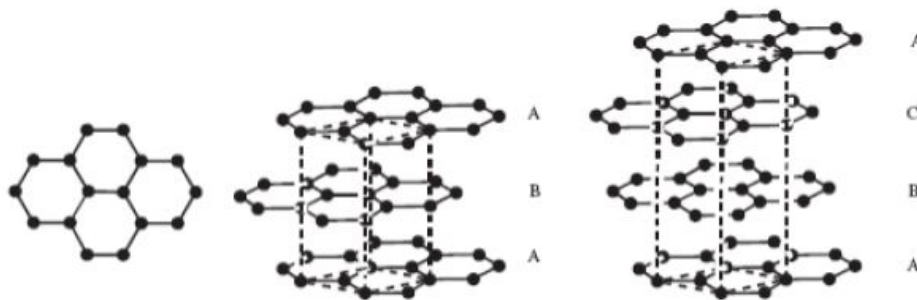
Elektroda na bázi NMC patří mezi nejúspěšnější Li – ion systémy. Svých vlastností dosahuje díky kombinaci kovů nikl – mangan – kobalt. Nikl je známý pro svou vysokou specifickou energii, ale špatnou stabilitu. Mangan dokáže vytvořit spinelovou strukturu, aby se dosáhlo nízkého vnitřního odporu, ale má nízkou specifickou energii. Kombinací kovů zvyšujeme navzájem silné stránky. Baterie s NMC se využívají do elektrických náradí, elektricky poháněných kol v průmyslu a zdravotnických odvětvích.

2.2 Materiály pro zápornou elektrodu

2.2.1 Grafit

Grafit tvoří aktivní elektrodovou hmotu záporné elektrody pro všechny dnes běžně vyráběné lithium-iontové akumulátory. Rozlišujeme dvě základní formy grafitu, a to přírodní a syntetický. Běžný syntetický grafit nemá vlastnosti požadované pro použití v Li-ion akumulátorech a teprve až složitým procesem tepelného zpracování a mletí lze těchto vlastností dosáhnout. Takto připravený syntetický grafit je oproti přírodnímu, který má obdobné vlastnosti, několikanásobně dražší.

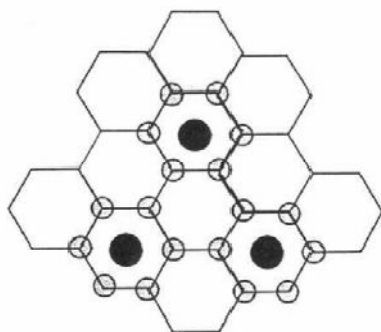
Atomy uhlíku tvořící grafit jsou uloženy v šesterečné krystalové struktuře. Tato struktura je tvořena grafénovými rovinami a tyto roviny jsou tvořeny jednou vrstvou atomu uhlíku. Grafénové vrstvy jsou mezi sebou vázány pomocí slabých Van der Waalsových sil, jednotlivé atomy uhlíku jsou mezi sebou spojeny kovalentní chemickou vazbou. Atomy uhlíku ve struktuře grafitu jsou spojeny kovalentní, nepolární vazbou. Další dělení grafitu je podle strukturálního uspořádání na 2H a 3R grafit. Tyto dva typy se od sebe liší posunutím vrstev. U 2H grafitu se střídají dvojice vzájemně posunutých vrstev ABABAB a u 3R (klencového) se střídají tři vrstvy ABCABC viz obr.: 6.



obr.: 6 Strukturální uspořádání grafitu

Grafit je dobrý tepelný a elektrický vodič. Po ideálním materiálu požadujeme, aby měl vysokou konstantní měrnou kapacitu a malou ireversibilní kapacitu. Teoretická kapacita LiC_6 dosahuje hodnoty 372 mAh/g, která je odvozená ze struktury grafitu. Tuto hodnotu však snižují turbostatické vrstvy, které jsou sice rovnoběžné s grafénovými rovinami, nicméně jsou vůči nim posunuty a náhodně natočeny [27],[28].

Lithný iont se při interkalaci implementuje do středu šestiúhelníkové sady a z toho lze odvodit poměr iontů lithia k atomům uhlíku na 1:6 ve prospěch uhlíku (obr.: 7). Na takto umístěné ionty lithia nepůsobí Van der Waalsovy síly.



obr.: 7 Implemenace iontů lithia

Interkalací označujeme proces, při němž je molekula nebo iont, umístována do mřížky hostitelského materiálu, přičemž struktura hostitelského materiálu zůstává buď nezměněna, nebo jen minimálně od původního materiálu. Výsledný materiál je nazýván interkalační sloučeninou - interkalátem. Probíhající interkalace jsou většinou reverzibilní, a to buď chemicky, nebo termálně.

Pro účely diplomové práce jsme na výrobu elektrod použili grafit C 5995 tuzemské firmy Graphite Týn sídlící v Týně nad Vltavou. Vybrané vlastnosti tohoto grafitu můžeme pozorovat v tab.: 1.

GRAFIT CR 5995

tab.: 1 Vlastnosti CR 5995

Obsah uhlíku	Obsah popela	Vlhkost	Měrný povrch [m ² /g]	Měrný objem pórů [cm ³ /g]	Průměr pórů [nm]
min 99,5 %	< 0,5 %	< 0,4 %	18,987	0,084	1,837

2.2.2 Měkké a tvrdé uhlíkové materiály

Měkký a tvrdý uhlík je tvořen téměř stejně jako grafit - z grafénových rovin, které jsou však oproti grafitu navrstveny náhodně - turbostraticky. Měkký uhlík je možné přeměnit na grafit při teplotách nad 2000 °C, oproti tomu tvrdý uhlík není možné grafitizovat ani při teplotách nad 3000 °C. Měkký uhlík lze připravit pyrolýzou například z ropy nebo uhlí. Tvrdý uhlík se připravuje z rostlinných vláken a pryskyřic.

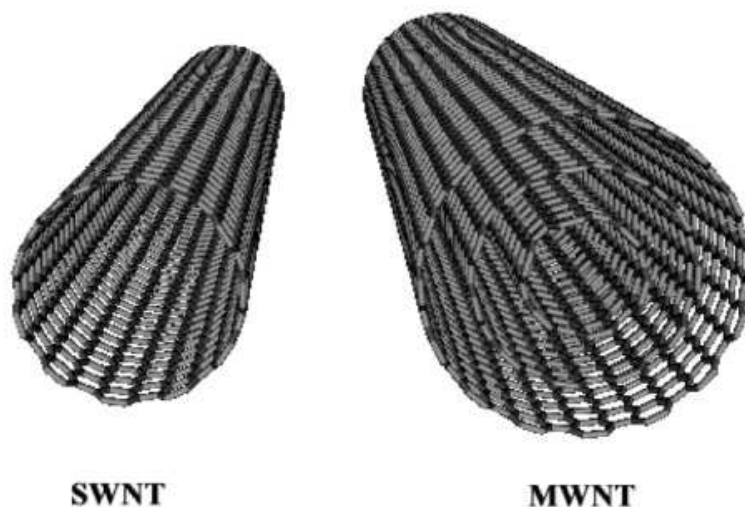


obr.: 8 Měkký a tvrdý uhlík

2.2.3 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky se dostaly do oblasti zájmu v roce 1993. Díky svým vlastnostem - jako je vysoká chemická a tepelná stabilita, vysoká pružnost a pevnost v tahu, schopnost kovové vodivosti spolu s jejich malou velikostí - byly považovány za jedny z klíčových materiálů v molekulární elektrotechnice. Jejich malá velikost a vodivost znamenají, že mohou být také použity jako co nejmenší elektrody.

Na základě konfigurace dělíme uhlíkové nanotrubičky na typ „křeslo“ a „cikcak“, podle počtu vrstev je pak můžeme dělit na jednovrstevné (SWNT) a vícevrstevné (MWNT) viz obr.: 9.

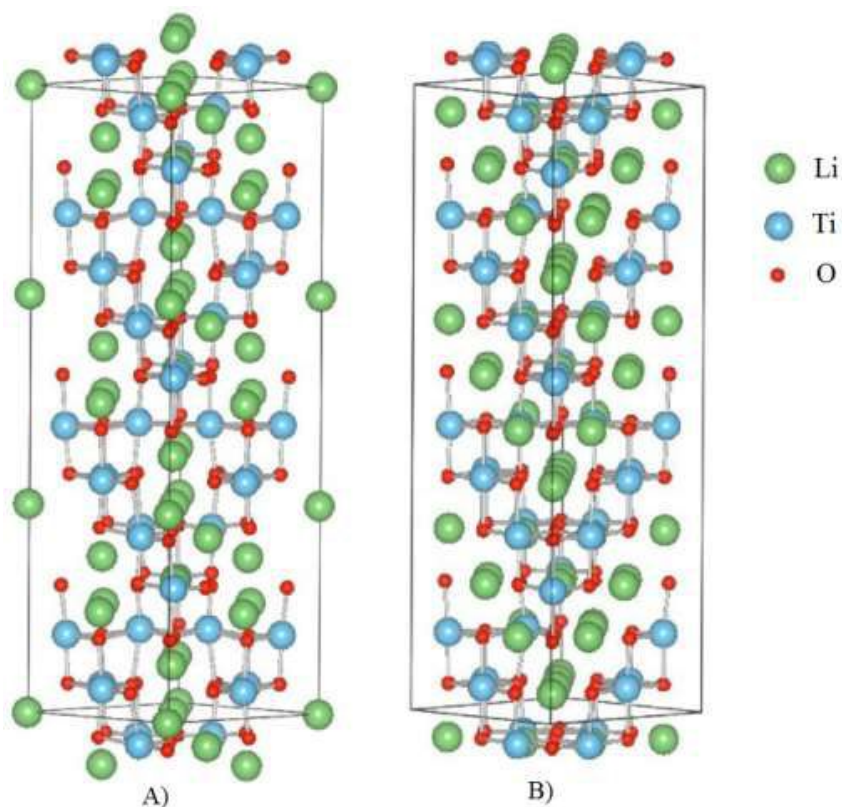


obr.: 9 Uhlíkové nanotrubičky dělení

Průměr nanotrubic se pohybuje v rozmezí 1-10 nm s délkou několik mikrometrů. Nevýhodou nanotrubic je jejich velký povrch - 100-2000 m²/g, který způsobuje vysokou ireversibilní kapacitu, způsobenou vytvořením polymerní vrstvy na povrchu [28],[29].

2.2.4 Li₄Ti₅O₁₂ – Lithium titanát (LTO)

LTO jakožto anodový materiál je znám od roku 1980. Lithium titanát se jako záporný elektrodový materiál používá v omezené míře, především díky své ceně. Udává se, že LTO má asi o polovinu vyšší náklady na jednotku kapacity než grafit. LTO má strukturu typu spinel a krystalizuje v kubické soustavě, což udává jeho silnou anizotropii. Na krystalech LTO materiálu jsou plochy tvořeny pravidelnými osmistěny v případě nabitě hmoty – Li₇Ti₅O₁₂ a čtyřstěny v případě vybitého materiálu – Li₄Ti₅O₁₂ viz obr.: 10.



obr.: 10 A) nenabitý LTO materiál Li₄Ti₅O₁₂, B) nabitý LTO materiál Li₇Ti₅O₁₂.

Ve srovnání s grafitem má LTO materiál mnoho zásadních výhod především ve stabilitě. Další výhodou baterií s LTO anodou je možnost rychlého nabití a velkého proudu, netoxičnost a výborné vlastnosti při použití v nízkých teplotách (-30 °C). Za nevýhodu můžeme považovat vyšší cenu výsledných baterií. Při nabíjení a vybíjení dochází velmi k malým objemovým změnám, přibližně 2 % oproti až 20 % změně objemu v případě grafitu. LTO materiál je schopný dodat podstatně větší proudy, aniž by docházelo k nežádoucímu ohřevu materiálu a jeho následném rozkladu, také je schopný udržet stabilní kapacitu i při vysokých zatěžovacích proudech a disponuje vysokou bezpečností. LTO dosahuje teoretické

kapacity 175 mAh/g, což je oproti grafitu hodnota téměř poloviční. LTO anoda je kombinována s katodou slouženou z LMO nebo NMC. Nejčastější použití baterií je pak jako baterie do záložních zdrojů a pouličního osvětlení na sluneční energii [26], [27], [30].

2.3 Separátor

Separátory sehrávají v akumulátorech kritickou úlohu – oddělují kladnou a zápornou elektrodu a brání tak zkratu uvnitř baterie. Důležitými vlastnostmi separátoru jsou

- dobrá elektrická izolace s minimálním iontovým odporem
- tepelná stabilita
- dostatečná homogenita umožňující snadnou manipulaci
- mechanická a rozměrová stálost
- chemická odolnost vůči degradaci elektrolytu, nečistot a elektrod
- zabránění migraci částic, koloidních nebo rozpustných forem mezi dvěma elektrodami
- snadno smáčitelný povrch elektrolytem
- jednotná tloušťka, malá tloušťka
- bezpečnost

Pro Li-ion baterie se nejčastěji používají mikropórézní plastové fólie (nylon, polypropylen, polyetylen), nebo materiály ze skelného mikrovlákna. Neustále se zvyšující nároky na elektroniku, zvyšují nároky i na Li-ion baterie, potažmo jejich separátory. Nově vyvíjené jsou materiály na bázi sendvičových struktur, slibující výbornou tepelnou stabilitu a samozhášející schopnost, čímž přispějí ke zvýšení bezpečnosti baterií [31],[32].

2.4 Elektrolyty pro Li-ion akumulátory

Elektrolytem se nazývá soustava minimálně dvou látek, z nichž je jedna druhou významně převyšuje. Tato složka bývá obvykle nazývána rozpouštědlem. V rozpouštědle jsou rozloženy elektroneutrální molekuly na kladně (kationty) a záporně (anionty) nabitě ionty. Jev, kdy dochází k rozkladu látek v elektrolytu, se nazývá disociace. Podle stupně disociace je možno elektrolyty dělit na slabé a silné. Vedení proudu je zde zprostředkováno pomocí iontů – označujeme je tedy za vodiče druhé třídy (na rozdíl od kovů, kde vedení proudu zprostředkovávají elektrony). Ionty mají oproti elektronům nižší pohyblivost, a proto je také vodivost vodiče druhé třídy nižší [11].

Podle skupenství můžeme rozdělit elektrolyty používané v Li-ion člancích na pevné, kapalné a gelové. Pro praktické použití se jeví nejvhodnější gelový elektrolyt. Má vysokou vodivost, menší riziko vylití při poškození nebo převrnutí akumulátoru, tím i lepší manipulovatelnost a zpravidla absenci těkavých rozpouštědel. Pro laboratorní zkoušky je však vhodnější použití kapalných elektrolytů. Důvodem je jednoduchost jejich přípravy, vysoká iontová vodivost a lepší kontakt s povrchem elektrod.

Kapalné elektrolyty pro Li-akumulátory jsou tvořeny obvykle směsí rozpouštědel, ve kterých je disociovaná lithná sůl. Typicky používanými rozpouštědly jsou propylenkarbonát, etylenkarbonát, dimetylkarbonát, sulfolan, dimetylsulfoxid atd. V případě lithných solí mezi nejpoužívanější patří chloristan lithný (LiClO_4), lithium hexafluorofosfát (LiPF_6), lithium tetrafluorborát (LiBF_4).

2.4.1 Rozpouštědla pro Li-ion akumulátory

Rozpouštědla jsou látky, které mají schopnost rovnoměrně rozptýlit částice jiné látky. Výsledná směs potom bývá nazývána roztokem. Hlavním požadavkem je, aby rozpouštědlo s rozpouštěným materiálem nijak nereagovalo. Dalším požadavkem potom bývá možnost rozpouštědlo z roztoku odstranit tak aby nedošlo ke změně původních látek.

Rozpouštědla můžeme dělit podle polárnosti na **polární** a **nepolární**. U polárních rozpouštědel (např. voda, ethanol) není sloučenina symetrická a výsledný dipólový moment molekuly není nulový, dobře rozpouští např. soli, nebo jiné polární látky. U nepolárních (např. benzen, hexen, dichlormethan) je sloučenina symetrická, tedy výsledný dipólový moment molekuly je nulový, dobře rozpouští nepolární látky.

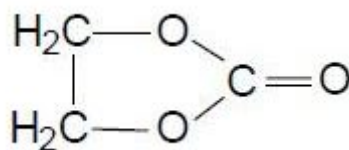
Polárních rozpouštědla pak dále dělíme na **protické**, ty v sobě mají odštěpitelný proton (hydroxylovou nebo aminoskupinu), nebo v nich probíhají protolytické reakce a **aprotické**, které na rozdíl od protických ze své molekuly neodštěpují proton.[11],[12].

Kovové lithium bouřlivě reaguje s vodou, a to i ve stopových množstvích. Tyto vlastnosti kovového lithia proto vylučují použití rozpouštědel, ve kterých jsou obsaženy skupiny –OH. Nejlepšími rozpouštědly jsou aprotická rozpouštědla s absencí –OH a NH- skupin.

Pro naše účely jsme použili směs rozpouštědel ethylenkarbonát - dimethylkarbonát v poměru 1:1 hmotnostně.

