

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

**INTERKALAČNÍ POCHODY
V CHEMICKÝCH ZDROJÍCH PROUDU**
TEZE HABILITAČNÍ PRÁCE



Brno 2001

© 2001 J. Vondrák
ISBN 80-214-1841-9

OBSAH

<i>Představení autora</i>	4
1. Úvod	5
1.1. Interkalační a inserční sloučeniny	5
1.2. Vznik a hlavní metody přípravy	8
1.3. Interkalační a inserční sloučeniny v chemických zdrojích proudu	8
2. Přínos autora v dřívějších pracích	9
3. Předmět habilitační práce	10
3.1. Nástin	10
3.2. Interkalační reakce v bateriích z hlediska termodynamiky a kinetiky	11
3.3. Přístup k řešení	12
4. Dosažené výsledky	12
4.1. Základní výzkum	12
4.2. Interkalační procesy v elektrodových materiálech pro primární články	13
4.3. Elektrodové materiály pro sekundární články	14
4.4. Bifunkční katalyzátory pro palivové články	14
4.5. Pevné a gelové elektrolyty pro interkalační pochody	15
5. Souhrn	17
6. Závěr	17
7. Přehled použité literatury	18
7.1. Práce tvořící předloženou habilitační práci (skupina A)	18
7.2. Ostatní	19
8. Abstract	21

Ing. Jiří Vondrák, DrSc. se narodil 15. října 1935 v Praze. Během vysokoškolských studií publikoval první vědeckou publikaci „Elektrické vlastnosti kysličníku olovnatého“. Vysokou školu chemicko-technologickou, obor anorganická technologie, podobor fyzikální chemie, ukončil s vyznamenáním v roce 1958. Od té doby je zaměstnán na Ústavu anorganické chemie Akademie věd České republiky (dříve ČSAV). V roce 1966 podal a v roce 1967 obhájil kandidátskou disertační práci z oboru elektrokatalýzy vodíkových elektrod s názvem „Vliv otravy rtuťí na přepětí vodíku“. Od té doby se zabývá elektrochemií pevných látek, zejména polovodičů a interkalačních sloučenin zejména v jejich vztahu k elektrochemickým zdrojům energie. Z tohoto oboru též podal a v roce 1998 obhájil doktorskou disertační práci s názvem „Elektrochemie interkalačních sloučenin“. Je autorem nebo spoluautorem přibližně 70 původních publikací v mezinárodních recenzovaných časopisech, několika přehledných referátů, jedné monografie, přibližně 50 příspěvků na mezinárodních konferencích a řady praktických článků v časopisech Amatérské Radio a Sdělovací technika. Podle Science Citation Indexu mají jeho publikace přes 150 citací (s vyloučením autocitací).

Od roku 1974 je členem zkušební komise pro státní závěrečné zkoušky a od roku 1998 i ve funkci předsedy. Kromě toho se spolu s Ing. Sedlaříkovou podílí na řízení prací diplomantů a bakalářů při vytváření jejich závěrečných prací; z této činnosti pochází i část jeho publikací v poslední době.

1. Úvod

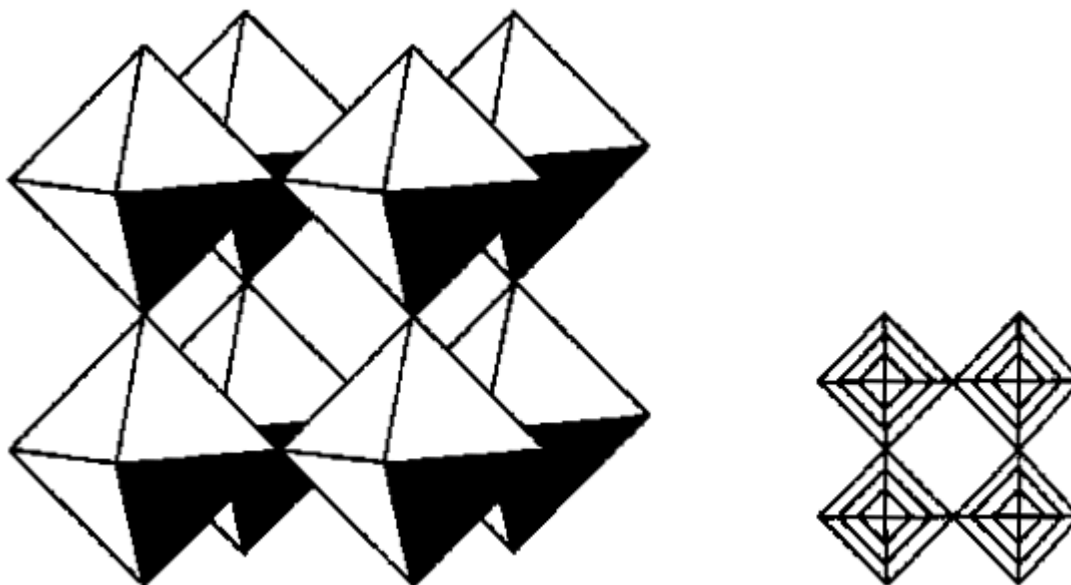
1.1. Interkalační a inserční sloučeniny

Interkalační a inserční sloučeniny vznikají reakcí pevné látky – *hostitele* – s atomy, ionty nebo malými molekulami – *hosty* – tak, že částice hosta pronikají do krystalograficky definovaných míst v krystalech hostitele. Tento pochod lze provádět elektrochemicky, a proto je podstatou řady technicky velmi významných baterií a dalších chemických zdrojů proudu. Proto byl jeho výzkum od sedmdesátých let výrazně podporován všemi výrobci těchto zařízení. Kromě toho mnohé látky typu hostitel se vyznačují katalytickými vlastnostmi a mohou jevit i některé vlastnosti typické pro polovodiče. Tyto jevy jsou popsány v předložené habilitační práci, mající formu okomentovaného souboru 13 publikací v mezinárodních časopisech s impaktním faktorem převážně nad 1,6 a s pečlivým recenzním řízením. Tyto práce jsou shromážděny v příloze habilitační práce označené jako Příloha A a číslovány v řadě A–1 až A–13.

