

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Ústav elektrotechnologie FEKT

Doc. Ing. Jiří Vondrák, DrDc.

**MATERIÁLOVÝ VÝZKUM  
PRO CHEMICKÉ ZDROJE PROUDU**

MATERIAL RESEARCH FOR CHEMICAL POWER SOURCES

TEZE PŘEDNÁŠKY  
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ V OBORU  
„ELEKTROTECHNICKÁ A ELEKTRONICKÁ TECHNOLOGIE“



BRNO 2004

**Klíčová slova:**

Elektrochemické zdroje proudu  
Materiálový výzkum  
Interkalační sloučeniny  
Palivové články  
Gelové elektrolyty

**Key words:**

Electrochemical power sources  
Material science  
Intercalation compounds  
Fuel cells  
Gel electrolytes

## Obsah

Představení autora .....	4
Úvod .....	5
Interkalační sloučeniny.....	6
Kladná elektroda lithno-iontové baterie.....	8
Záporná elektroda lithno–iontové baterie .....	10
Elektrická dvojvrstva na grafitové elektrodě .....	12
Elektrochromismus.....	14
Gelové polymerní elektrolyty.....	16
Interkalační elektrokatalyzátory .....	18
Spoluúčast studentů na výzkumu .....	19
Poděkování .....	20
Použitá literatura.....	20
Abstract.....	21

## Představení autora

### **Doc. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.**



Narozen 15. 10. 1935 v Praze v rodině vědeckého pracovníka

Gymnasium absolvoval v r. 1946-1953 v Praze

Studium: Vysoká škola chemicko – technologická, fakulta anorganické technologie 1953-1958 (s červeným diplomem)

Poté nástup do zaměstnání: Ústav anorganické chemie AV ČR v Praze (nyní v Řeži), dodnes, nyní jako vedoucí vědecký pracovník

Odborná činnost: po dobu studií chemie polovodičů – publikace 1957 o polovodivém PbO, práce s  $Tl_2Se$  a dalšími polovodiči

1958-1966 výzkum elektrochemické technologie anorganických sloučenin

1966 dodnes: elektrochemie pevné fáze (polovodiče, iontové vodiče a interkalační sloučeniny) zejména pro oblast elektrochemických zdrojů proudu, konstrukce elektronických měřicích přístrojů pro elektrochemii

spolupráce s FEKT VUT Brno: od poloviny sedmdesátých let, komise pro závěrečné zkoušky a oponentury projektů, nyní zakotveno písemnou dvoustrannou smlouvou

od r. 1988: spolupráce s Ústavem elektrotechnologie FEKT VUT – obor materiálového výzkumu – elektrochemická koroze lepených spojů, komponenty lithiových baterií, palivových článků aj.

Publikace: cca 80 článků v impaktovaných nadnárodních časopisech, kolem 150 citací, 13 patentů, 1 monografie, 80 – 100 přednášek včetně vyžádaných, členství v organizačních výborech

Pořádání 6. mezinárodní konference o elektrochromismu a každoročních konferencí ABA

Zvláštní zájmy: matematika (Laplaceovy transformace, numerická matematika, diferenciální rovnice), elektronika (analogová měřicí technika)

Zahraniční střednědobé pobyty: Moskva (býv. SSSR), Warszawa (Polsko), Bělehrad (býv. Jugoslavie), Řím (Itálie), Lappeenranta – Finsko, Paříž (Francie), Jülich (SRN)

Jazykové znalosti: Anglicky, německy, rusky velmi dobře

Francouzsky, japonsky pasivně

# Materiálový výzkum v elektrochemických zdrojích proudu

## 1 Úvod

Nárůst zájmu o chemické zdroje proudu nastal počátkem šedesátých let, kdy vyvstala potřeba nových zdrojů pro přenosná a mobilní zařízení. Z počátku se studovaly především elektrochemické palivové články. Naftová krize kolem r. 1972 iniciovala zájem o další zdroje, především založené na elektrochemii kovového lithia. Všechna tato zařízení vyžadují rozsáhlý výzkum a vývoj nových materiálů a jsou proto neoddelitelně spojeny s materiálovým výzkumem.