ETHYLENKARBONÁT – EC

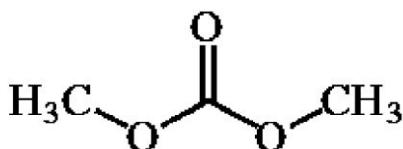
V Li-ion bateriích ho využíváme především díky jeho vysoké permitivitě. Při pokojové teplotě se jedná o transparentní bezbarvou krystalickou látku bez zápachu s nízkým bodem tání a nízkou toxicitou [13]. Molekulu ethylenkarbonátu můžeme pozorovat na obr.: 11.



obr.: 11 Molekula EC

DIMETHYLCARBONÁT – DMC

Při pokojové teplotě se jedná o bezbarvou, čirou kapalinu, která je netoxická a biologicky rozložitelná, zároveň také zabraňuje tvorbě nežádoucích anorganických solí jako vedlejších produktů. Vypařuje se už při pokojových teplotách, čímž se řadí mezi těkavé sloučeniny[14]. Molekulu dimethylkarbonátu můžeme pozorovat na obr.: 12. Vlastnosti těchto dvou látek jsou uvedeny v tab.: 2.



obr.: 12 Molekula DMC

tab.: 2 Porovnání vlastností rozpouštědel EC a DMC[13][14]

	relativní permitivita	teplota tuhnutí	teplota vzplanutí	teplota varu	teplota samovznícení
EC	89,78	36°C	143°C	248°C	465°C
DMC	3,17	0,5 - 4,7°C	16,7°C	90°C	458°C

2.5 Lithné soli pro Li-ion akumulátory

Mezi nejpoužívanější lithné soli patří LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , všechny tyto soli však obsahují halogen, tudíž je považujeme za nebezpečné pro životní prostředí. Z toho důvodu se vědecký výzkum soustřeďuje na hledání nových lithných solí, které by měly vlastnosti srovnatelné s výše uvedenými, ale byly by méně toxické [15].

2.5.1 LiClO_4

Chloristan lithný je bílá nebo bezbarvá krystalická sůl. Jedná se o oblíbenou sůl díky snadnému rozpouštění v mnoha rozpouštědlech, vysoké vodivosti, pro vysokou anodickou stabilitu a nízkou cenu. Nevýhodou této soli je vysoký oxidační stav chloru, což z něj činí silný oxidant, který při určitých podmínkách bouřlivě reaguje s většinou organických látek. Vlastnosti LiClO_4 jsou uvedeny v tab.: 3.

tab.: 3 Vlastnosti LiClO_4

	Hustota ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Bod tání ($^{\circ}\text{C}$)	Molární hmotnost ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
LiClO_4	2,42	236	106,392

2.5.2 LiPF_6

Hexafluorofosfát lithný je nejvíce používanou solí při přípravě elektrolytů. Je citlivý na okolní vlhkost, rozpouštědla a na vysoké teploty. Tato nevýhoda spočívá v problému při její přípravě a čištění. Vlastnosti LiPF_6 jsou uvedeny v tab.: 4.

tab.: 4 Vlastnosti LiPF_6

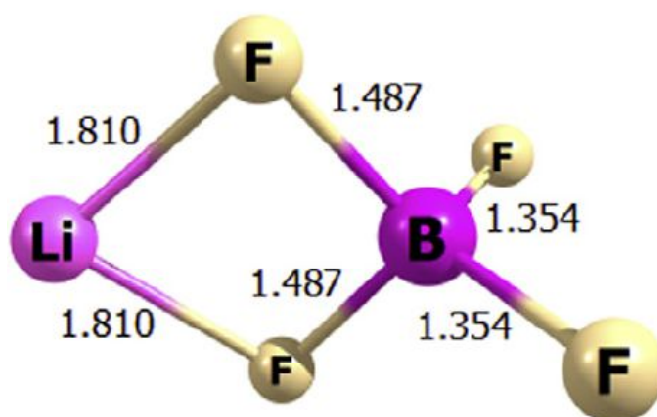
	Hustota ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Bod tání ($^{\circ}\text{C}$)	Molární hmotnost ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
LiPF_6	1,5	200 $^{\circ}\text{C}$	151,905

2.5.3 LiBF₄

Celým svým názvem tetrafluorboritan lithný. Jedná se o toxickou a zdraví nebezpečnou látku. Tato sůl obsahuje stejný aniont (BF₄) jako použitá iontová kapalina. Vlastnosti této látky jsou uvedeny v tab.: 5, molekulu této lithné soli můžeme pozorovat na obr.: 13 [22].

tab.: 5 Vlastnosti LiBF₄

	Hustota ρ (g·cm ⁻³)	Rozpustnost ve vodě (°C)	Bod tání (°C)	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)
LiBF ₄	0,852	20	324	93,74



obr.: 13 Molekula lithné soli LiBF₄ [15]

2.6 Iontové kapaliny pro Li-ion akumulátory

Historie iontových kapalin sahá do poloviny 19. století. Svůj růst však zaznamenávají až v 70. letech 20. století. Do zájmu vědecké obce se dostávají především díky svým vlastnostem, mezi které patří zanedbatelný tlak par, velký kapalný rozsah, vysoká tepelná stálost, vysoká iontová vodivost, chemická stabilita a velké elektrochemické okno. Jako další vlastnosti můžeme zmínit nehořlavost, recyklovatelnost a dobrou rozpustnost látek[16],[17].

Iontové kapaliny (dále IL – Ionic liquids) jsou tvořeny solí, která má velmi nízký bod tavení – pod 100 °C. Kationty IL jsou velké a asymetrické, anionty jsou malé, to zabraňuje jejich krystalizaci a tuhnutí. Neustále zde dochází k pohybu částic, a proto zůstávají IL v kapalném stavu. Kationty a anionty mají v těchto kapalinách velmi silnou vazbu. Díky silám, které zde působí, se IL vypařují při teplotách okolo 400 °C.

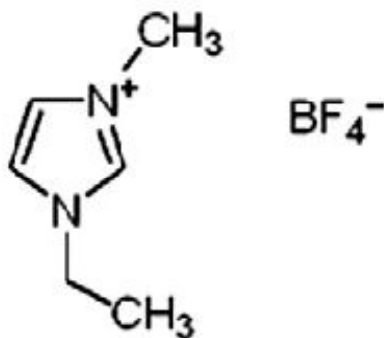
Co do mnoha vlastností jsou IL adaptabilní. Lze si je přizpůsobovat podle potřeby, například změnou viskozity, hustoty, a vlastností být hydrofilní, či hydrofobní. Vždy platí pravidlo, že všechny soli obsažené v IL obsahují kationty a anionty se stejnou hustotou náboje, je proto nutné připojit ke kationtu vhodný aniont.

Iontové kapaliny mají široké spektrum využití. Používají se jednak ve výzkumu, ale prakticky například v ekologii, při recyklaci plastů, syntetických výrobků nebo kovů. Dále jako transportní médium při manipulaci s reaktivními plyny, nebo v energetice, jako součást paměťového média v solárních systémech [18],[19],[20].

Pro účely diplomové práce byla použita iontová kapalina EMIM BF₄.

2.6.1 EMIM BF₄

Tato iontová kapalina patří k nejpoužívanějším kapalinám vůbec. Celým svým názvem 1-ethyl-3-metylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF₄]). Obsahuje kationt, který je organický – s delokalizovaným nábojem a fluorový aniont, který může být jak organický, tak anorganický. Od toho se následně odvíjí její fyzikálněchemické vlastnosti. Molekulu této IL můžeme pozorovat na obr.: 14.



obr.: 14 Molekula EMIM BF₄

Tato IL má vyšší dynamickou i kinetickou viskozitu, což může mít negativní dopad na doprovodné procesy. Podle studií se viskozita této IL se zvyšující se teplotou exponenciálně snižuje, nicméně chloridy obsažené v této látce mají tendenci i při nepatrném množství viskozitu zvyšovat. Povrchové napětí je o něco vyšší, než u běžně používaných rozpouštědel a klesá s rostoucím počtem atomů uhlíku. Index lomu pak klesá s rostoucí teplotou a za vysokou hodnotu je považována hodnota vyšší jako 1,4. Tento parametr však významně ovlivňují nečistoty, které se mohou v kapalině nacházet [20],[21].

V tab.: 6 je uveden přehled experimentálně zjištěných hodnot za standardních pokojových podmínek.

tab.: 6 Experimentálně zjištěné hodnoty pro EMIM BF₄ [21]

EMIM BF ₄	Hustota ρ (g·cm ⁻³)	Index lomu n_D (-)	Dynamická viskozita (mPa·s)	Povrchové napětí (mN·m ⁻¹)
	1,2931	1,4052	32,35	48,13

3 POPIS POUŽITÝCH METOD PRO MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

3.1 Měření potenciálového okna

Měření potenciálového okna bylo měřeno pomocí voltametrie.

Voltametrie je elektroanalytickou metodou, při níž se sleduje závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na napětí, které je na tuto elektrodu přiloženo z vnějšího zdroje. Záznam této závislosti nazýváme polarizační křivka. Analytickým signálem je pak velikost proudu procházejícího elektrodou při vhodném napětí v přítomnosti roztoku[23],[24].

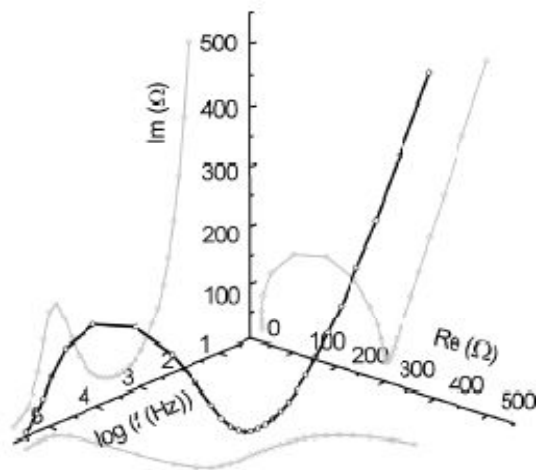
Voltametrické techniky jsou vhodné jednak k analýze kovových iontů, ale můžeme s nimi studovat také široké spektrum organických látek a biologických makromolekul.

V praxi rozeznáváme dva druhy voltametrie – lineární LSV (z angl. Linear Sweep Voltametry) a cyklickou CV. U Cyklické voltametrie je napětí přiložené na elektrody postupně zvyšováno, až dosáhne zlomové hodnoty, to nazýváme dopředný scan a následně je napětí postupně snižováno – zpětný scan, zpravidla konečné napětí odpovídá výchozí hodnotě. Dopředný a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Pokud je technika omezena pouze na polovinu cyklu hovoříme o LSV. Rychlost, s jakou je potenciál měněn nám pak určuje časové okno prováděného experimentu.

3.2 Měření vodivosti

Toto měření je prováděno pomocí metody zvané elektrochemická impedanční spektroskopie dále jen EIS.

Princip metody spočívá v pozorování střídavé složky proudové odezvy na elektrodu přiloženého konstantního napětí superponovaného střídavým napětím o dané amplitudě. Frekvence střídavého napětí se při měření mění s časem. Obvykle se měří od vyšších frekvencí k nižším, protože některé systémy jsou omezeně stabilní (vyšší frekvence se měří podstatně rychleji). Používané frekvence se pohybují od 1 MHz do 0,1 mHz. Elektrochemický systém, na kterém je přiloženo harmonické napětí, má reálnou a imaginární složku impedance. Díky této impedanci je možné vytvořit náhradní elektrické zapojení daného elektrochemického systému a jeho složky charakterizovat. Získaná závislost je závislost záporné imaginární složky impedance na reálné.[25]



obr.: 15 Závislost imaginární složky impedance na reálné a frekvenci ve 3D

3.3 Vizuální zhodnocení a prvková analýza

Zhodnocení degradace elektrod se neobejde bez zobrazovacích technik. Elektrodové materiály jsme pozorovali pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA 3 TESCAN, který umožňuje i EDX (EDS) analýzu.

3.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

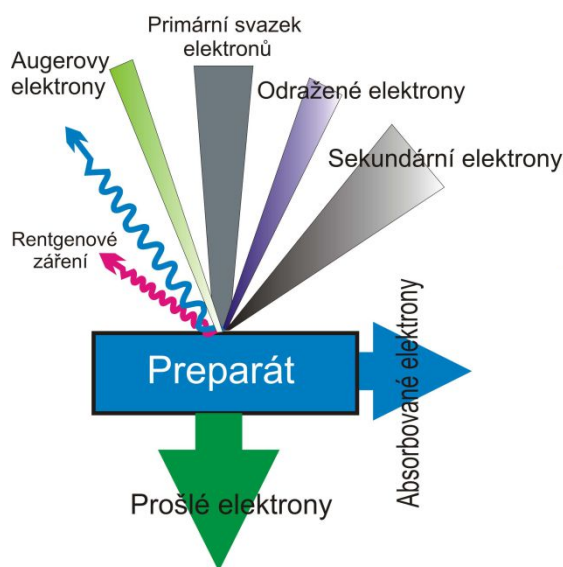
Dále jen SEM (z angl. Scanning Electron Microscope), je univerzální zobrazovací technika k analýze mikrostruktur pozorovaných materiálů.

Klasické optické mikroskopy využívají k zobrazení elektromagnetické vlnění ve viditelné oblasti a jí blízkém rozmezí. Elektronové mikroskopy pak využívají k zobrazení svazku urychlených elektronů. První transmisní elektronový mikroskop představil tým vědců

na Vysoké škole technické v Berlíně v roce 1932. První komerční rastrovací elektronový mikroskop (SEM) představila firma Cambridge Scientific Instruments v roce 1965. Teoreticky i prakticky byl však princip představen již v roce 1938 německým fyzikem Maxem Von Ardennem [33].

Princip SEM mikroskopu je nastíněn již v jeho názvu. Elektronový svazek se pohybuje po vzorku řádek po řádku v jakémsi neviditelném rastru - primární elektrony interagují s povrchem vzorku a přináší tak informace o fyzikálních a chemických vlastnostech zkoumaného objektu - výsledný obraz se tak vytváří postupným skenováním vzorku. Energie primárních elektronů, která je daná použitým urychlovacím napětím, ovlivňuje tvar oblasti pod povrchem preparátu, ve které se uvolňují jednotlivé signály. Tato oblast se s klesající hodnotou urychlovacího napětí stává menší co do hloubky a větší co do šířky. Se zvětšující se šířkou této oblasti, pak klesá rozlišovací schopnosti mikroskopu. Dalším parametrem, který ovlivňuje hloubku průniku primárních elektronů do objemu vzorku, je složení vzorku. Je-li vzorek tvořený těžšími prvky (např. kovy), bude hloubka průniku primárních elektronů menší. Je to dáno tím, že vzorek pak produkuje více odražených elektronů, než preparát tvořený lehkými prvky.

Díky pružným i nepružným srážkám primárních elektronů s atomy vzorku, dochází po jeho dopadu k tomu, že pod povrchem preparátů se začnou primární elektrony pohybovat náhodným a velmi chaotickým způsobem. Na své chaotické dráze pak generují další signály, viz obr.: 16 Interakce primárního svazku elektronů se vzorkem obr.: 16. Každý druh signálu má pak své využití při studiu a měření specifických vlastností vzorku.



obr.: 16 Interakce primárního svazku elektronů se vzorkem

Pro zobrazení povrchu zkoumaného vzorku – jeho topologii – využíváme sekundární, nebo odražené elektrony. Sekundární elektrony vstupují do hloubky řádově desítek nm, a tím kopírují povrch vzorku. Odražené elektrony vstupují do větší hloubky a citlivě reagují na změnu složení – změnu protonového čísla v daném místě.

Dalším signálem, který nám dokáže SEM poskytnout je rentgenové záření. Pro získání charakteristického spektra a následné vyhodnocení charakteristického rtg záření, je důležitá rychlá a přesná detekce rtg záření vystupujícího ze vzorku. Elektronový mikroskop VEGA 3 TESCAN je vybaven analyzátozem, který provádí rozklad rtg záření podle energie (Energy Dispersive Spectrometer - EDS). Charakteristické RTG záření má čárový průběh a energie jednotlivých čar ve spektru odpovídá jednotlivým prvkům analyzovaného vzorku.



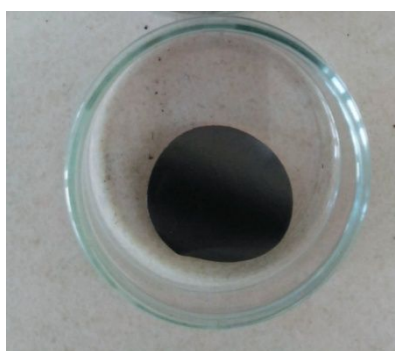
obr.: 17 Pracovní stanice VEGA 3 TESCAN

4 PRAKTICKÁ ČÁST

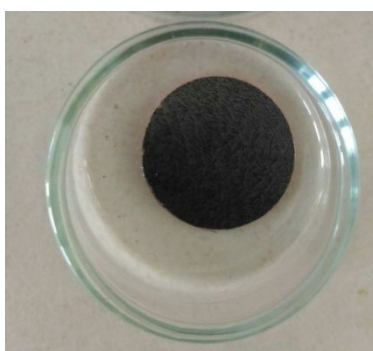
V praktické části jsme zkoumali vliv působení iontové kapaliny EMIM BF₄ a elektrolytu na záporné elektrodové materiály.