Elektrochemie pevných látek tedy zahrnuje několik oblastí, z nichž předmětem této habilitační práce jsou tyto:

- elektrochemické reakce inserčních a interkalačních sloučenin a jejich význam pro elektrochemické zdroje proudu,
- elektrokatalýza reakcí významných pro palivové články,
- fotovoltaické jevy v elektrodách z interkalačních sloučenin.

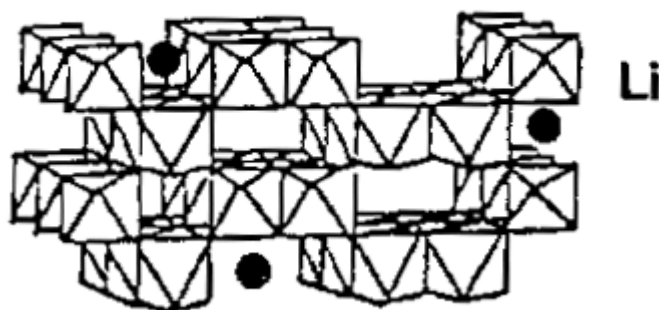
Nejstarší známé inserční sloučeniny se nazývají tradičním názvem „wolframové bronzy“. Jsou to látky se strukturou podobnou perovskitům o formálním složení $A_x\text{WO}_3$, kde koeficient x dosahuje hodnot mezi 0 a 1. Jejich strukturu lze znázornit obr. 1, kde strukturní jednotky WO_6 jsou zobrazeny obvyklým způsobem jako osmistěny. Uvnitř každého osmistěny se nacházejí atomy wolframu, v rozích pak atomy kyslíku. Každý ze 6 atomů kyslíku je společný dvěma sousedním osmistěným (*sdílení vrcholů*) a výsledný molární poměr proto odpovídá vzorci WO_3 . V mezerách mezi osmistěny se mohou vyskytovat a pohybovat dostatečně malé ionty kovů, především lithia, a ionty vodíku. Jejich náboj je kompenzován volnými elektrody zaplňujícími vodivostní pás.



Obr. 1.

Struktura oxidu ReO_3 , od níž se odvozují struktury wolframových bronzů

γ - β - MnO_2



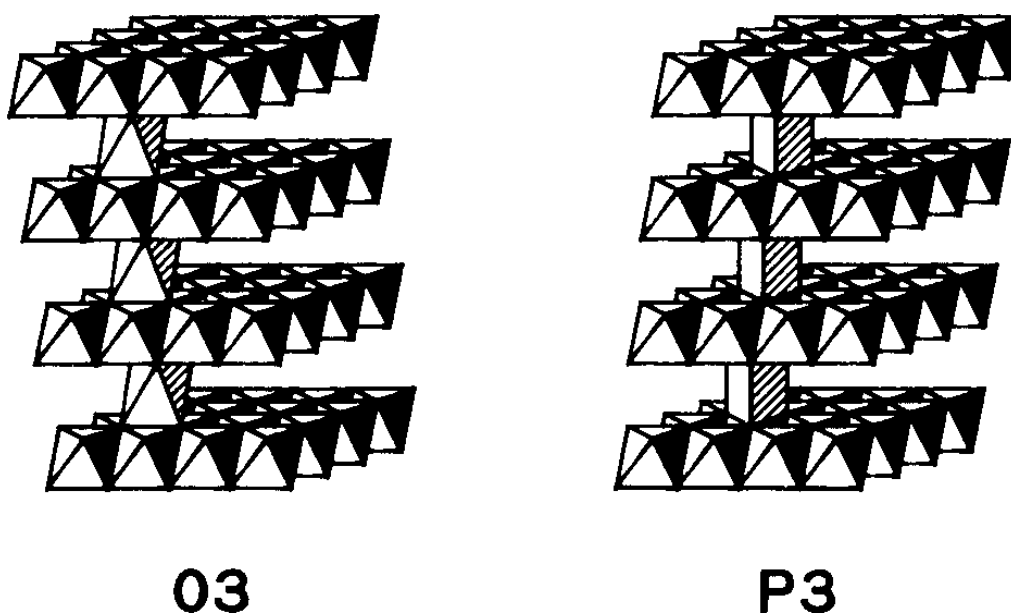
Obr. 2.

Struktura β, γ - MnO_2 (nsutitu)

Technicky významný systém je oxid manganičitý (viz obr. 2). Ten se vyznačuje strukturou s lineárními tunely dvou typů (struktura typu $\beta+\gamma$, zvaná *nsutit* a vzniklá spojením struktur *ramsdellitu* a *pyrolusitu*). Zde pozorujeme *sdílení hran* a z toho plynoucí sdílení jednoho atomu kyslíku třemi osmistěny v souladu s vzorcem MnO_2 . V průmyslově vyráběných bateriích se pak často využívá formy zvané *nsutit* a *birnessit*; ty obsahují tunely obou typů.

Podobné jevy známe i v případě oxidu titaničitého.