Neuvažujeme – li konstrukční a pomocné součásti, obsahuje každý chemický zdroj dvě elektrody – kladnou a zápornou – vyznačující se elektronovou vodivostí a iontově vodivý elektrolyt. Materiály v nich obsažené jsou předmětem téměř celoživotního studia autora a jeho spolupracovníků.

Z chemického hlediska nejzajímavější jsou elektrodové materiály, zvané interkalační. Ty se vyznačují tím, že elektrodové reakce v nich probíhají pouze jako vkládání nebo odnímání pohyblivých iontů ze struktury, která navenek výrazně nemění vzhled ani morfologii. Tyto materiály mají ve své krystalové struktuře pravidelně rozmístěné dutiny nebo tunely schopné přijmout malé ionty nebo molekuly. Nejstarší známé sloučeniny tohoto typu jsou interkalační sloučeniny grafitu a název byl zaveden právě pro tyto látky. Dalšími typy jsou sloučeniny vznikající ve vrstevnatých oxidech nebo oxidech s tunelovou a třírozměrnou strukturou. Kombinací těchto dvou typů se dospělo k dnešnímu modelu – iontové baterie dnešního typu.

Dalším druhem moderních zdrojů proudu jsou elektrochemické palivové články. V těchto látkách se plynná paliva (vodík nebo kyslík, zpravidla atmosférický) mění na příslušné ionty z současně vzniká elektrický proud. K tomu účelu je třeba užívat katalyzátory, Dosud nejlepšími katalyzátory jsou kovy platinové. Jejich náhrada kovem méně drahým nebo jeho sloučeninami je velmi žádoucí. Předmětem našeho úsilí je použití látek příbuzných interkalačním sloučeninám jakožto katalyzátorů.

Koncepčně je chemickým zdrojům proudu velmi blízký elektrochromní jev. Zařízení tento jev využívající má rovněž dvě elektrody a elektrolyt a na ně se přivádí napětí vhodného směru. Tím v elektrodách nastávají – podobně jako v akumulátoru – elektrodové reakce. Elektrochromní zařízení je sestaveno tak, aby reakcemi vyvolaná změna barev nebo transparentnost byly co nejlépe pozorovatelné a mohly být využity pro řízení světelného toku.

Posledním jevem a od něho odvozeným prvkem souvisejícím s chemickými zdroji proudu jsou elektrochemické superkondenzátory. V nich se nabíjením inertní elektrody v inertním elektrolytu hromadí u elektrod ionty a takto vzniklá oblast prostorového náboje slouží pro akumulaci energie. S chemickými zdroji proudu tyto součástky souvisejí především technologicky použitými materiály a způsobem výroby.

Elektrochemie zdrojů proudu je typickým mezioborovým jevem, což se projevuje i v obtížích názvoslovného typu. Například, pojmy „anoda“ a „katoda“ jsou v elektrotechnice a chemii pojaty odlišně. Aby se předešlo nejasnostem, jsou v této práci nahrazeny výrazy „kladná elektroda“ a „záporná elektroda“, které jsou jednoznačné.

Tato práce pojednává významu interkalačních sloučenin pro elektrochemické zdroje proudu a je založena na výzkumné činnosti UETE FEKT Brno a UACH AV ČR v Řeži.

## 2 Interkalační sloučeniny

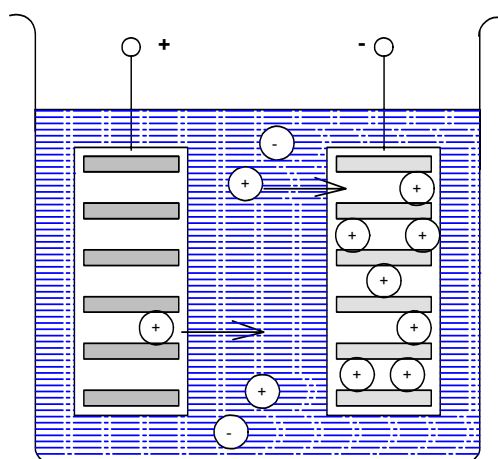
Pojem „interkalační sloučeniny“ byl zaveden ve dvacátých letech pro sloučeniny vznikající vkládáním iontů nebo malých molekul do krystalů látek s krystalograficky podmíněnými a navzájem komunikujícími dutinami nebo vakancemi. Původně se tak označovaly látky vzniklé z krystalického grafitu a disulfidů kovů IVb až VIb podskupiny.