Celkem jsme připravili 3 vzorky elektrodových materiálů, a to

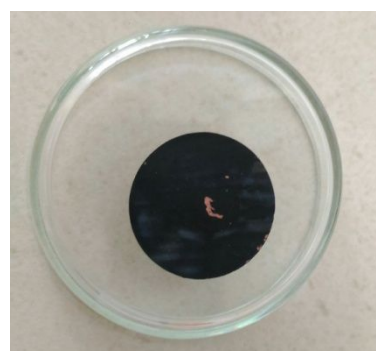
- 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF (obr.: 23, obr.: 18, obr.: 24, tab.: 7)
- 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84 (obr.: 22, obr.: 19, obr.: 25, tab.: 8)
- 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF (obr.: 18, obr.: 20, obr.: 26, tab.: 9)



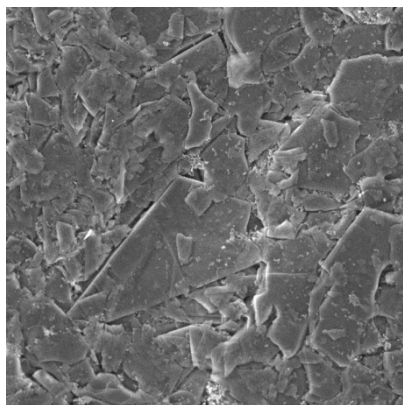
obr.: 23 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF



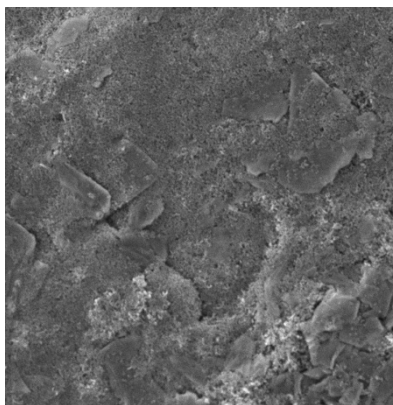
obr.: 22 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84



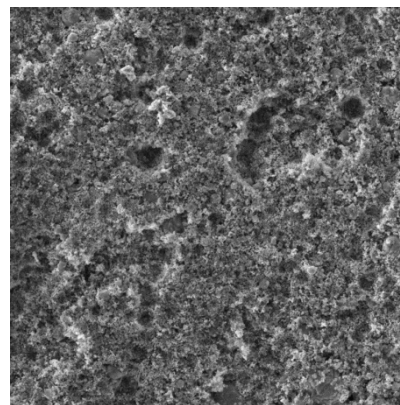
obr.: 21 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF



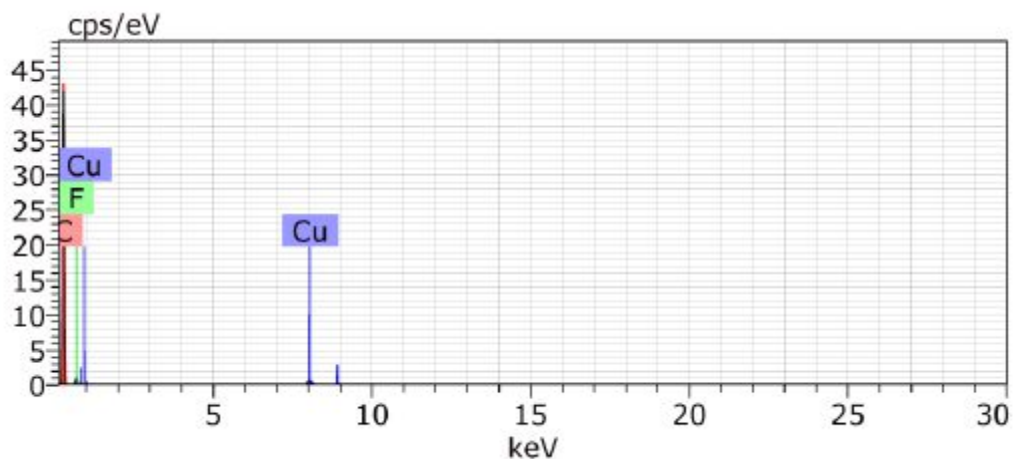
obr.: 20 Zvětšení 10000x 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF



obr.: 19 Zvětšení 10000x 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84



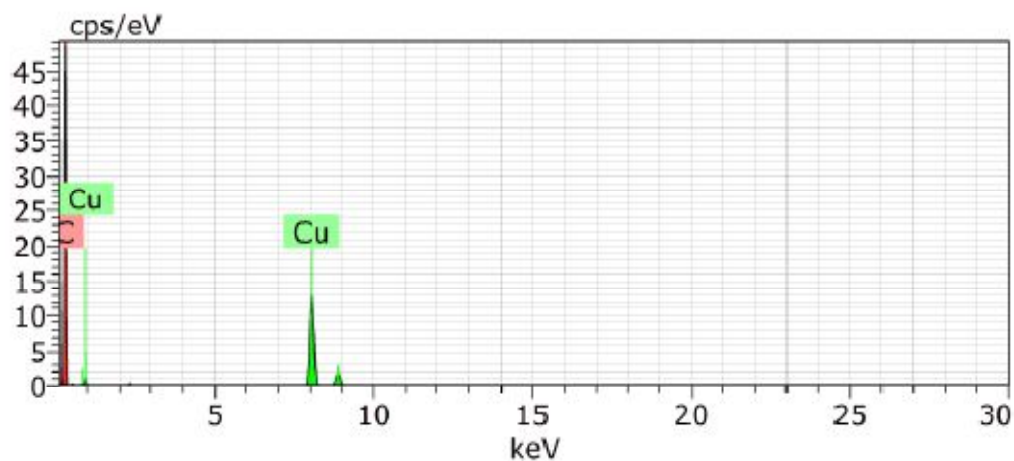
obr.: 18 Zvětšení 10000x 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF



obr.: 24 Spektrální analýza vzorku se složením 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF

tab.: 7 Zastoupení prvků ve vzorku o složení 80 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 10 % PVDF

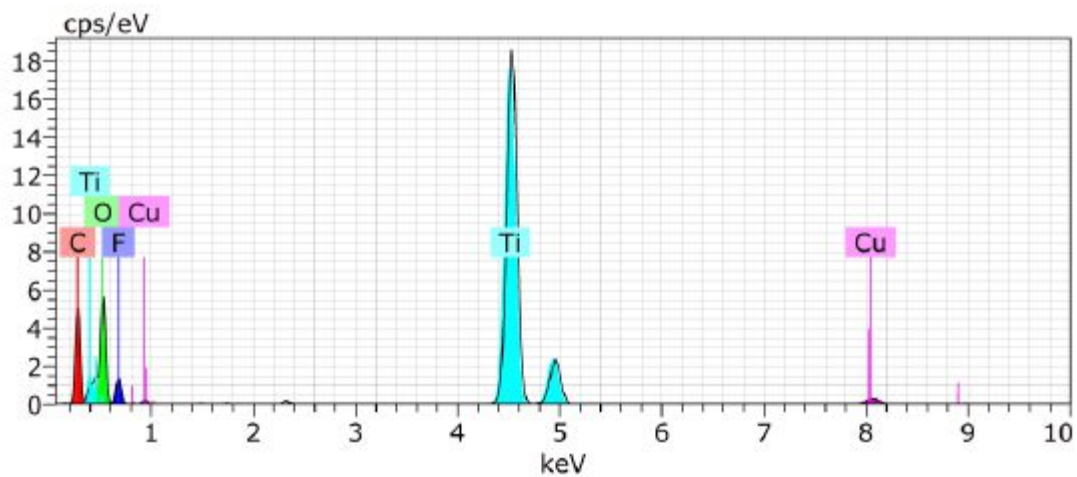
Prvek	Hmotnostní zastoupení (%)	Atomární zastoupení (%)
Uhlík	92,54	95,98
Fluor	5,56	3,65
Měď	1,90	0,37



obr.: 25 Spektrální analýza vzorku se složením 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84

tab.: 8 Zastoupení prvků ve vzorku o složení 87 % grafit C 5995 + 10 % Super P + 3 % P84

Prvek	Hmotnostní zastoupení (%)	Atomární zastoupení (%)
Uhlík	83,30	96,35
Měď	16,70	3,65



obr.: 26 Spektrální analýza vzorku se složením 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF

tab.: 9 Zastoupení prvků ve vzorku o složení 80 % LTO + 10 % Super P + 10 % PVDF

Prvek	Hmotnostní zastoupení (%)	Atomární zastoupení (%)
Uhlík	17,67	29,81
Kyslík	35,69	45,20
Fluor	8,48	9,04
Titan	36,27	15,34
Měď	1,89	0,60

Iontová kapalina

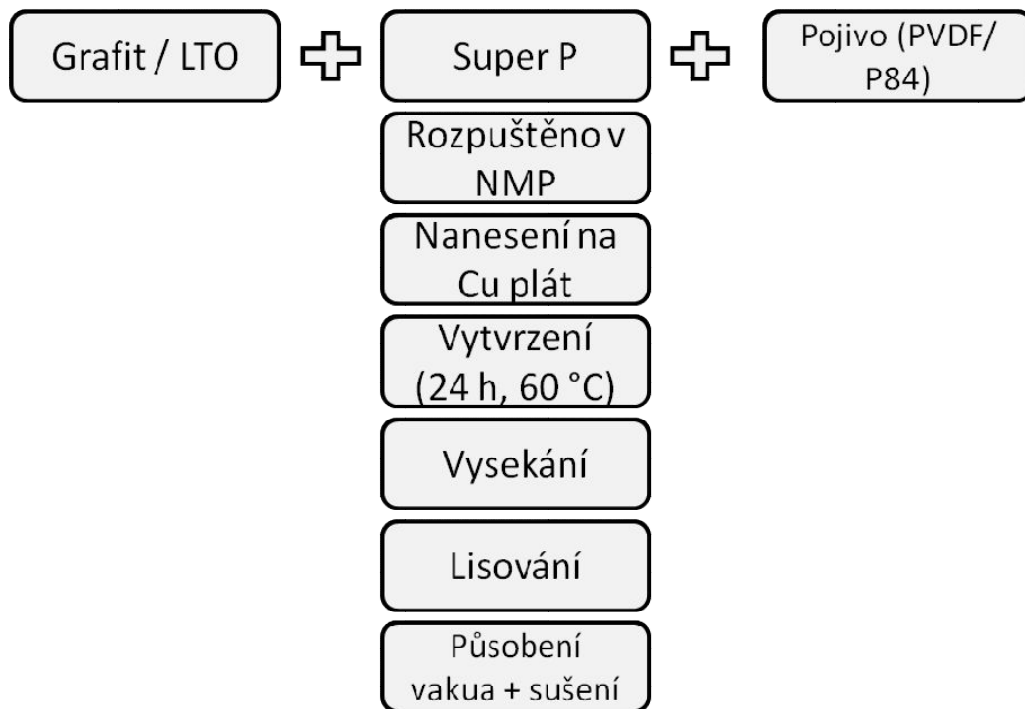
- 10 ml 0,4M IL EMIM BF₄ + 0,374 g soli LiBF₄

Elektrolyt

- 10ml rozpouštědla EC/DMC v poměru 1:1 hmotnostně + 0,374 g soli LiBF₄

4.1 Postup výroby elektrod

Námi připravené záporné elektrodové materiály jsou na bázi grafitu a LTO. První složkou elektrodového materiálu je materiál Super P, což je označení pro směs amorfního uhlíku. Super P obsahuje malé množství popela, vlhkosti, síry a těkavých látek. Při přípravě elektrody slouží tento materiál jako vodivá složka, která obaluje zrna aktivního materiálu a zapříčiní tak lepší elektrické propojení. V prvním případě bylo jako pojivo použito PVDF – polyvinyliden fluorid, který má výborné mechanické a elektrické vlastnosti a dobrou chemickou odolnost, pro další vzorek pak pojivo polyimid P84. Směs těchto dvou látek byla následně rozpuštěna v rozpouštědle N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Následuje nanesení materiálu koutovací tyčí na měděný plát, vytvrzení materiálu po dobu 24 hodin při teplotě 60 °C. Vysekání elektrody, vylisování, působení vakua a podtlaku a posledním krokem je finální sušení viz schéma výroby elektrodového materiálu obr.: 27. Tímto procesem jsme získali připravenou elektrodu pro další použití.



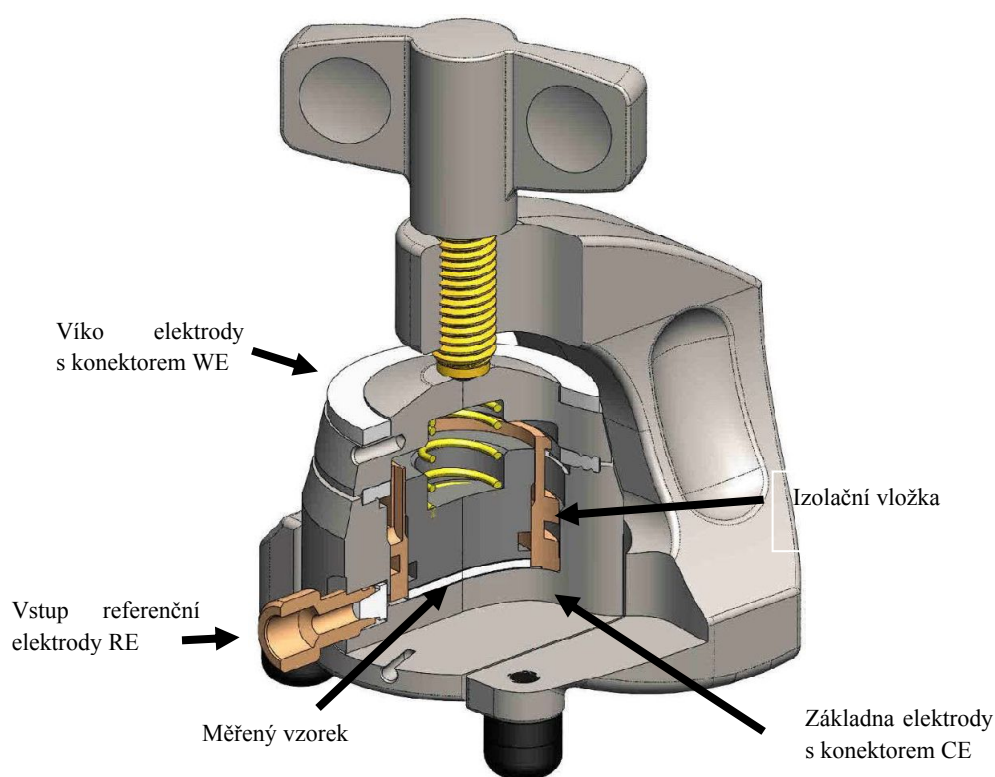
obr.: 27 Postup výroby elektrod

4.2 Měření potenciálového okna

Všechna měření se prováděla v elektrochemické cele se třemi elektrodami RE, WE, CE viz obr.: 28. Měření probíhalo dvouelektrodově, a to na elektrodách WE a CE.

Pro měření byla použita iontová kapalina [EMIM][BF₄] a elektrolyt tvořený směsí rozpouštědel EC-DMC s lithnou solí LiBF₄.