Pro lithno-iontové baterie významné jsou katodové materiály typu LiCoO_2 , jejichž struktura je vrstevnatá (viz obr. 3). Právě pro tyto vrstevnaté látky, u nichž se obsah lithia může měnit v širokých mezích, se užívá výraz *interkalační sloučenina*. Nežádka se však tento výraz užívá i pro celou skupinu látek zmiňovaných v tomto odstavci a nejinak tomu bude i v této práci.



Obr. 3.

Vybrané typy struktur LiCoO_2 a příbuzných látek

Jakožto hosté mohou vystupovat jednak kationty, například Li^+ , Na^+ a další, anionty jako BF_4^- , AsF_6^- nebo ClO_4^- a rovněž látky neutrální (AsF_5 nebo námi prokázaný SF_6). Pro kompenzaci náboje iontů vznikají volné elektrony nebo díry, čímž se mění elektrická vodivost hostitele. Poněkud odlišná je inserce iontu H^+ , a to vzhledem k jeho mimořádným vlastnostem. Inserce vodíku je však velmi významná z hlediska aplikace v chemických zdrojích proudu.

Předložená habilitační práce se týká elektrochemických a chemických reakcí, jimiž vznikají či zanikají interkalační sloučeniny a jejich obdoby. Zabývá se pouze systémy zajíma-

vými pro elektrotechnologii, a to hlavně pro objasnění pochodů v elektrochemických zdrojích proudu a jejich vývoj.

Současný stav výzkumu interkalačních sloučenin a jejich praktické aplikace je popsán v řadě monografií a přehledných referátů [1 – 8] včetně referátů autora a jeho žáků [9]. Současnému stavu vývoje palivových článků je rovněž věnována systematická pozornost například v [10]. Jde tedy o mimořádně živé oblasti výzkumu i průmyslového vývoje.

1.2. Vznik a hlavní metody přípravy

Interkalační sloučeniny vznikají zpravidla některou z těchto metod:

- a) přímá syntéza z hostitele a hosta,
- b) syntéza elektrochemická,
- c) působení dalších chemických činidel.

Všechny tyto metody byly v předložených pracích využity. Dlužno podotknout, že elektrochemická příprava nebo rozklad interkalačních sloučenin má bezprostřední obdobu v reakcích probíhajících v některých chemických zdrojích proudu.

1.3. Interkalační a inserční sloučeniny v chemických zdrojích proudu

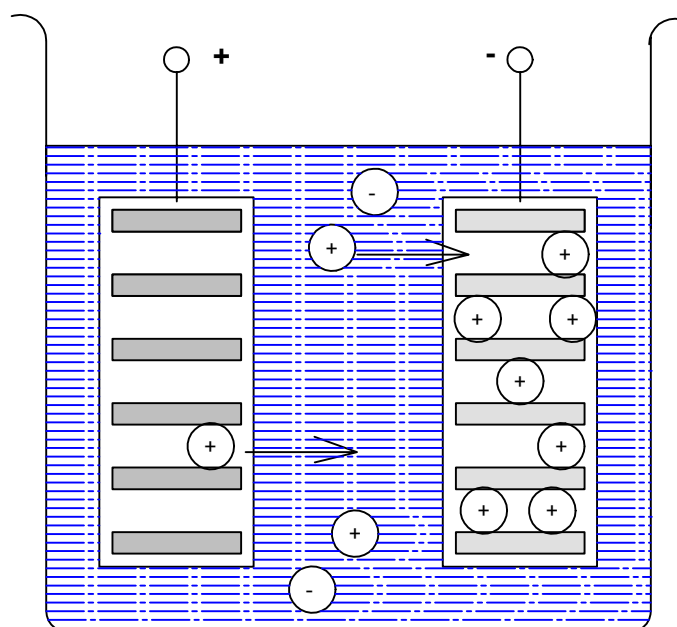
Ideální dvojice elektrodových materiálů je takový pár materiálů, které při procesu nabíjení a vybíjení nemění svou makroskopickou ani mikroskopickou stavbu, tedy ani morfologii, ani strukturu. Veškeré změny v ideální dvojici probíhají tak, že host v nabitém stavu zaplňuje hostitele elektrody jedné polaroty a v procesu vybíjení se stěhuje do elektrody druhé, přičemž se složení elektrolytu nemění. Tak získáme jednak velmi dlouhou dobu života elektrod, jednak potřebu nepatrného množství elektrolytu majícího tak jen funkci pomocné látky. To znázorňuje obr. 4. Hlavními součástmi článku zobrazeného v tomto obrázku jsou dvě interkalační elektrody (typu vrstevnatých sloučenin, například grafit a LiCoO_2) a bezvodý elektrolyt obsahující lithné soli. Při vybíjení se stěhují lithné ionty z jedné elektrody do druhé a při nabíjení opačným směrem, takže složení elektrolytu se nemění.

Tak vznikají lithno-iontové baterie, zvané v zahraničních publikacích názvy „rocking chair cell“ nebo „shuttlecock cell“.

Ve jmenovaném obrázku je schematicky naznačena dvojice elektrod interkalačního typu vytvořených z vrstevnatých sloučenin a lithné ionty putující mezi nimi přes elektrolyt, jehož složení se tudíž nemění. V obrázku naznačený směr proudu odpovídá vybíjení, kdy se

kladné ionty stěhují z kladné elektrody (vlevo) do záporné elektrody (v obrázku vpravo).

Dlužno podotknout, že i procesy v jiných elektrodových materiálech mají podobný charakter. Je tomu tak především v Leclanchéových člancích s elektrodami Zn – MnO₂ a jejich odvozeninách, ve kterých reakce kladné elektrody spočívá v přijímání iontů vodíku do tunelů krystalové struktury MnO₂, a rovněž v lithiových člancích obsahujících tento oxid v kladné elektrodě.