Měření bylo prováděno pomocí lineární voltametrie. Měřenou veličinou je zde proudová hustota ($A \cdot cm^{-2}$). Mezní napětí je odečítáno, jakmile dojde k překročení hodnoty $5 \mu A \cdot cm^{-2}$. Prvním krokem bylo změření potenciálového okna čistých roztoků, následuje vložení elektrod do roztoku a měření vlivu stárnutí elektrod.



obr.: 28 Elektrochemická měřicí cela LV [34]

4.2.1 Výsledky měření - potenciálové okno

tab.: 10 Vliv stárnutí na potenciálové okno IL EMIM BF₄ + LiBF₄, vložená C elektroda s pojivem PVDF

Den	Potenciálové okno _{IL} (V)
0	1,99
87	3,41
159	2,19
177	3,02
183	3,32
191	3,68
198	3,13

tab.: 11 Vliv stárnutí na potenciálové okno elektrolytu EC/DMC + LiBF₄, vložená C elektroda s pojivem PVDF

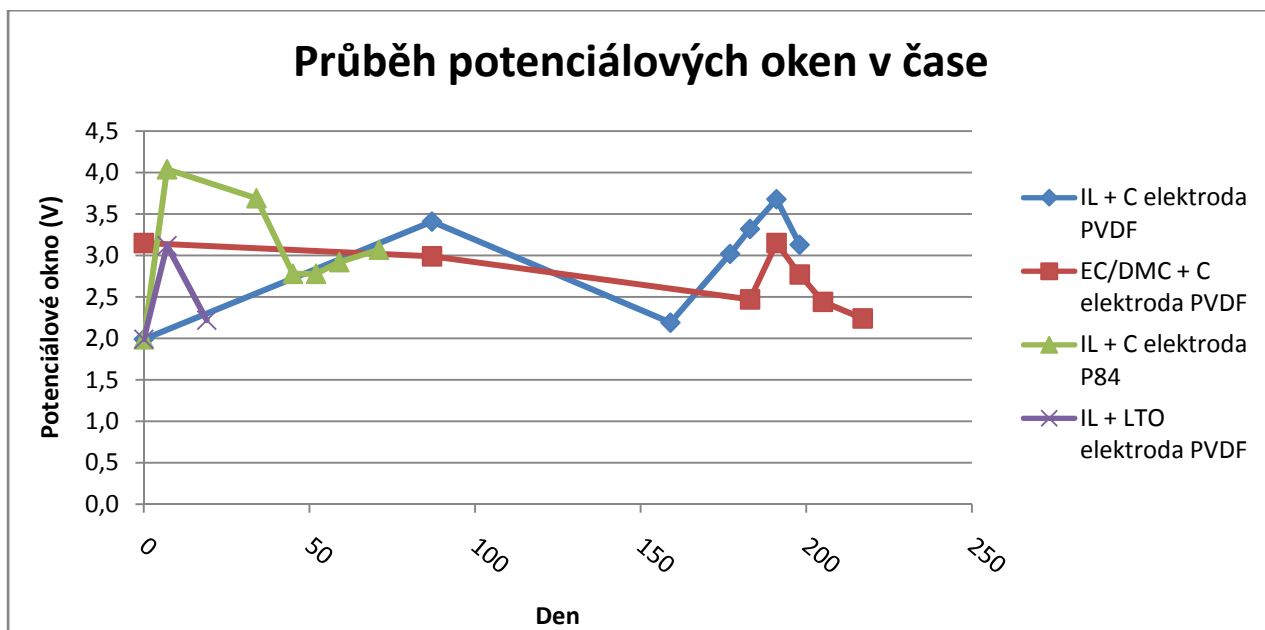
Den	Potenciálové okno _{ELEKTROLYT} (V)
0	3,15
87	2,99
183	2,47
191	3,15
198	2,77
205	2,44
217	2,24

tab.: 12 Vliv stárnutí na potenciálové okno IL EMIM BF₄ + LiBF₄, vložená C elektroda s pojivem P84

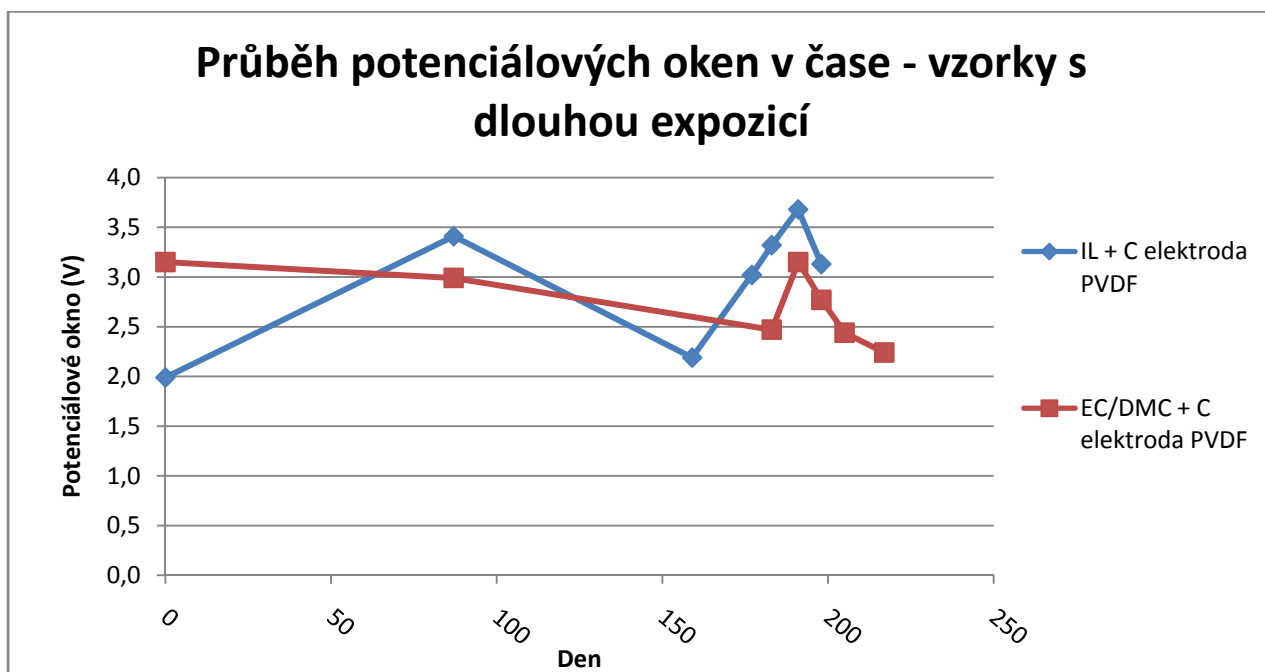
Den	Potenciálové okno _{IL} (V)
0	1,99
7	4,04
34	3,69
45	2,78
52	2,78
59	2,92
71	3,07

tab.: 13 Vliv stárnutí na potenciálové okno IL EMIM BF₄ + LiBF₄, vložená LTO elektroda s pojivem PVDF

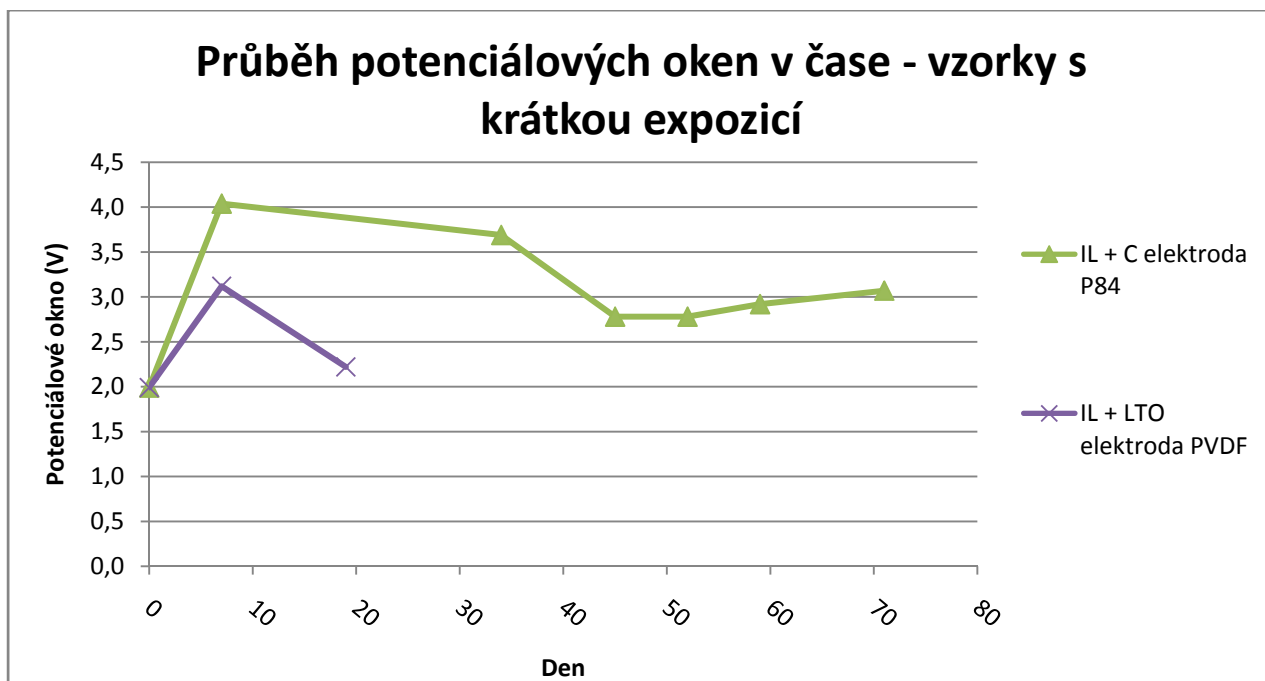
Den	Potenciálové okno IL (V)
0	1,99
7	3,12
19	2,22



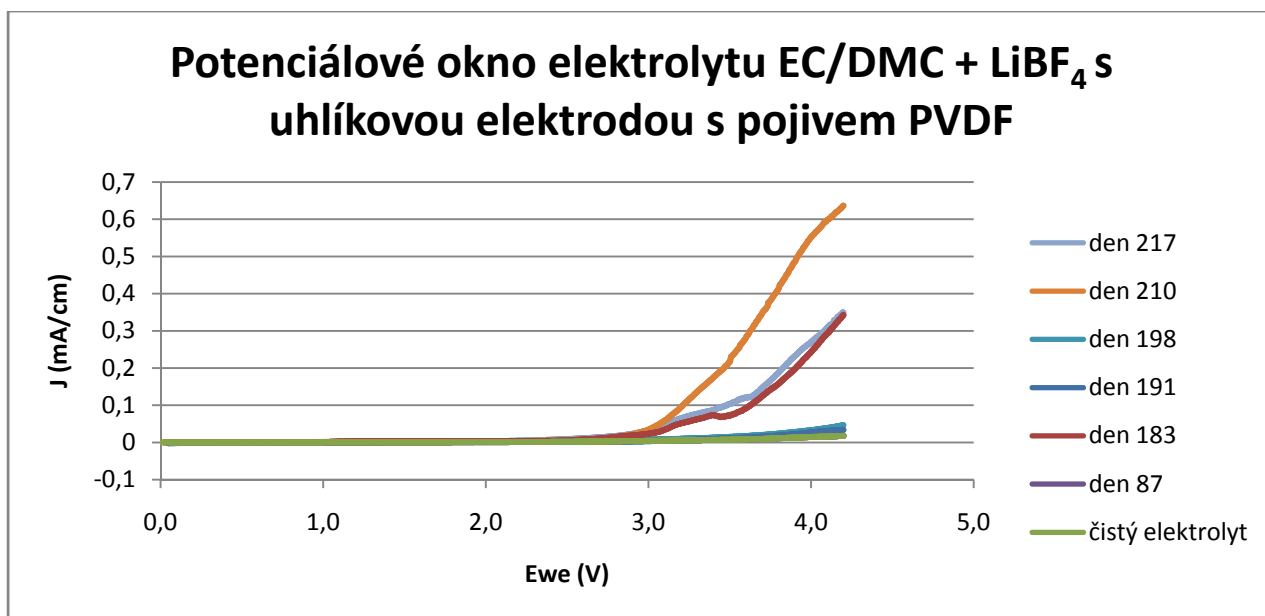
obr.: 29 Průběh potenciálových oken v čase



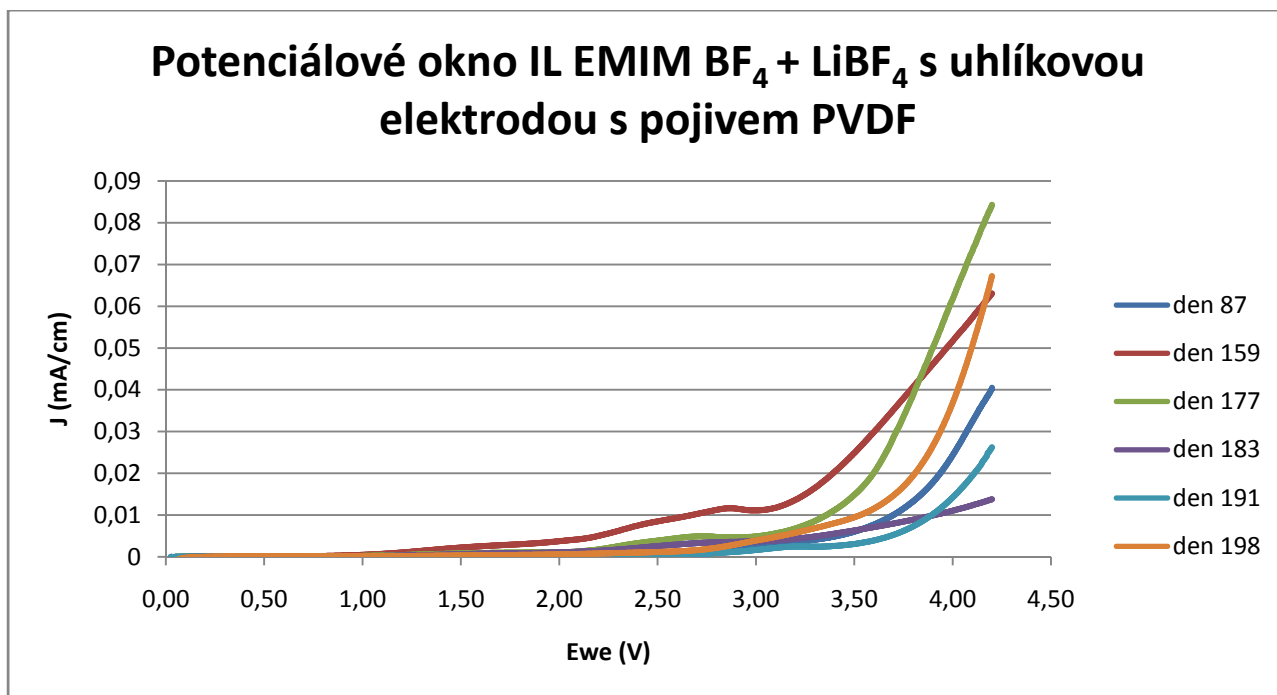
obr.: 30 Průběh potenciálových oken v čase - vzorky s dlouhou expozicí



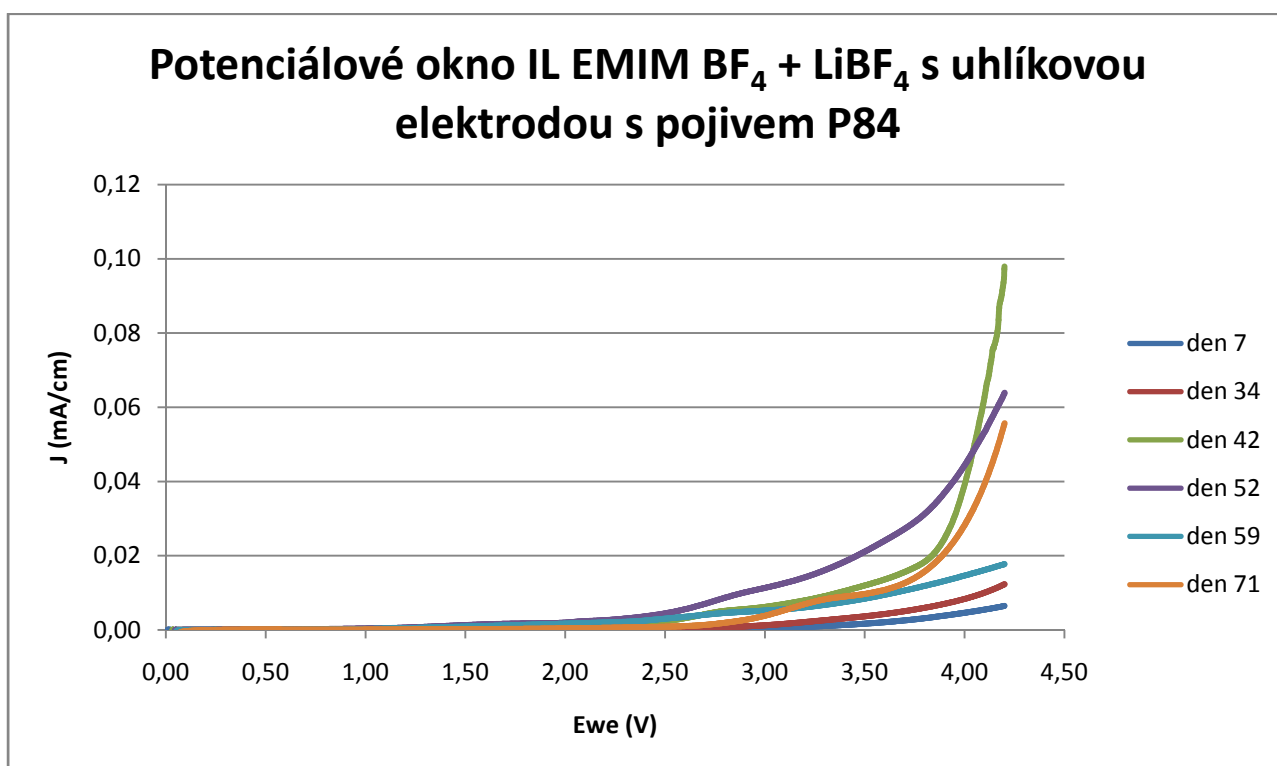
obr.: 31 Průběh potenciálových oken v čase - vzorky s krátkou expozicí



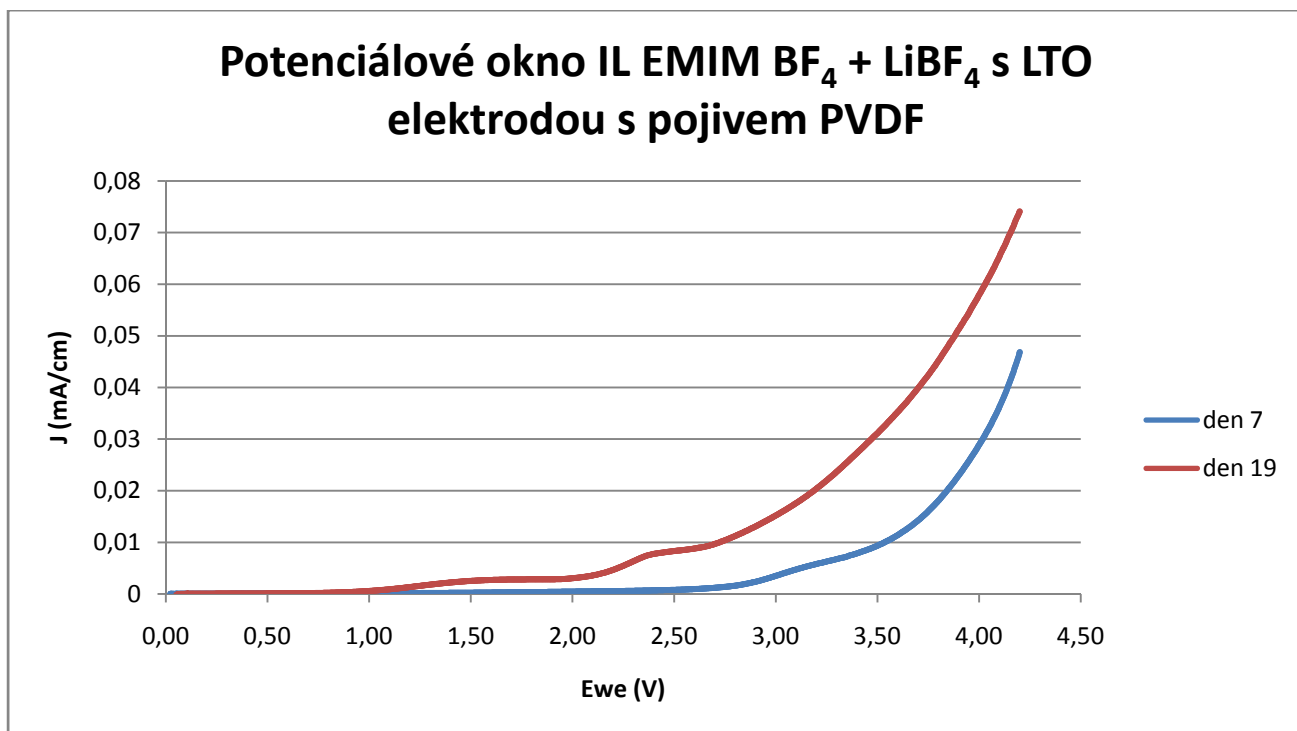
obr.: 32 Potenciálové okno elektrolytu EC/DMC + LiBF₄ s C elektrodou s pojivem PVDF



obr.: 33 Potenciálové okno IL EMIM BF₄ + LiBF₄ s uhlíkovou elektrodou s pojivem PVDF



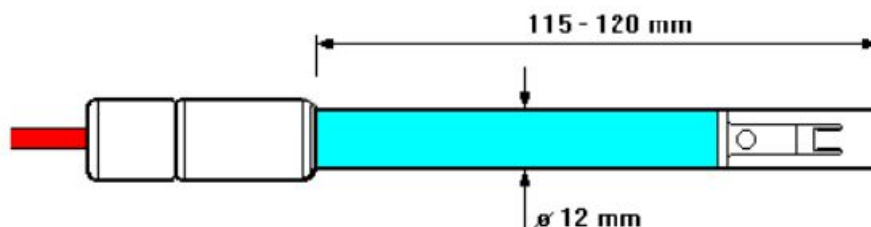
obr.: 34 Potenciálové okno IL EMIM BF₄ + LiBF₄ s uhlíkovou elektrodou s pojivem P84



obr.: 35 Potenciálové okno IL EMIM BF₄ + LiBF₄ s LTO elektrodou s pojivem PVDF

4.3 Měření elektrické vodivosti

Na měření elektrické vodivosti byla použita cela THETA '90 s označením KC 503. Jedná se o celoskleněnou platinovou dvojelektrodu viz obr.: 36. Elektrody jsou proti sobě zataveny do skla a překryty skleněnou trubicou potaženou platinovou černí. Vlastnosti vodivostní cely můžeme odečíst z tab.: 14.



obr.: 36 Náskres vodivostní cely KC 503

tab.: 14 Vlastnosti vodivostní cely KC 503

Odporová konstanta cely	$1 \text{ cm}^{-1} \pm 30 \%$
Materiál elektrod	platina
Rozsah měření	$0,1 \mu\text{Scm}^{-1} - 250 \text{ mScm}^{-1} / 40 \text{ Hz} - 4 \text{ kHz}$
Teplotní koeficient měření	$\alpha_{20} = 2,28 \text{ \% /}^\circ\text{C}$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$

4.3.1 Měření elektrické vodivosti - kalibrace

Vodivostní celu jsme kalibrovali pomocí roztoku o známé koncentraci při teplotě $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Tím jsme určili vodivostní konstantu cely, kterou jsme následně využili při dalších výpočtech. Při kalibraci jsme zjišťovali odpor 1mol roztoku chloridu draselného KCl. Objem tohoto roztoku byl 10 ml, molární hmotnost KCl je $74,56 \text{ g/mol}$. Pomocí vzorce jsme vypočetli hmotnost námi namíchaného roztoku.

$$\begin{aligned}
 m &= M \cdot c \cdot V \\
 m_{KCl} &= 74,56 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \\
 m_{KCl} &= 0,7456 \text{ g}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Programem vypočtený odpor dosahoval hodnoty $17,03 \text{ } \Omega$ a jeho měrná vodivost byla $107,54 \text{ mScm}^{-1}$ (tabulková hodnota). Vypočet vodivostní konstanty cely byl proveden podle následujícího vzorce:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= R_{KCl} \cdot \gamma_{KCl} \text{ (m}^{-1}\text{)} \\
 \Phi &= 17,03 \cdot 107,54 \cdot 10^{-3} \\
 \Phi &= 1,83 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Pro měření byly použity dvě měřicí cely. konstanta cely B dosahovala hodnoty

$$\Phi_B = 2,43 \text{ cm}^{-1}$$

4.3.2 Měření elektrické vodivosti elektrolytu a iontové kapaliny

Pro měření byla použita iontová kapalina [EMIM][BF₄] a elektrolyt tvořený směsí rozpouštědel EC-DMC s lithnou solí LiBF₄.

Při prvním měření jsme měřili měrnou elektrickou vodivost čistých roztoků. Následně jsme do těchto kapalin vložili elektrodový materiál.

Výpočet vodivosti iontové kapaliny jsme prováděli podle následujícího vzorce:

$$\gamma = \frac{\Phi}{R} (S\text{cm}^{-1}) \quad (5)$$

Výpočet pro měření čistého elektrolytu:

$$\begin{aligned} \gamma_{EC-DMC} &= \frac{1,83}{398} \\ \gamma_{EC-DMC} &= 4,6 \cdot 10^{-3} (S\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

Výpočet pro měření čisté IL:

$$\begin{aligned} \gamma_{EMIMBF_4} &= \frac{1,83}{118} \\ \gamma_{EMIMBF_4} &= 15,50 \cdot 10^{-3} (S\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

Po změření čistých roztoků jsme do nich vložili elektrody a nechali stárnout. Vývoj měření v čase můžeme pozorovat níže.

4.3.3 Výsledky měření - vodivost

tab.: 15 Vliv stárnutí na vodivost roztoků - IL EMIM BF₄ + LiBF₄, vložená C elektroda s pojivem PVDF

Den	R (Ω)	γ (S·cm ⁻¹)
0	118,00	15,50·10 ⁻³
83	154,20	11,87·10 ⁻³
139	115,90	20,96·10 ⁻³
159	139,20	17,45·10 ⁻³
177	168,80	14,39·10 ⁻³
183	162,20	14,98·10 ⁻³
191	163,00	14,90·10 ⁻³
199	147,00	12,45·10 ⁻³
206	114,40	15,99·10 ⁻³
218	143,40	12,76·10 ⁻³

tab.: 16 Vliv stárnutí na vodivost roztoků – Elektrolyt EC/DMC + LiBF₄ vložená C elektroda s pojivem PVDF

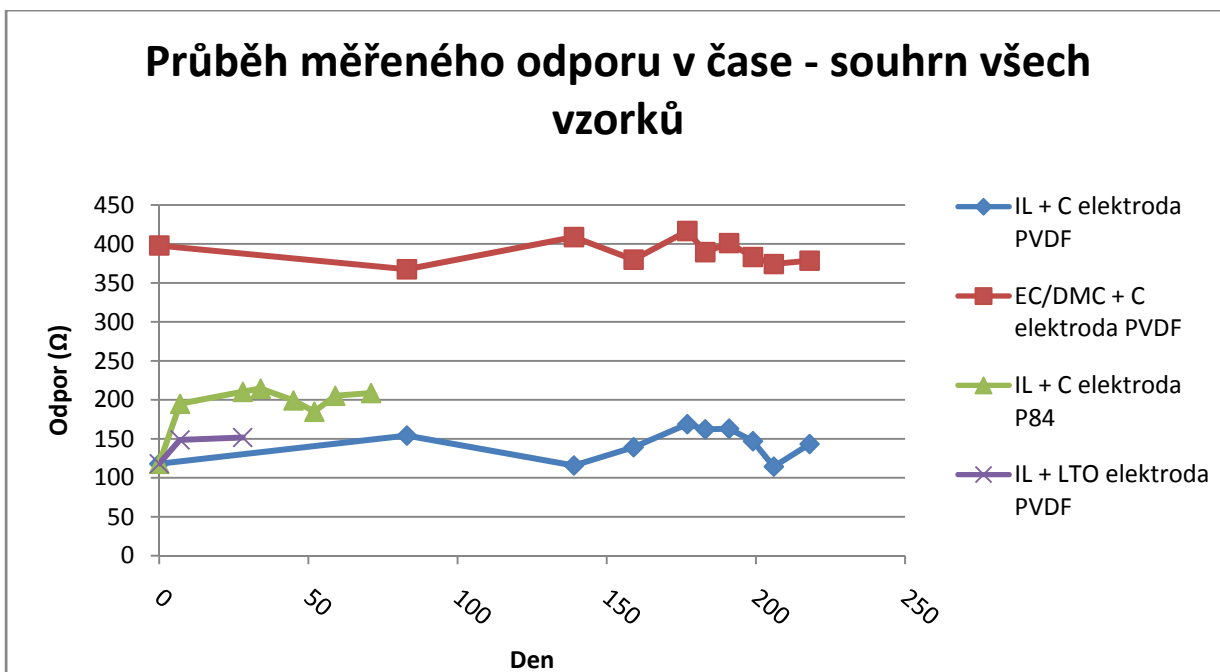
Den	R (Ω)	γ (S·cm ⁻¹)
0	398,00	4,6·10 ⁻³
83	367,50	4,97·10 ⁻³
139	408,70	4,46·10 ⁻³
159	379,80	4,82·10 ⁻³
177	416,60	4,37·10 ⁻³
183	389,50	4,69·10 ⁻³
191	401,10	4,56·10 ⁻³
199	383,20	4,77·10 ⁻³
206	374,20	4,89·10 ⁻³
218	378,50	4,83·10 ⁻³

tab.: 17 Vliv stárnutí na vodivost roztoků - IL EMIM BF₄ + LiBF₄, vložená C elektroda s pojivem P84

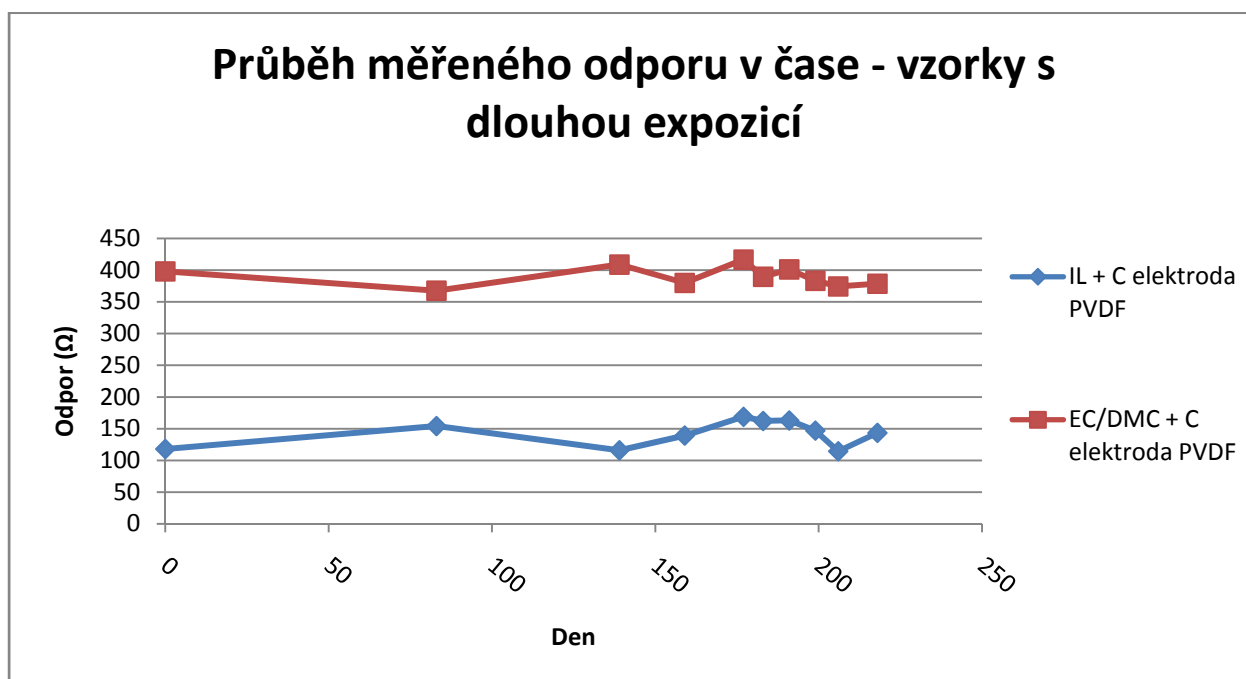
Den	R (Ω)	γ (S·cm ⁻¹)
0	118,00	15,50·10 ⁻³
7	195,00	9,35·10 ⁻³
28	210,30	11,55·10 ⁻³
34	214,50	11,32·10 ⁻³
45	199,30	9,18·10 ⁻³
52	184,90	9,89·10 ⁻³
59	205,30	11,83·10 ⁻³
71	208,80	11,63·10 ⁻³

tab.: 18 Vliv stárnutí na vodivost roztoků - IL EMIM BF₄ + LiBF₄, vložená LTO elektroda s pojivem PVDF

Den	R (Ω)	γ (S·cm ⁻¹)
0	118,00	15,50·10 ⁻³
7	148,70	16,34·10 ⁻³
19	151,80	12,05·10 ⁻³

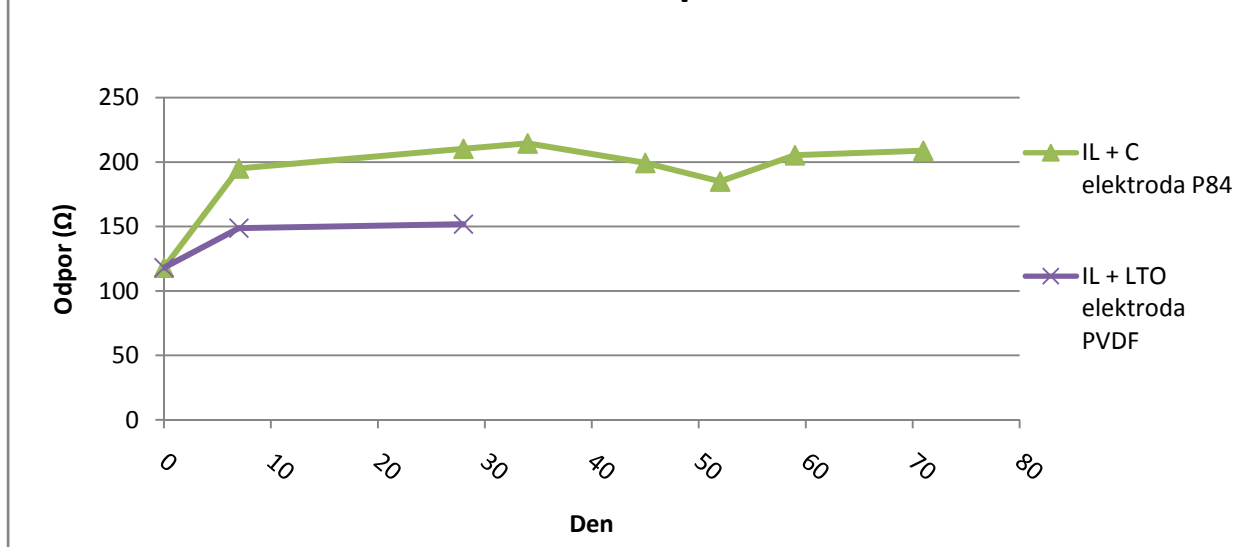


obr.: 37 Průběh měřeného odporu v čase - souhrn všech vzorků



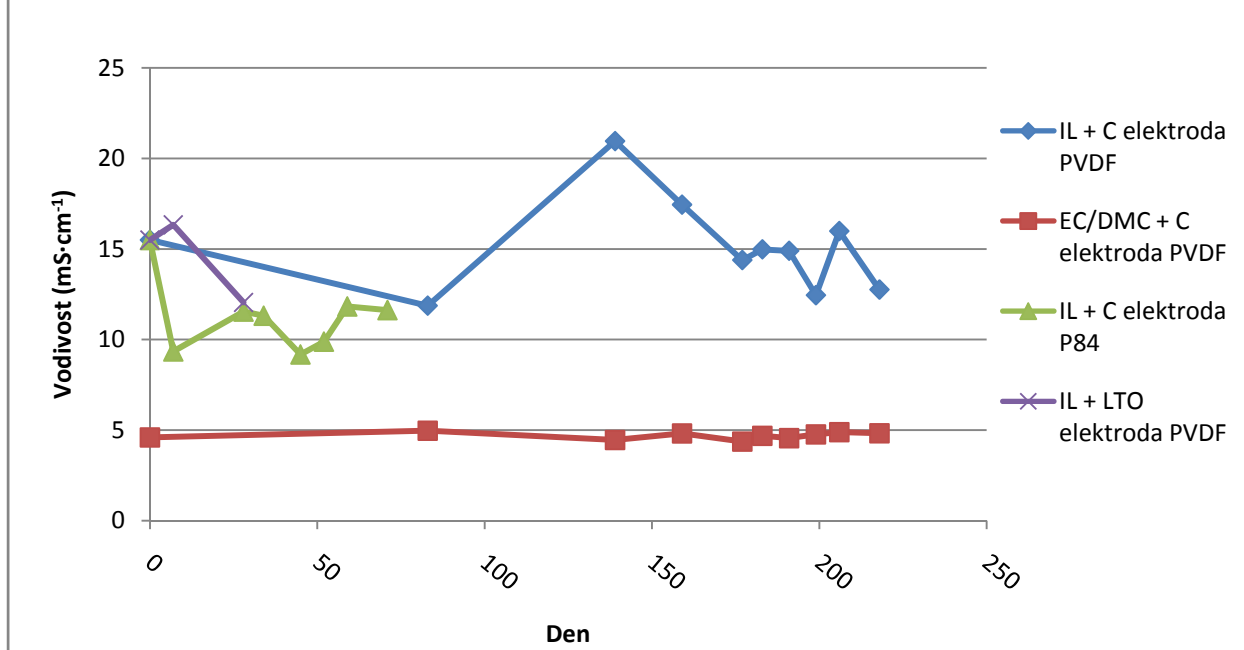
obr.: 38 Průběh měřeného odporu v čase - vzorky s dlouhou expozicí