Obr. 4.

Schéma interkalační lithiové sekundární baterie (akumulátoru).

2. Přínos autora v dřívějších pracích

V roce 1967 popsali Bockris, Šepa a Damjanovič [11] pozoruhodné elektrochemické vlastnosti sloučenin zvaných *wolframové bronzy*. Jsou to inserční či interkalační sloučeniny oxidu wolframového s různými kovy a jejich složení lze proto popsat obecným vzorcem M_xWO_3 , kde M je jakýkoli kov. Výsledky citované práce a několika dalších navazujících sdělení se sice ukázaly jako nesprávné, staly se však významným impulzem pro rozvoj interkalační elektrochemie a dalších odvětví elektrochemie pevné fáze. Také autor se proto začal

zabývat wolframovými bronzami a inserčními sloučeninami vůbec. Po první práci o elektrochemii neobvyklé sloučeniny – monoxidu skandia ScO [12] pak vznikla série prací, jež vyústily jednak v objevu současné interkalace čili *kointerkalace* dvou hostů do oxidu wolframového a wolframových bronzů a především vytvoření matematického modelu popisujícího proces vratné interkalace na základě makrofyzikálních veličin, jimiž je změna objemu krystalu vyvolaná interkalací a s ní svázaná změna chemického potenciálu hosta v krystalu. Tato teorie pak byla použita k matematickému modelování difuzních procesů v interkalačních elektrochemických materiálech a k interpretaci experimentálních dat [13 – 17]. Logickým pokračováním potom byly studie elektrochemických procesů využitelných pro konstrukci chemických zdrojů elektřiny a jinde [18].

Interkalační sloučeniny se vyznačují tím, že obsahují částice hosta, jejichž náboj je kompenzován elektrony nebo dírami, a tudíž jejich vodivost je téměř výhradně elektronická. Pokud však je náboj pohyblivých částic kompenzován pevně zabudovanými ionty, vytvoří se tuhý iontový vodič. Ty mají značný význam pro technologii chemických zdrojů proudu a obdobná použití. Proto jsme se jimi rovněž zabývali, i když původně jen jako výhledová náhrada za kapalné elektrolyty. Do dostatečně polárních organických vysokomolekulárních polymerů (polyethylen oxid, polymethyl metakrylát aj.) je totiž možné zabudovat anorganické soli, jako jsou různé soli lithia, a obdržet tak iontově vodivý polymer mající značný význam pro technickou lithiovou elektrochemii a zejména lithné baterie.

To je rovněž předmětem předložené habilitační práce.

3. Předmět habilitační práce

3.1. Nástin

Předmětem sjednocujícím všechny části souboru tvořícího tuto habilitační práci je využití interkalačního principu v moderních chemických zdrojích elektrického proudu. Práce tak zahrnuje tyto skupiny procesů:

- interkalace lithia a sodíku do oxidických elektrodových materiálů,
- interkalační procesy v lithiových bateriích,
- interkalace vodíku do wolframových sloučenin,
- zvýšení přetížitelnosti kyslíko-vodíkového palivového článku použitím elektrokatalyzátorů se schopností interkalace,
- studium iontových vodičů vhodných pro interkalační chemické zdroje proudu.

3.2. Interkalační reakce v bateriích z hlediska termodynamiky a kinetiky

Napětí sekundárního článku či akumulátoru naprázdno je v podstatě dáno rozdílem rovnovážných potenciálů elektrodových reakcí obou jeho elektrod a proudová zatížitelnost pak je určena rychlostí, s jakou příslušné chemické změny mění makročástice elektrodové hmoty v celém jejich objemu. V mnoha případech, především v sekundárních člancích využívajících interkalační princip, je tento proces v podstatě řízen difuzí hosta do částic hostitele a zpět.

V dřívějších pracích jak cizích, tak i autora této habilitační práce, byla vybudována teorie popisující rovnovážný vztah mezi chemickým potenciálem hosta μ a jeho poměrnou koncentrací x (zpravidla vztaženou jako stechiometrický poměr k jedné formuli hostitele):

$$\mu = E F = \mu^0 + \mu^1 \cdot x + RT \ln \frac{x}{1-x} \quad (1)$$

Rovnice (1) zahrnuje i vliv přítomnosti hosta na energetické vlastnosti hostitele, a to prostřednictvím parametru μ^1 .

Koeficient $\mu^1 = \Delta V^2 / (2 V_0 \kappa)$ pak určuje, jak se mění fyzikální vlastnosti hostitele pronikáním dalšího hosta do mřížky již částečně obsazené. Tyto změny se projevují navenek jako změny molárního objemu ΔV hostitele o molárním objemu V_0 při jednotkové koncentraci $x = 1$. Vztah platí jako každý vztah rovnovážné termodynamiky bez ohledu na fyzikální podstatu vzájemného působení hosta a hostitele a byl odvozen za těchto předpokladů:

- a) izotermní objemová kompresibilita κ je číselně shodná pro stlačení i expanzi mřížky a není závislá na koncentraci hosta x ,
- b) částice hosta nevytvářejí žádné ani částečně pravidelné uspořádání čili nadstrukturu a jsou tudíž rozloženy nahodile,
- c) při poměrné koncentraci $x = 1$ jsou všechna místa přístupná pro hosta plně obsazena.

Protože hnací silou difuze není gradient koncentrace, nýbrž gradient chemického potenciálu, je hodnota zdánlivého difuzního koeficientu (při užití gradientů koncentrace) D koncentračně závislá dle Darkenovy teorie a řídí se vztahem:

$$D = D^0 \cdot [1 + K \cdot x],$$

kde koeficient K je v jednoduchém vztahu s veličinou μ^1 , a druhý Fickův zákon je třeba formulovat jako:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\mathbf{D} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right],$$

v němž prostorovou souřadnici značíme symbolem ξ .

Takto modifikované vztahy pro neustálené difuzní procesy byly řešeny pro řadu různých, pro elektrochemickou kinetiku specifických okrajových podmínek [A–1], [19] a získané vztahy pak sloužily k vyhodnocování výsledků získaných na různých interkalačních systémech. Numerické modelování difuzních elektrochemických pochodů může sloužit i jako názorná pomůcka pro jejich výuku. K řešení uvedené parciální diferenciální rovnice byl použit modifikovaný implicitní postup Feldbergův založený na metodě konečných diferencí a řešení soustavy s tridiagonální maticí.

3.3. Přístup k řešení

Vůdčí myšlenkou předkládaného souboru publikací je využití interkalačního principu pro elektrochemické zdroje proudu a příbuzné aplikace. Tomu je také podřízen přístup k řešení. Jako hlavní metodika se užívají standardní elektrochemické techniky modifikované pro daný účel. K tomu pak přistupují fyzikálně chemické metody popisu zplodin reakcí a testování materiálů v modelových člancích. Analogie elektrochemické a chemické interkalace byla využita pro výzkum interkalačních procesů v jiných, pro elektrochemii důležitých látek. Konečně, interkalační látky byly testovány i jako elektrokatalyzátory pro kyslíkové elektrody palivových článků.

4. Dosažené výsledky

4.1. Základní výzkum

Jako čistě základní výzkum lze uvažovat především přípravu nových interkalačních systémů elektrochemickými metodami a popis jejich vlastností. Sem patří především elektrochemická interkalace sodíku do γ -modifikace oxidu manganičitého a její vysvětlení na základě krystalografických vlastností této hostitelské látky [A–7], [20]. Tato látka obsahuje dva druhy tunelů. Zatímco lithium může vstupovat do obou z nich, větší iont sodíkový pak pouze do tunelů větších rozměrů. Tato reakce je vratná a k jejímu popisu byly s úspěchem použity teoretické vztahy odvozené v dřívějších publikacích, jako jsou rovnice 1–1 až 1–6 v publikaci [A–1].

Podobnou strukturou se vyznačuje dvojice látek TiO_2 a RuO_2 (oxid titaničitý a ruthe-

ničitý), jež tvoří tuhé roztoky s libovolným poměrem koncentrací obou složek. Obě látky mají téměř shodné rozměry krystalové mřížky a liší se jen existencí dalšího prázdného pásu v pásovém diagramu u RuO_2 . Ten je proto kvasikovový, zatímco v případě TiO_2 je tento pás zcela zaplněn a TiO_2 je velmi málo vodivý polovodič s šíří zakázaného pásma větší než 3 eV. Práce [A–9] prokázala, že pro snadný průběh interkalace donorového typu je bezpodmínečně nutná dostatečně velká hustota elektronových hladin na Fermiho mezi umožňující přijetí elektronů kompenzujících náboj hosta a že dokonce tato veličina přímo určuje mezní koncentraci interkalátu. Jev vysvětlujeme tím, že při donorové interkalaci ionty vstupují z elektrolytu do dutin mřížky, zatímco jejich náboj kompenzující elektrony postupně zaplňují vodivostní pás na úrovni Fermiho meze. Naopak do polovodivých oxidů interkalace sice probíhá, ale mnohem méně snadno a rozdíl elektrochemických potenciálů interkalace odráží rozdíly v poloze Fermiho hladiny v kovovém a polovodivém materiálu jinak stejných vlastností.

Prokázáno bylo samozřejmě i opačné působení interkalátu [A–8]. Při něm se interkalací lithia do oxidu TiO_2 a WO_3 nejen že zvyšuje elektrická vodivost, ale působí i zánik fotovoltaického jevu ve vrstvě polovodiče bezprostředně sousedící s elektrolytem a chovající se jako Schottkyho přechod.

Bez zajímavosti není ani elektrochemická interkalace lithia do dalších materiálů. Kromě řady oxidů $\text{ScO} - \text{TiO} - \text{VO} - \text{NbO}$, kdy lithium vstupuje do vakancí kationtové podmřížky [A–2], byl prokázán i proces interkalace lithia do oxidovaného supravodiče $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mající rovněž vliv na jeho supravodivost [A–4].

4.2. Interkalační procesy v elektrodoých materiálech pro primární články

Studium elektrochemických interkalačních procesů v materiálech vhodných pro elektrody primárních článků tvořil především blok prací vycházejících z informací získaných na 1. a 2. mezinárodní konferenci o lithiových bateriích, a to především z prací Rouxelových a Yamamotových. V jejich rámci byla především zkoumána elektrodová reakce vrstevnatého oxid-chloridu chromitého v podmínkách elektrochemické interkalace a chování oxidů chromu o složení Cr_3O_8 , Cr_2O_5 a dalších [A–3], [A–5]. Z těchto materiálů byly dokonce sestrojeny zapouzdřené články velikosti 2025, a to ve spolupráci s tehdejší státním podnikem Bateria Slaný.