Průběh měřeného odporu v čase - vzorky s krátkou expozicí

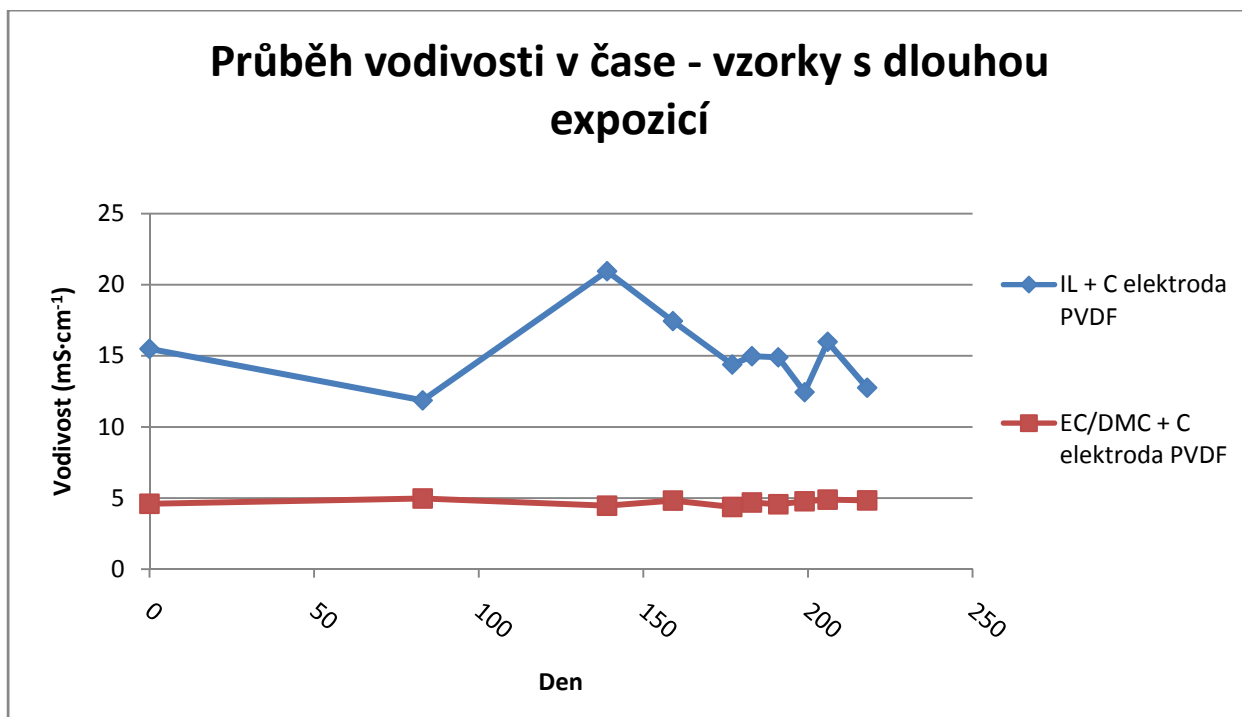


obr.: 39 Průběh měřeného odporu v čase - vzorky s krátkou expozicí

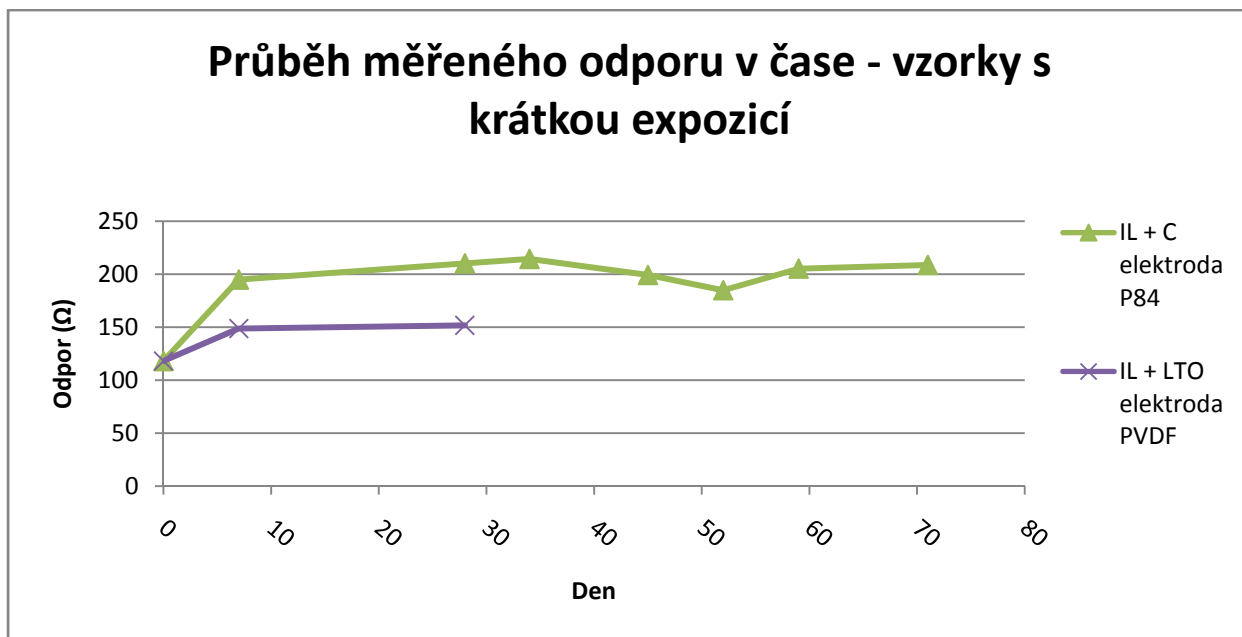
Průběh vodivosti v čase - souhrn všech vzorků



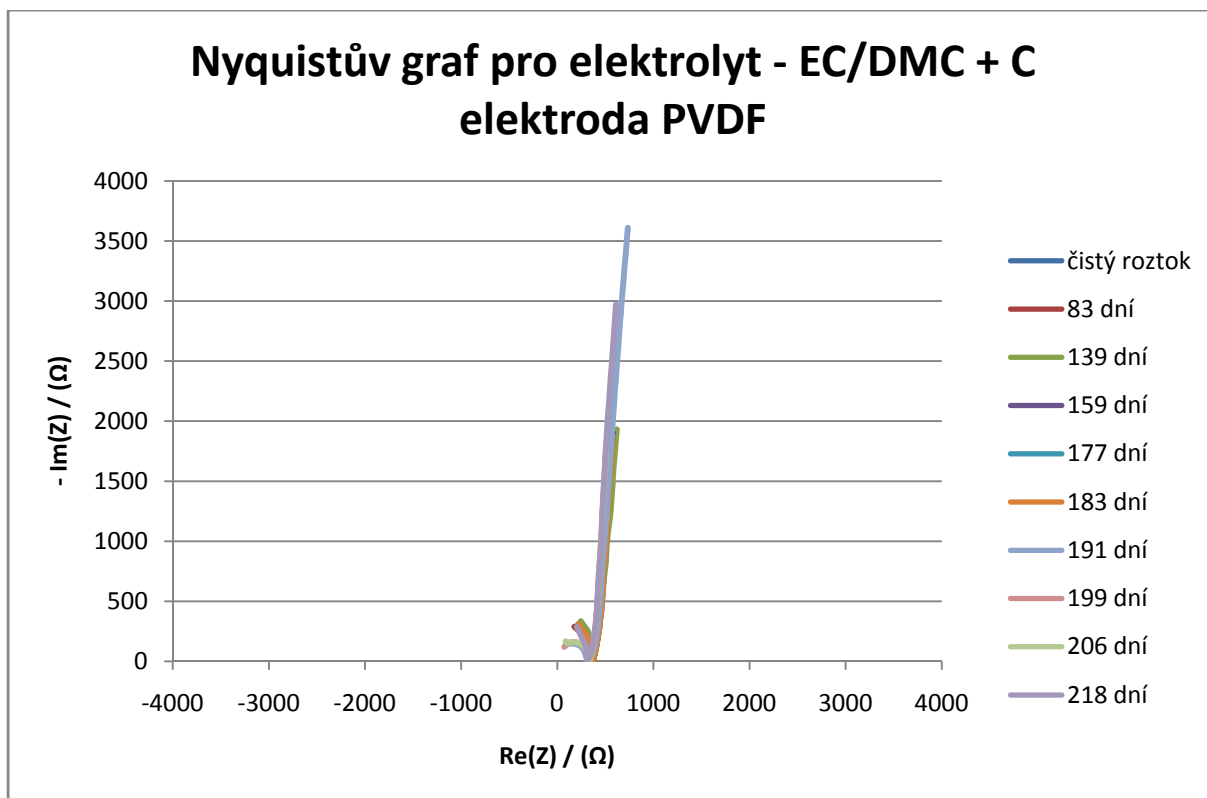
obr.: 40 Průběh vodivosti v čase - souhrn všech vzorků



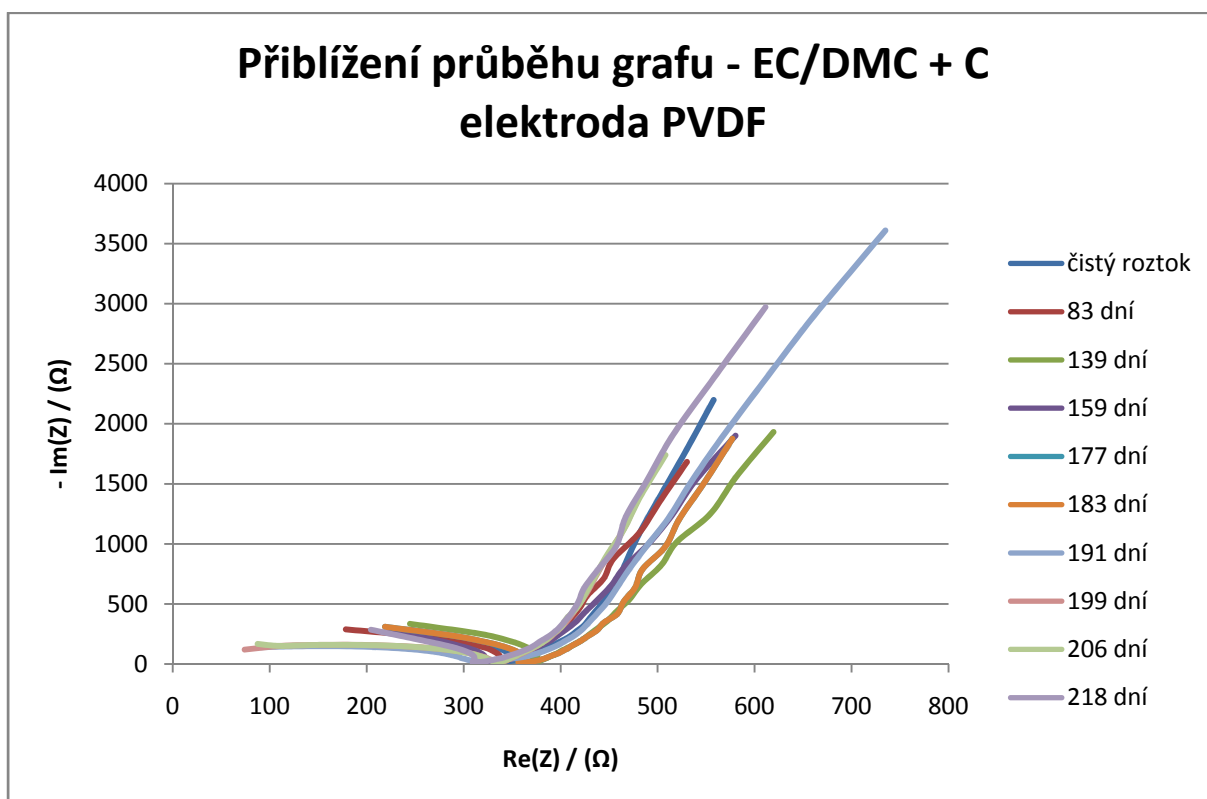
obr.: 41 Průběh vodivosti v čase - vzorky s dlouhou expozicí



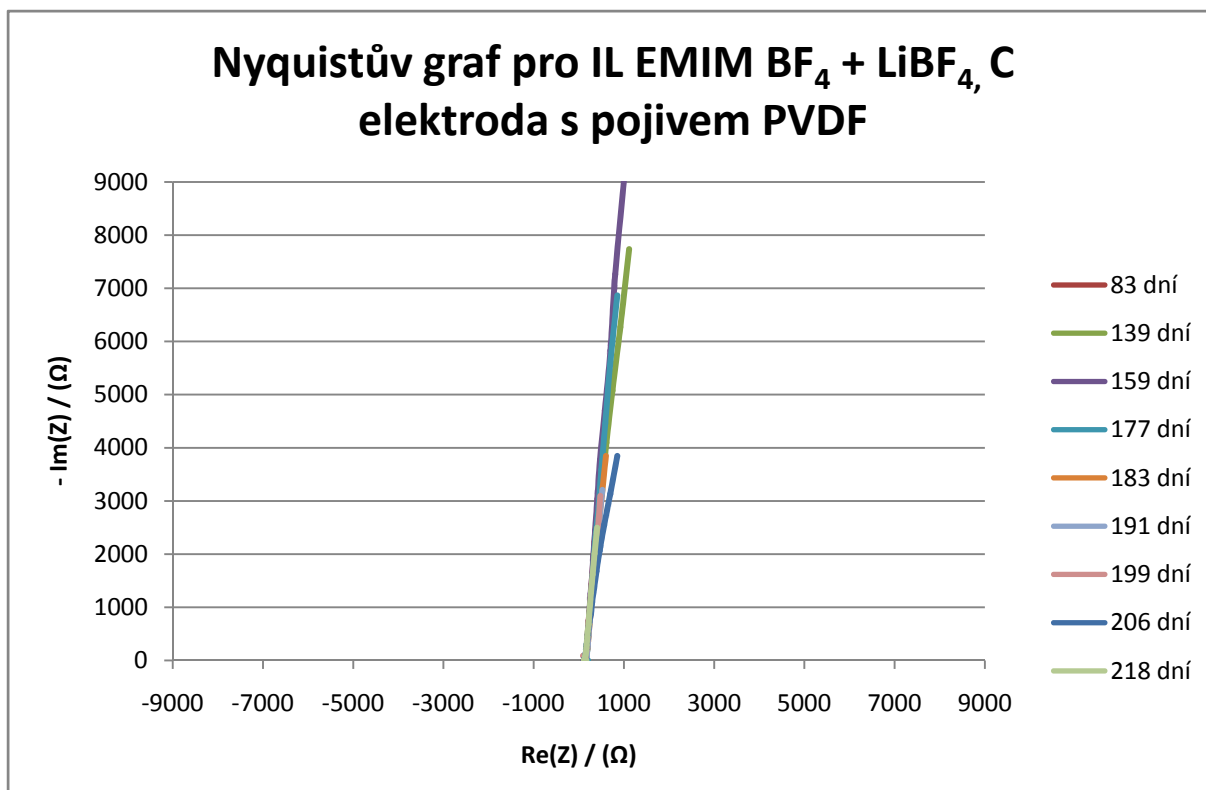
obr.: 42 Průběh měřeného odporu v čase - vzorky s krátkou expozicí



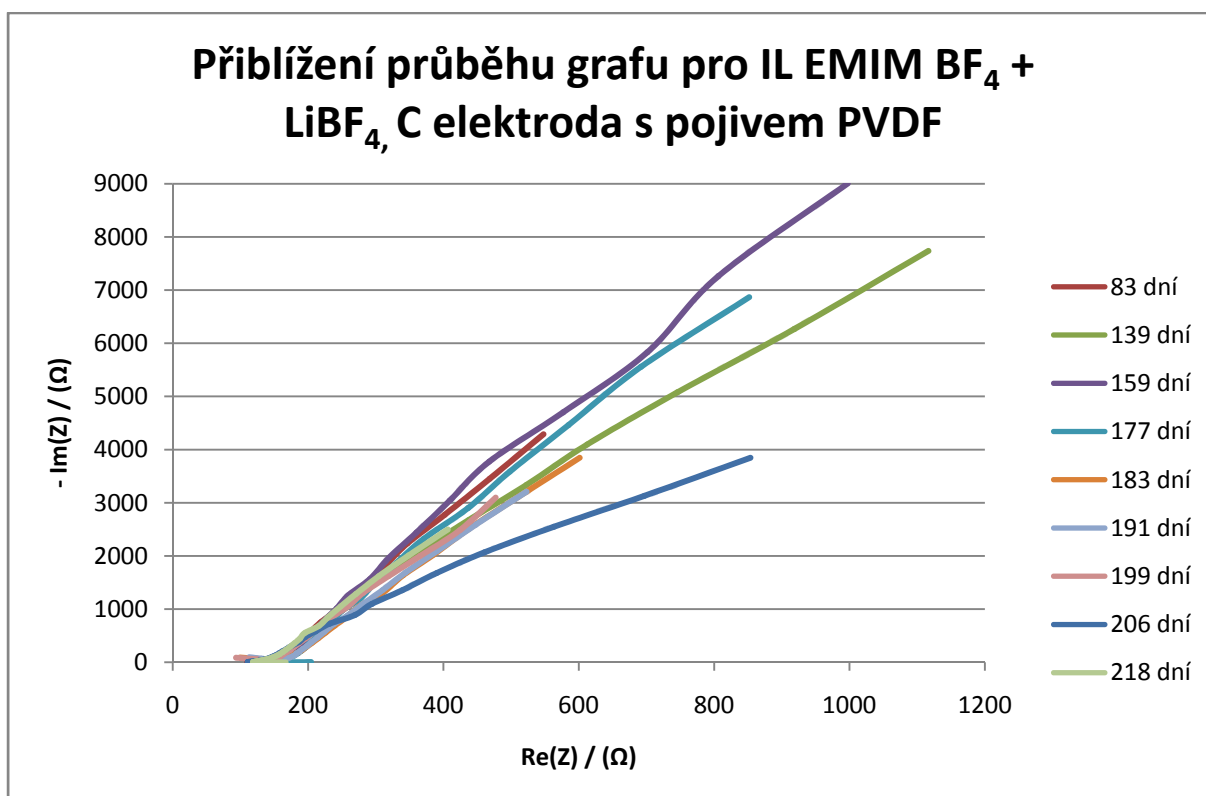
obr.: 43 Nyquistův graf pro elektrolyt - EC/DMC + C elektroda PVDF



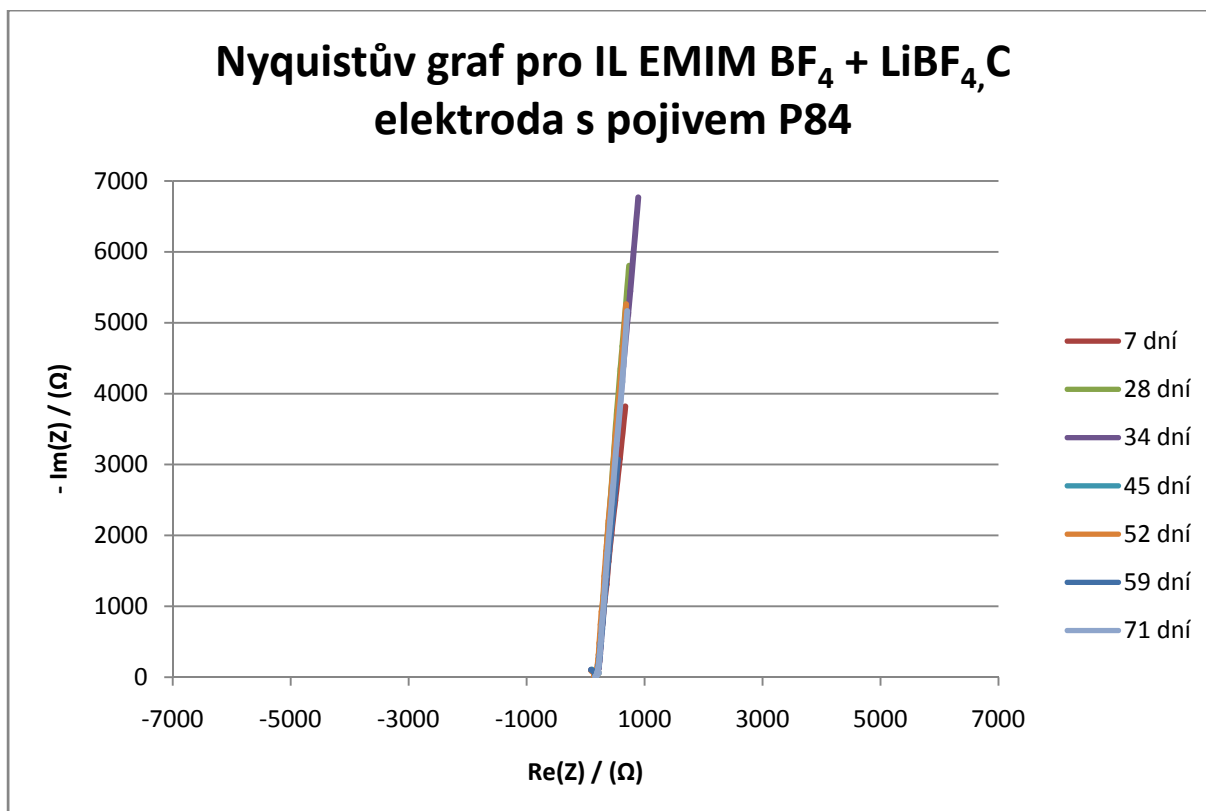
obr.: 44 Přiblížení průběhu grafu - EC/DMC + C elektroda PVDF



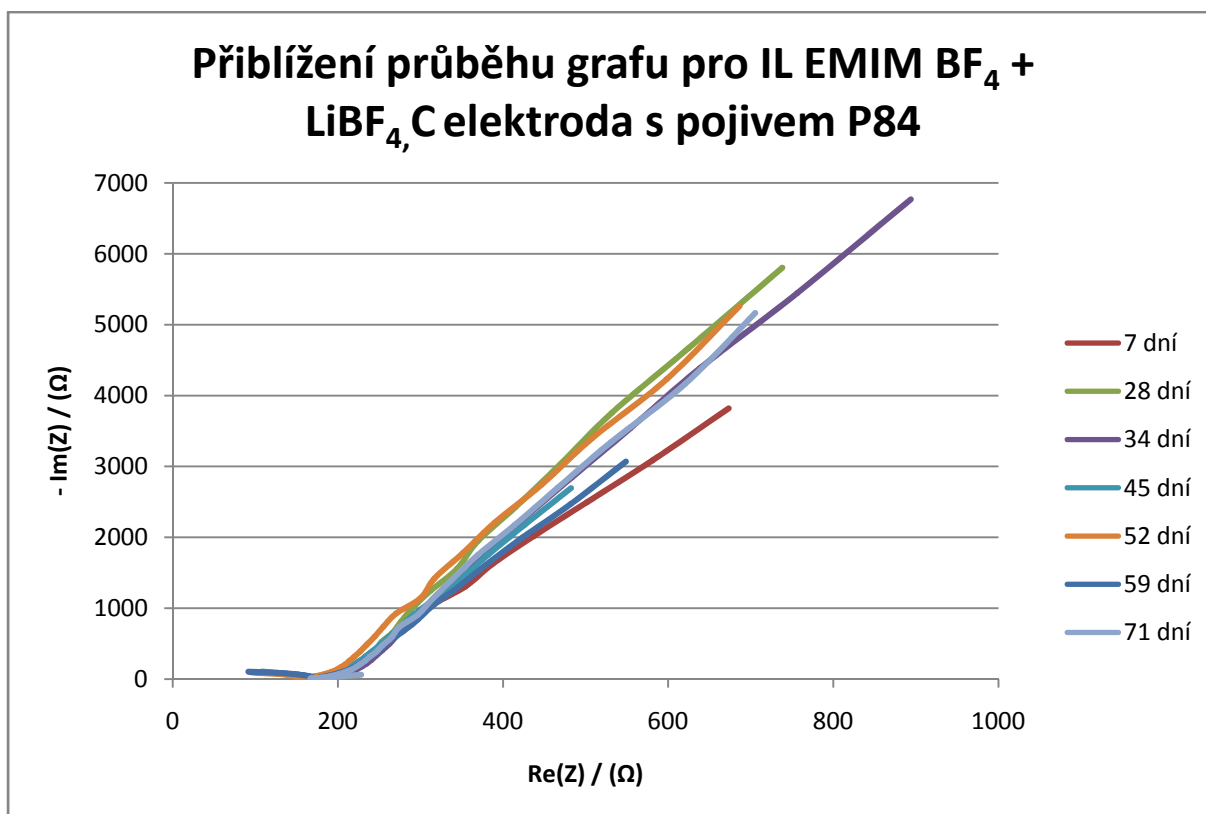
obr.: 45 Nyquistův graf pro IL EMIM BF₄ + LiBF₄, C elektroda s pojivem PVDF



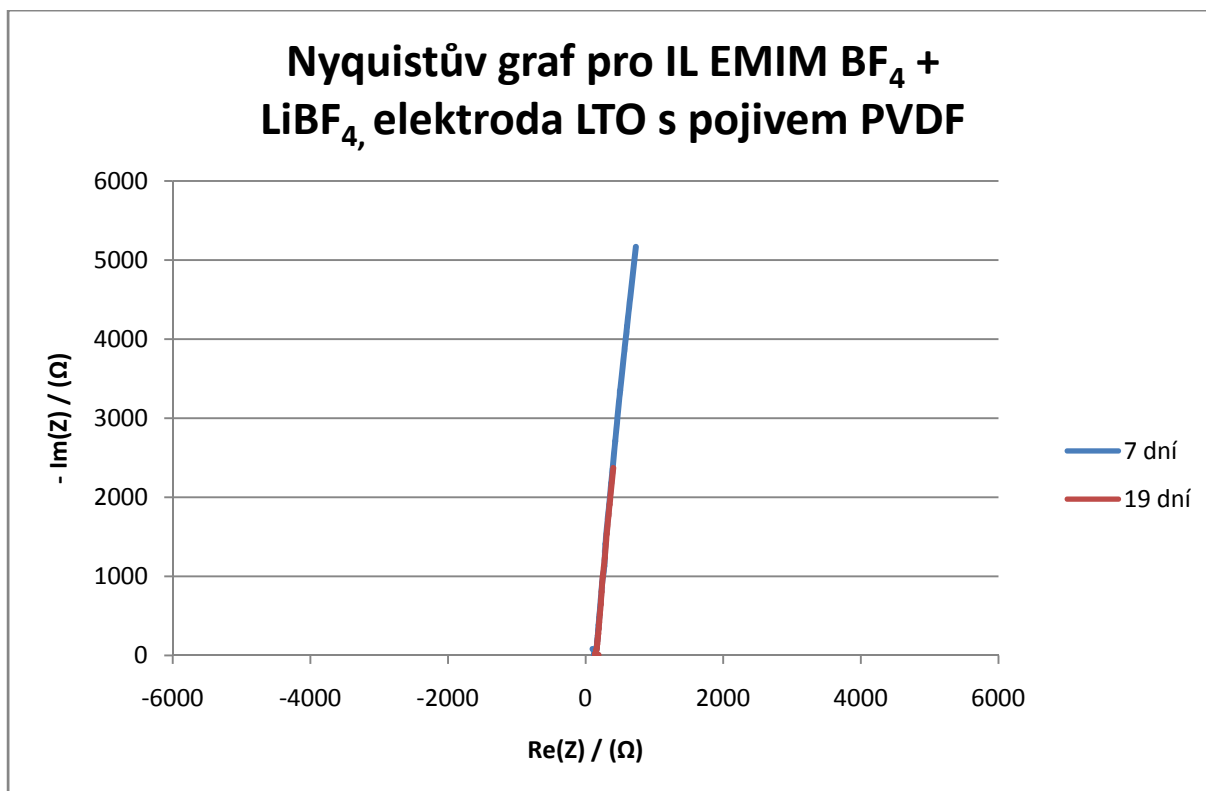
obr.: 46 Přiblížení průběhu grafu pro IL EMIM BF₄ + LiBF₄, C elektroda s pojivem PVDF



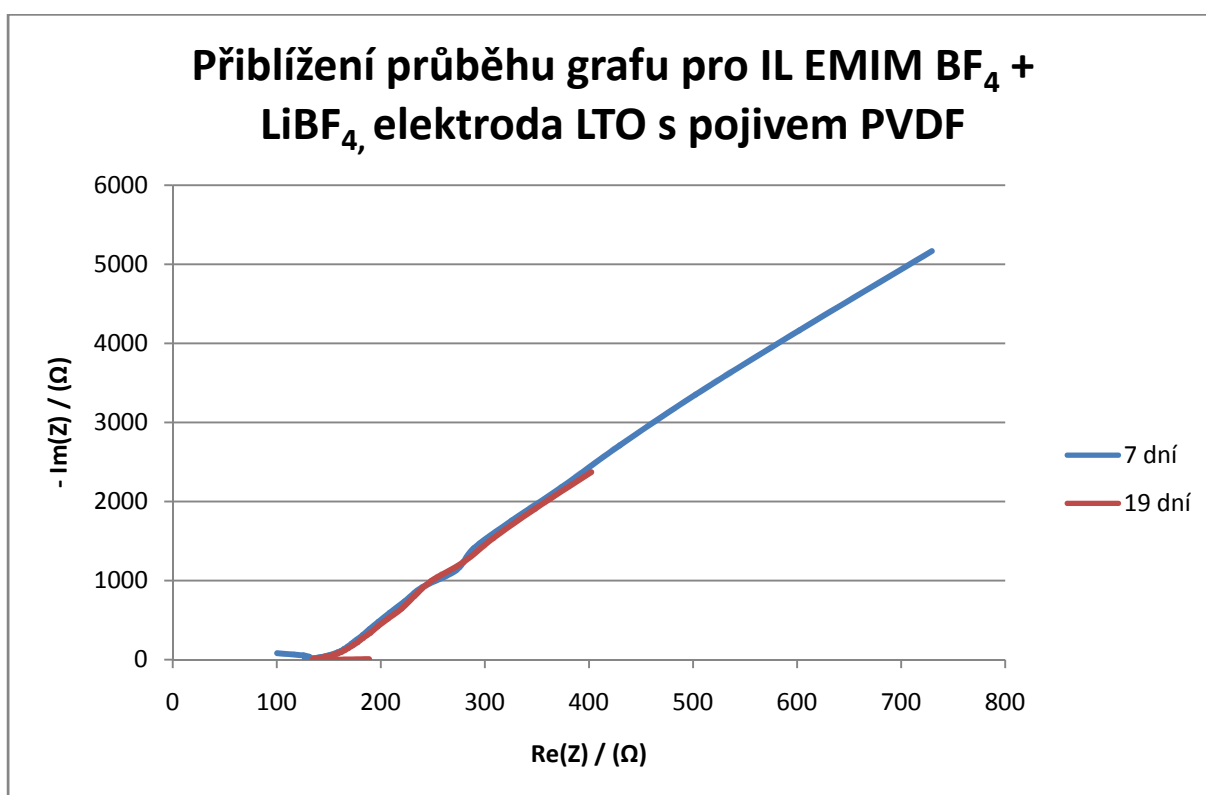
obr.: 47 Nyquistův graf pro IL EMIM BF₄ + LiBF₄,C elektroda s pojivem P84



obr.: 48 Přiblížení průběhu grafu pro IL EMIM BF₄ + LiBF₄,C elektroda s pojivem P84