4.3. Elektrodové materiály pro sekundární články

Jednou z velmi důležitých elektrodoých hmot pro kladné elektrody sekundárních lithiových a lithno-iontových baterií jsou oxidy typu $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ a $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$. Hlavní problém omezující životnost těchto elektrodoých materiálů je přílišné ochuzení o lithium, které může nastat při přebíjení těchto sekundárních článků. Dnes nabízené články proto obsahují elektroniku tomuto přebíjení zabráňující. Podstatou problému je zhroucení vrstevnaté struktury materiálu při odstranění většího množství lithia z mezivrstevných rovin a postupné přibližování hypotetickému nestabilnímu vrstevnatému oxidu CoO_2 . Předmětem práce [A–6] je pokus zabránit tomuto zhroucení a tím i destrukci elektrody tím, že v materiálu je část lithia nahrazena sodíkem. Sodné ionty jsou v důsledku svého většího poloměru daleko méně pohyblivé a při přebíjení, které již ohrožuje stálost mřížky $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$, proto odstranění sodných iontů nehrozí a materiál o složení $\text{Li}_{1+x}\text{Na}_y\text{CoO}_2$ je vůči přebíjení mnohem odolnější.

V dnešních lithiových a lithno-iontových sekundárních člancích se zpravidla užívají materiály o složení $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, v němž nadbytek iontů niklu působí obdobným způsobem.

Lithno-iontové baterie zpravidla užívají jako zápornou elektrodu uhlík. To umožnilo vyloučit užívání kovového lithia, představujícího jisté požární nebezpečí, a nahradit ho interkalační reakcí lithných iontů. Elektrochemická interkalace do grafitu je, jak už v úvodu bylo zmíněno, jedním z nejdéle známých interkalačních procesů a je svázána s vrstevnatou strukturou tohoto materiálu. Často se však též uvažovalo použití jiných uhlíkatých materiálů, jež mají výraznou amorfní strukturu. Práce [A–10] se zabývala srovnáním různých druhů poloamorfního uhlíkatého materiálu, a to sazí různého druhu. Porovnáním jejich vlastností se ukázalo, že reakce na záporné elektrodě nemá charakter interkalační, tj. objemové reakce, ale je úzce svázána s povrchem uhlíkatých částic.

4.4. Bifunkční katalyzátory pro palivové články

Kyslíkovodíkové palivové články ke své činnosti vyžadují dvě elektrody opatřené katalyzátory příslušných elektrodoých reakcí. V dosavadním provedení palivových článků se téměř výhradně užívají katalyzátory na bázi uhlíku impregnovaného nepatrným množstvím kovů skupiny platiny. Vyvinuli jsme speciální katalyzátor připravovaný chemickou cestou reakcí manganistanu draselného s uhlíkem o velmi dobré elektrické vodivosti a mimořádně velkém měrném povrchu. Reakcí vzniklý oxid manganu dobře lpí na zrnech uhlíku a je s nimi

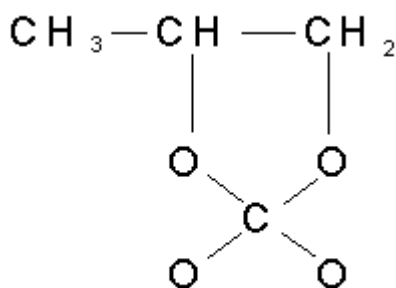
ve výborném elektrickém kontaktu, takže celkový vnitřní odpor elektrody je nízký. Navíc katalyzátor je velmi levný a může být v elektrodě obsažen ve velkém množství. To jednak kompenzuje jeho menší účinnost a jednak umožňuje jeho činnost jakožto interkalační elektrody sekundárního článku, a to reakcí interkalace vodíku a jeho zpětné odstranění nadbytkem plynného kyslíku. Získá se tak elektroda dobře snášející krátkodobá přetížení a pulzní odběry a navíc se rýsuje možnost sestavení akumulátoru nabíjeného přívodem vodíku a kyslíku přímo do článků. Princip vzbudil značný ohlas na konferenci CHISA v roce 1996 [21] a byl publikován jako editorem časopisu vyžádaná publikace [A-11]. Na ni pak navazuje publikace [A-12].

Stejný princip přípravy elektrodových hmot byl úspěšně využit i pro kladné elektrody lithiových sekundárních baterií [22]. Také v tomto případě se příznivě projevuje zkrácení difuzní dráhy, zvětšení aktivního povrchu a zlepšení elektrického kontaktu na proudovou zatížitelnost kladných elektrod lithiových článků.

4.5. Pevné a gelové elektrolyty pro interkalační pochody

Nedílnou složkou všech elektrochemických systémů je elektrolyt. Pro lithiovou interkalační elektrochemii pak musíme použít naprosto suchý elektrolyt obsahující lithné soli. Kapalné elektrolyty se připravují rozpuštěním takové soli v bezvodých organických rozpouštědlech přiměřených vlastností. Takové rozpouštědlo musí být především aprotické, což znamená, že jeho molekula neobsahuje žádný „kyselý“, tj. reaktivní atom vodíku. Dále musí mít dostatečně vysokou poměrnou permitivitu.

Jedním z takových rozpouštědel je propylenkarbonát o vzorci:



jehož poměrná permitivita $\epsilon = 40 - 50$ se přibližuje permitivitě vody. Je výborným rozpouštědlem jak pro organické látky a polymery, tak i pro anorganické soli.

Pro moderní lithiové a lithno-iontové baterie, jakož i pro elektrochromní displeje a modulátory světla a superkondenzátory pak hledáme elektrolyty pokud možno plastické nebo gelovité konsistence. Takové gely lze připravit mimo jiné rozpuštěním vhodného polymeru v organickém elektrolytu.