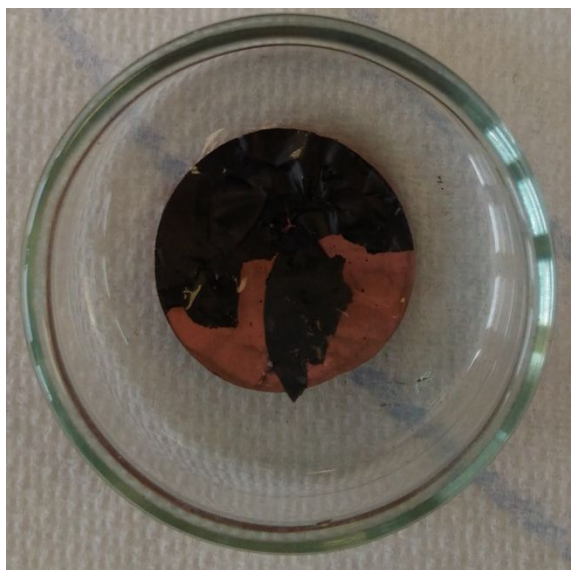
obr.: 49 Nyquistův graf pro IL EMIM BF₄ + LiBF₄, elektroda LTO s pojivem PVDF



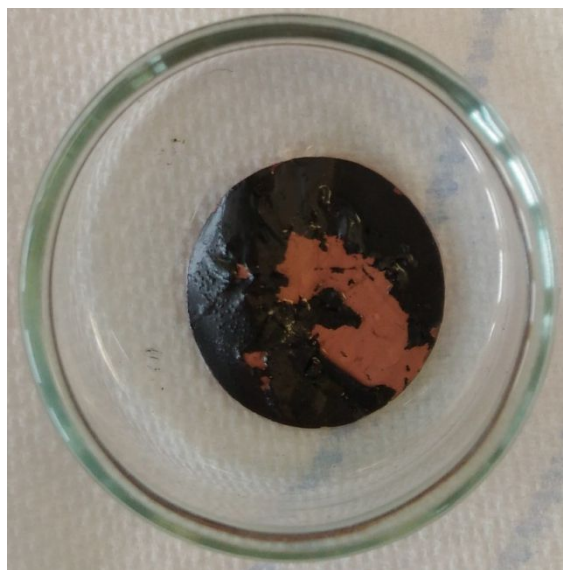
obr.: 50 Nyquistův graf pro IL EMIM BF₄ + LiBF₄, elektroda LTO s pojivem PVDF

4.3.4 Vizuální zhodnocení elektrod

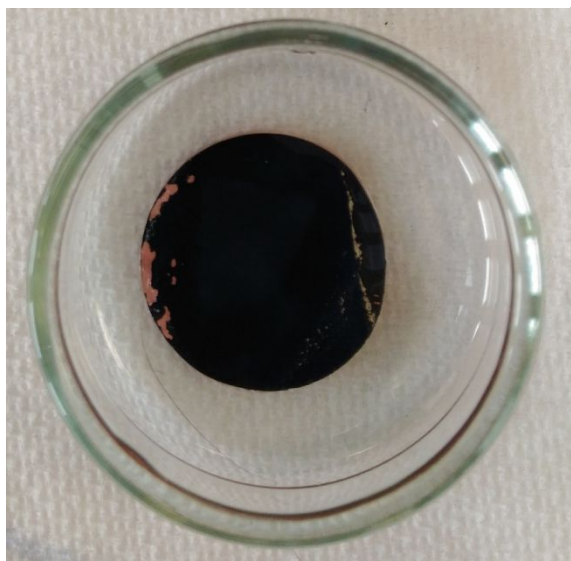
Déle stárnuté vzorky byly exponovány 218 dní, viz obr.: 51 a obr.: 52. V obou případech se jednalo o uhlíkovou elektrodu s pojivem PVDF. Z fotografií je patrné, že dochází k odlupování aktivní elektrodové hmoty od měděného podkladu. Střední době expozice – 71 dní byl vystaven vzorek uhlíkové elektrody s pojivem polyimid P84 viz obr.: 54. Na tomto vzorku nepozorujeme žádné viditelné vlivy stárnutí a viditelné oděrky byly způsobeny mechanickou manipulací se vzorkem. Nejkratší době expozice byl vystaven vzorek LTO elektrody s pojivem PVDF, a to 19 dní viz obr.: 53. Zde také není patrní vizuální vliv stárnutí.



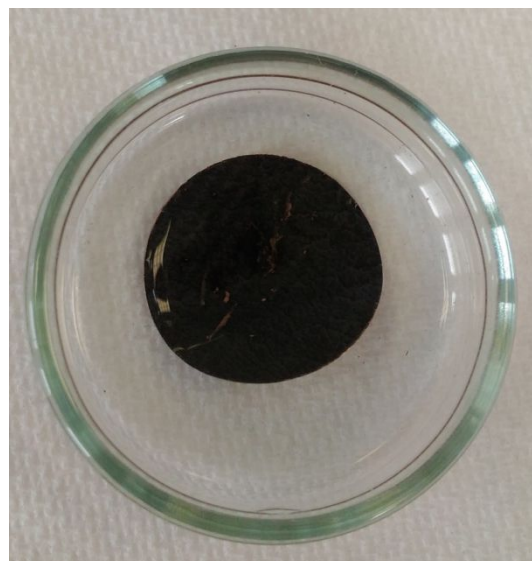
obr.: 51 C elektroda s pojivem PVDF po 218 denní expozici v IL EMIM BF₄ + LiBF₄



obr.: 52 C elektroda s pojivem PVDF po 218 denní expozici v elektrolytu EC/DMC + LiBF₄



obr.: 53 LTO elektroda s pojivem PVDF po 19 denní expozici v IL EMIM BF₄ + LiBF₄



obr.: 54 C elektroda s pojivem P84 po 71 denní expozici v IL EMIM BF₄ + LiBF₄

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo prostudování a porozumění literatury zabývající se elektrolyty a iontovými kapalinami pro lithno-iontové akumulátory. Tato problematika je probrána v teoretické části práce. Dále provedení praktických měření za účelem nalezení vhodné kombinace elektrolytu a záporných elektrod pro lithno-iontové akumulátory.

V praktické části bylo pracováno s iontovou kapalinou [EMIM][BF₄], elektrolytem tvořeným směsí rozpouštědel EC-DMC s lithnou solí LiBF₄. Dále pak s vytvořenými uhlíkovými elektrodami se dvěma druhy pojiv - polyvinylidem fluoridem (PVDF) a polyimidem P84 a záporným elektrodovým materiálem LTO s pojivem PVDF. Bylo provedeno měření potenciálových oken a elektrických vodivostí čistých roztoků a následně roztoků s elektrodovými materiály a tím pozorován vliv stárnutí.

Vzorky uhlíkových elektrod s pojivem PVDF byly vystaveny expozici 218 dní, a to v 0,4M IL EMIM BF₄ s lithnou solí LiBF₄ a v elektrolytu tvořeném směsí rozpouštědel EC/DMC s lithnou solí LiBF₄. Při měření potenciálových oken pozorujeme u kombinace uhlíkové elektrody s pojivem PVDF a elektrolytu EC/DMC klesající trend, tuto skutečnost můžeme vidět v tab.: 11 a na obr.: 29 a obr.: 30, dílčí průběhy potenciálových oken v čase jsou pak zobrazeny na obr.: 32. U kombinace uhlíkové elektrody s pojivem PVDF a IL pozorujeme prudký nárůst z 1,99 V na 3,41 V a následný pokles na hodnotu 2,19 V. Další měření se pohybují v rozmezí 3 – 3,6 V viz tab.: 10 a obr.: 29 a obr.: 30. Variabilitu hodnot lze přičíst možným vlivům okolí, jako je vliv složení vodivostní cely, míra vysušení použitých separátorů a čistota použitých chemikálií a nástrojů. Dílčí průběhy potenciálových oken v čase jsou pak zobrazeny na obr.: 33. Hodnoty naměřených odporů a následně vypočtených vodivostí těchto dvou vzorků jsou k vidění v tab.: 15 a tab.: 16 jejich průběhy v čase jsou zobrazeny na obr.: 37 a obr.: 38 (odpor), obr.: 40 a obr.: 41 (vodivost). Z naměřených dat byl vytvořen také Nyquistův graf - obr.: 43 Nyquistův graf pro elektrolyt - EC/DMC + C elektroda PVDF s obr.: 45 Nyquistův graf pro IL EMIM BF₄ + LiBF₄, C elektroda s pojivem PVDF. Kombinace uhlíkové elektrody s pojivem PVDF a elektrolytu EC/DMC vykazuje stálý trend vodivosti okolo hodnoty $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, naopak vodivost IL vykazuje variabilitu. Je zde patrný pokles vodivosti při vložení elektrodového materiálu z hodnoty $15,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ na hodnotu $11,87 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a následný prudký vzrůst na hodnotu $20,96 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Tuto skutečnost můžeme dát do souvislosti se změnou potenciálového okna a tudíž ji s největší pravděpodobností přisoudit vnějším vlivům.

Době expozice 71 dní byl vystaven vzorek s kombinací uhlíkové elektrody s pojivem polyimid P84. U tohoto vzorku je vizuálně nejméně patrná degradace aktivní hmoty elektrodového materiálu. Elektrická vodivost klesla z hodnoty $15,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ na hodnotu $9,35 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a následně vzrostla na hodnotu $11,55 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Po celou dobu následné

expoziční se vodivost pohybovala v rozmezí těchto hodnot. Hodnoty a průběhy vodivosti můžeme pozorovat v tab.: 17 a na obr.: 40, obr.: 42 a obr.: 39 na obr.: 47 pak vidíme Nyquistův graf vytvořený ze získaných dat. Potenciálové okno u této kombinace elektrolytu a elektrody prudce vzrostlo z původní hodnoty 1,99 V pro čistou IL na hodnotu 4,04 V a následně pozorujeme klesající trend. Tyto skutečnosti můžeme vidět v tab.: 12 Vliv stárnutí na potenciálové okno IL EMIM BF₄ + LiBF₄, vložená C elektroda s pojivem P84 na průběhy jednotlivých potenciálových oken na obr.: 34.

Nejkratší době expoziční byl z časových důvodů vystaven vzorek s kombinací LTO elektrody s pojivem PVDF ponořen do IL. Zde pozorujeme mírný nárůst vodivosti oproti čisté IL a následný pokles viz tab.: 13. Potenciálové okno tohoto vzorku vzrostlo z hodnoty 1,99 V na hodnotu 3,12 V a následně kleslo na hodnotu 2,22 V.

Z naměřených hodnot se jako nejstabilnější, co se stálosti vodivosti a průběhu potenciálových oken týče, jeví kombinace elektrolytu na bázi EC/DMC s uhlíkovou elektrodou s pojivem PVDF, tento dlouhodobě využívaný elektrolyt můžeme považovat za referenční a k němu bychom se vhodnou kombinací IL chtěli přiblížit. Problém této kombinace však můžeme považovat v použitém pojivu a jeho neschopnosti odolat působení jak elektrolytu, tak IL. Tuto situaci by mohlo vyřešit použití pojiva polyimid P84, které úspěšně odolávalo vlivům IL. Stabilita však není jediným důležitým kritériem. Dále je potřeba stanovit vliv použití tohoto pojiva na cyklovatelnost a kapacitu elektrodového materiálu s tímto pojivem.

Seznam použitých zkratk

Li-ion – Lithium iontové akumulátory

NMC – rozpouštědlo N-Methyl-2-pyrrolidone

LTO – Lithium titanát

PVDF – polyvinylid fluorid

EC - ethylenkarbonát

DMC – dimethylkarbonát

IL – iontové kapaliny

SEM - Scanning Electron Microscope

EDS/EDX - Energy Dispersive Spectrometer – prvková analýza

Použitá literatura

- [1] RADIL, Lukáš. Současné možnosti akumulace elektrické energie [online]. In: . Ústav elektroenergetiky. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vysoké učení technické v Brně. [cit. 2016-10-04]. Dostupné z: www.tzb-info.cz/download.py?file=docu/clanky/0080/008065_Radil_Baterie.pdf
- [2] Galvanický článek. In: Cs.wikipedia [online]. 2006 [cit. 2016-10-04]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanick%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek#/media/File:Galvanick%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek.svg
- [3] General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications, v. 1.0 (2 Volume Set): by Bruce Averill and Patricia Eldredge [online]. [cit. 2016-10-04]. Dostupné z: http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/4309?e=averill_1.0-ch19_s01
- [4] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK. Alternativní zdroje energie. Brno, 2006. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [5] Historie Li akumulátorů [online]. [cit. 2016-10-04]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/historie>
- [6] MAREK, J.; STEHLÍK, L. Hermetické akumulátory v praxi. Brno, 2004. 142s. [cit. 2016-10-04].
- [7] BELZA, Jaroslav. *Praktická elektronika A Radio: Akumulátory Li-ionu jejich nabíjení*. Praha: AMARO spol. s r. o., 2001, [cit. 2016-10-04]. , VI(4). 12-14 s ISSN 1211-328X. Dostupné také z: <http://www.scribd.com/doc/76178851/Prakticka-Elektronika-2001-04>
- [8] BATTEX, SPOL. S R.O. Li - akumulátory [online]. [cit. 2016-10-04]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory>
- [9] JIRÁK, Tibor. Materiály a komponenty pro lithno iontové zdroje proudu. Brno, 2010. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [10] COLCLASURE, Andrew M. a Robert J. KEE. Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries [online]. 2010, , 14 [cit. 2016-10-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610010789>
- [11] HRAZDIRA, Ivo a Vojtěch MORNSTEIN. Lékařská biofyzika a přístrojová technika. 1. vyd. Brno: Neptun, 2001, 381 s. ISBN 80-902-8961-4.

- [12] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOJTINSKÝ. Obecná a anorganická chemie. Druhé vydání. Praha 2: Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN L16-C3-11-84/68260.
- [13] Ethylenkarbonát. Merckmillipore [online]. [cit. 2016-10-05]. Dostupné z: http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Ethylenkarbon%C3%A1t,MDA_CHEM-844011
- [14] Dimethylkarbonát. Merckmillipore [online]. [cit. 2016-10-05]. Dostupné z: http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Dimethylkarbon%C3%A1t,MDA_CHEM-803525
- [15] SRIVASTAVA, Ambrish Kumar a Neeraj MISRA. Designing new electrolytic salts for Lithium Ion Batteries using superhalogen anions [online]. In: . Department of Physics, University of Lucknow, Uttar Pradesh, India, 2016 Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538716302431>
- [16] JONSON, Keith E. What's an Ionic Liquid?. 2007. [cit. 2016-10-06]. Dostupné také z: http://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr07/spr07_p38.pdf
- [17] 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 z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/35/4/10.1063/1.2204959>
- [18] Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 16th ABAF [online]. Brno University of Technology Faculty of Electrical Engineering and Communication Department of Electrical and Electronic Technology, 2015 [cit. 2016-10-06]. ISBN 978-80-214-5109-4. Dostupné z: http://www.aba-brno.cz/starsi_rocniky/aba2015/download/2015-ABAF-Proceeding.pdf
- [19] VONDRÁK, Jiří, Marie SEDLAŘÍKOVÁ, Tomáš KAZDA a Josef MÁCA. Ionic Liquids in Electrochemical Power Sources. 2015.
- [20] 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.
- [21] 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, [cit. 2016-10-06, 157, 43-50. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.08.005. ISSN 01677322. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732210002473>
- [22] Tetrafluoroboritan lithný. Merckmillipore [online]. [cit. 2016-10-07]. Dostupné z: http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Tetrafluoroboritan-lithn%C3%BD,MDA_CHEM-814347?CategoryName=000000260002550400010023&CategoryDomainName=Merck-MerckMillipore#anchor_COA
- [23] Cyklická voltametrie. Univerzita Palackého v Olomouci: Katedra fyzikální chemie [online]. [cit. 2016-10-11]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf.
- [24] LINEÁRNÍ VOLTAMETRIE (LSV). In: Katedra analytické chemie UP v Olomouci [online]. [cit. 2016-10-11]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/files/eam-linvoltametrie1.pdf>
- [25] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické listy*. 2012, (106): 1067-1074. [online]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf.
- [26] BU-205: Types of Lithium-ion. Batteryuniversity [online]. [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [27] Libich, J. Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 108 s., Brno, 2015. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [28] KRATOCHVÍL, M. Výzkum elektrochemických a materiálových charakteristik nově vyvinutých vrstevnatých elektrodových materiálů pro lithno-iontové baterie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 81 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [29] GOODING, J. Justin. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing [online]. School of Chemistry, The University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia, 2005 [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: http://ac.els-cdn.com/S0013468605002379/1-s2.0-S0013468605002379-main.pdf?_tid=b164efd0-2048-11e7-9090-00000aab0f6b&acdnat=1492088404_6efc95454f4e42cfe865a389baffeab

- [30] NORDH, Tim. *Lithium titanate as anode material in lithium-ion batteries: A surface study*. Department of Chemistry – Ångström Laboratory Ångström Advanced Battery Centre Uppsala University, 2016. Licentiate thesis.
- [31] Battery Separators: PE & PP Battery separators for lithium-ion battery manufacturers and research. Targray [online]. [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.targray.com/li-ion-battery/separators>
- [32] 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>
- [33] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. Elektronová mikroskopie. Olomouc, 2011. Skriptum. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [34] User Manual: ECC-Std Electrochemical test cell. In: EL-CELL [online]. Hamburg - Germany, 2016 [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_ECC_Std_Release_3.71.pdf