Předmětem práce [A–13] a [23] je nový, námi vyvinutý gelovitý elektrolyt připravený polymerací polymethylmetakrylátu (PMMA) obsahujícího přídavek roztoku lithné soli v propylenkarbonátu a odléváním do formy tenké fólie. Práce obsahuje stanovení hlavních elektrických vlastností těchto gelovitých elektrolytů. Pro stanovení podílu jednotlivých iontů (ionty Li^+ a anionty ClO_4^- nebo BF_4^-) byla vyvinuta nová metoda založená na měření rovnovážných potenciálů koncentračních článků s lithiovými elektrodami. Výsledkem měření je zjištění, že ionty lithia jsou daleko méně pohyblivé než daleko větší anionty. Elektrolyty jsou použitelné při teplotách do -25 až -40°C ; při větším ochlazení dochází k přeměně polymeru ze stavu elastomerního do krystalického. To je provázeno značným stoupanutím měrného odporu a uplatněním kapacitního charakteru jeho chování. Avšak i při teplotách pod touto teplotou transformačního přechodu je efektivní permitivita bližší permitivitě kapalného propylenkarbonátu spíše než polymethylmetakrylátu. To spolu s vysokou vodivostí gelů ukazuje na charakter uložení molekul polymeru v gelu.

5. Souhrn

Předmětem prací tvořících tuto habilitační práci je reakce elektrochemické interkalace a její význam pro technologii chemických zdrojů proudu.

Přínos pro základní výzkum spočívá v vybudování termodynamického a kinetického pohledu na interkalační reakci a v objasnění interkalačních reakcí v několika dosud neznámých systémech. Z hlediska aplikačního je podstatný vývoj lithiového článku s katodou z oxidů chromu, zvýšení životnosti LiCoO_2 , vývoj nového druhu elektrokatalyzátoru pro palivové články a ověření činnosti gelového polymerního elektrolytu s dobrou mrazuvzdorností pro lithné baterie a elektrochromní prvky.

6. Závěr

Společným záměrem při formulaci úloh pro předkládané publikace a pro habilitační práci z nich složenou bylo:

- a) prohloubit naše znalosti o elektrochemických i chemických interkalačních procesech zejména se vztahem k elektrotechnologii,
- b) využít tyto procesy pro vývoj pokročilých technologií v oblasti chemických zdrojů proudu a elektrochromních modulátorů světla.

Po metodické a organizační stránce bylo významné maximální začlenění studentů do těchto prací tak, aby tito studenti získali co největší znalosti v oblasti samostatné tvůrčí práce.

7. Přehled použité literatury

7.1. Práce tvořící předloženou habilitační práci (skupina A)

- [A–1] Vondrák, J.: Electrochemical Absorption of Hydrogen in Metallic Oxides I. The Theory of Diffusion Processes with Variable Diffusion Coefficient, *Electrochim. Acta* **29**, 1191 (1984).
- [A–2] Vondrák, J., Bludská, J., Belan, J., Lazarev, V. Ju., Bogatov, Yu. E.: The Electrochemical Insertion of Alkali Metals in Transition Metal Monoxides, *Electrochim. Acta* **34**, 447 (1989).
- [A–3] Jakubec, I., Vondrák, J., Bludská, J.: Intercalation of Alkali Metals in Chromium Oxide-Chloride, *Electrochim. Acta* **34**, 447 (1989).
- [A–4] Vondrák, J., Jakubec, I., Bludská, J., Skácel, V.: The Electrochemical Insertion of Alkali Metals into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconductor, *Electrochim. Acta* **35**, 995 (1990).
- [A–5] Jakubec, I., Vondrák, J., Bludská, J.: The preparation and electrochemical properties of chromium oxides CrO_x both in lithium and sodium electrolytes, *J. Power Sources* **39**, 133 (1992).
- [A–6] Bludská, J., Vondrák, J., Stopka, P., Jakubec, I.: The Increase of Stability of LiCoO_2 Electrodes by Cointercalated Sodium, *J. Power Sources* **39**, 313 (1992).
- [A–7] Vondrák, J., Bludská, J., Jakubec, I.: Sodium Insertion in Manganese Oxide Electrodes, *Electrochim. Acta* **37**, 603 (1992).
- [A–8] Vondrák, J., Jakubec, I., Bludská, J.: The Photovoltaic Properties of a Lithiated TiO_2 Electrode, *Coll Czech. Chem. Commun.* **57**, 1629 (1992).
- [A–9] Vondrák, J., Bludská, J., Jakubec, I.: Insertion of Lithium Into $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ Electrodes, *J. Power Sources*, **44**, 547 (1993).
- [A–10] Vondrák, J.: Electrochemical Incorporation of Lithium into Carbon Black, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 1158 (1995).
- [A–11] Vondrák, J., Sedlaříková, M., Novák, V.: Electrocatalysts Based on Carbon – Manganese Oxide for Alkaline Fuel Cell Cathodes, *J. New Mater. for Electrochem. Syst.*, **1**, 25 (1998).
- [A–12] Vondrák, J., Sedlaříková, M., Reiter, J., Hodal, T.: Polymer Gel Electrolytes for Electrochromic Devices, *Electrochimica Acta* **44**, 3067 (1999).
- [A–13] Bezdička, P., Grygar, T., Klápště, B., Vondrák, J.: MnO_x/C composites as electrode materials. I. Synthesis, XRD and cyclic voltammetric investigations. *Electrochim. Acta*, **45**,

913–20 (1999).

7.2. Ostatní

- [1] Bevan, D. J. M., Hagemuller, P.: *Non-Stoichiometric Compounds: Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds*, Pergamon Press, **1973**.
- [2] Pistoia, G. (edit.): *Lithium Batteries, Developments and Perspectives*, Elsevier, **1994**.
- [3] Munshi, M. Z. A. (edit.): *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*, World Scientific International Publishers, **1992**.
- [4] Vondrák J.: Interkalační sloučeniny, v: *Speciální technologie a materiály*, J. Šesták, Z. Strnad a A. Tříška (edit.), Academia, Praha **1993**, str. 466–483.
- [5] Whittingham, M. S., Jacobson, A. L. (edits.): *Intercalation Chemistry*, Academic Press, **1982**.
- [6] Venkatesetty, H. V. (edit.): *Lithium Battery Technology*, The Electrochemical Society, Inc., J. Wiley & sons, N. York, **1984**.
- [7] Gellings, P. J., Bouwmeester, H. J. M. (edits.): *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, **1997**.
- [8] Rand, D. A. J., Woods, R., Dell, R. M. (edits.): *Batteries for Electric Vehicles*, John Wiley, N. York, **1998**.
- [9] *Přehledné referáty autora předložené práce a jeho žáků:*
- [9a] Vondrák, J.: Metody přípravy wolframových bronzů, *Chem. Listy* **70**, 3298 (1975).
- [9b] Vondrák, J.: Analýza wolframových bronzů, *Chem. Listy* **71**, 561 (1977).
- [9c] Vondrák, J.: Lithiové baterie, *Sděl. Tech.* **9/1983**, 323.
- [9d] Vondrák, J., Bludská, J.: Elektrochemické zobrazovače, *Sděl. Tech.* **7/1984**.
- [9e] Vondrák, J.: Lithiumbatterien, *Radio u. Fernsehen* **33**, 529 (1984).
- [9f] Vondrák, J., Bludská, J.: Elektrochromní zobrazovače, *Sděl. Tech.* č. 7, (1984).
- [9g] Bludská, J., Vondrák, J.: Využití elektrochromních materiálů v automobilovém průmyslu, *Slaboproudý obzor* **50**, č. 2, 1989.
- [9h] Bludská, J., Vondrák, J.: Elektrochromismus, *Chem. Listy* **85**, 776 (1991).
- [9i] Bludská, J., Vondrák, J.: Vodíkové inserční sloučeniny, *Chem. Listy* **86**, 498 (1992).
- [9j] Jakubec, I.: Interkalační látky a jejich chemické a elektrochemické vlastnosti, *Chem. Listy* **80**, 703 (1986).

- [10] Lovering, D. E. (edit.): *Journal of the Power Sources*, zvláštní číslo věnované palivovým článkům, **86**, č. 1–2 (2000).
- [11] Šepa, D. B., Damjanović, A., Bockris, J. O'M.: *Electrochim. Acta* **12**, 746 (1967).
- [12] Vondrák, J., Brožek, V., Dufek, V.: *Monatshefte f. Chemie* **103**, 123 (1972).
- [13] Vondrák, J., Balej, J.: *Electrochim. Acta* **18**, 1017 (1973).
- [14] Vondrák, J., Balej, J.: *Coll Czech. Chem. Commun.* **40**, 272 (1975).
- [15] Vondrák, J., Balej, J.: *Coll Czech. Chem. Commun.* **40**, 3298 (1975).
- [16] Vondrák, J., Balej, J.: *Electrochim. Acta* **20**, 283 (1975).
- [17] Vondrák, J., Zámečník, L.: *Coll Czech. Chem. Commun.* **46**, 1 (1981).
- [18] Vondrák, J., Jakubec, I., Bludská, J.: *J. Power Sources* **14**, 141 (1985).
- [19] Vondrák, J., Jakubec, I., Bludská, J.: Diffusion Controlled Electrochemical Intercalation in Oxidic Electrode Materials, Solid State Chemistry, Karlovy Vary 1986.
- [20] Vondrák, J., Jakubec, I., Bludská, J.: The Electrochemical Insertion of Alkali Metals in Transition Metals Monoxides, International Meeting of ISE, Vilnius 1986.
- [21] Vondrák, J., Sedlářiková, M., Foršt, V.: Electrode material for fuel cell cathodes based on carbon and manganese oxide, *12th International Congress of Chemical and Process Engineering „CHISA“, 4th European Symposium on Electrochemical Engineering*, ext. abstr., Vol. 9, p. 72, abstract No. P9. 108.
- [22] Vondrák, J., Sedlářiková, M., Reiter, J., Hodal, T.: PMMA Based Gel Electrolytes For Lithium Electrochemistry, *Chemické zdroje elektrické energie XXI, Brno 1998*, str. 11.
- [23] Vondrák, J., Sedlářiková, M., Hodal, T.: Gel polymer Electrolytes for Electrochromic Devices, *3rd International Meeting on Electrochromism*, M. Green (edit.), Imperial College, London, 1st – 3rd Sept. 1998.

8. Abstract

The electrochemistry of intercalation compounds plays a great role in modern electrochemical power sources. First, the thermodynamics and diffusional kinetics of their formation was analysed. As the main part, the insertion of lithium into variety of materials was studied. Transition metal monoxides, manganese, cobalt, titanium, tungsten, and chromium oxides and high-temperature superconductors were used as host substances. General rule concerning the dimensions of host lattice and ionic ratio of inserted particles was established. It was confirmed by observation of sodium insertion into $\gamma\text{-MnO}_2$, which proceeds in the broader channels only. The LiCoO_2 compound was stabilised successfully by co-intercalation of sodium, again indicating the importance of ionic radii. A coin battery 2025 size was manufactured using chromium oxides.

Finally, two new systems or compounds were prepared and their properties investigated. First. It is a new gel polymer electrolyte based on PMMA gels and suitable for electrochromics and lithium ion batteries. Second, a new electrocatalyst for oxygen electrodes of hydrogen fuel cells has shown an enhanced capacity which offered better function of the fuel cell battery in the case of short current overloads, the catalyst being called as bifunctional.