V této studii se pojem „interkalační“ užívá i pro látky dalších typů, jako jsou látky typu pervoskitů nebo látky tunelové [1,2].

### 2.1 Interkalační sloučeniny a zdroje proudu

Po publikaci Bockrisově a jeho spolupracovníků [3], která popisovala udánlivé elektrokalytické vlastnosti interkalačních sloučenin oxidu wolframového (wolframových bronzů) vstoupily látky tohoto druhu do ohniska zájmu. V důsledku naftové krize v sedmdesátých letech započalo intenzivní hledání nových látek pro chemické zdroje, a to látek vhodných pro akumulaci a výrobu elektrické energie. Z hlediska hmotnosti nikdy nebude nalezen lehčí a tudíž větší měrnou energii zprostředkující pevný prvek než lithium, a proto volba zákonitě padla na interkalační sloučeniny lithia. Vznikly tak lithiové baterie, a to jednak *primární*, dodávající jisté množství energie obsažené v podobě chemické ve svých komponentách, jednak *sekundární* neboli *akumulátory*, do nichž lze opakovaně energii vkládat při nabíjení a odebírat při vybíjení [4].

Primární lithiové články se užívají v mikroelektronice, zdravotnictví a zbraňových systémech a jsou všeobecně známy svou mimořádnou životností a skladovatelností. Jejich výroba probíhá v mnohamilionových sériích a jejich základní výzkum je v podstatě uzavřen. Jiná situace je u lithium-iontových článků (pro ně lze z českého chemického názvosloví odvodit výstižnější název *-iontové články*) a jejich výzkum a vývoj je v současné době v očekávání rozsáhlého pokroku v oblasti akumulátorů většího výkonu pro pohon elektromobilů [5]. Na zmíněné konferenci se téměř neobjevily příspěvky o primárních článcích. Naopak řada studií předváděla články pro výkon 1 až 50 kW, a to pro elektrickou trakci. Ideový princip lithno-iontového článku ukazuje obrázek 1.



Obr. 1 Princip lithno-iontového akumulátoru

Obě elektrody článku jsou interkalačního typu a ionty lithné při činnosti článku přecházejí z jedné elektrody do druhé nebo zpět. Celkové složení elektrolytu se při tom nemění. Každý

článek má tedy tři funkční složky, a to dvě elektrody a elektrolyt. Všechny tyto složky jsou [5] produktem intenzivního výzkumu a jsou pojednány i v této studii.

## 2.2 Termodynamické vlastnosti interkalačních sloučenin

Jednou ze základních úloh naší činnosti bylo podat termodynamický rozbor vzniku elektrického napětí (čili *potenciálu*) včetně vlivu koncentrace interkalační složky [6,7]. Při tom se vyšlo ze vztahu určujícího Gibbsovu volnou energii pomocí součinitele kompresibility:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta H}{\partial V^2}\right)_V = \frac{1}{V \cdot \kappa} \quad (1)$$

kde  $\Delta H$  označuje změnu enthalpie při chemické reakci,  $V$  je molární objem a symbol  $\kappa$  má význam isotermické stlačitelnosti při všesměrovém (“hydrostatickém”) tlaku.

Tak jsme odvodili vztah pro koncentrační závislost chemického potenciálu  $\mu$  na poměrné koncentraci interkalátu  $x$  (platí vztah  $0 \leq x \leq 1$ ), který je definován jako podíl počtu obsazených míst k celkovému počtu míst v krystalové mřížky:

$$\mu = \mu^0 + \mu^I(x) + RT \cdot \ln \left[ \frac{x}{1-x} \right] \quad (2)$$

Tento vztah je odvozen za předpokladu, že interakce sousedních obsazených míst je dána jen jejich koncentrací a roste úměrně  $x^2$ . Funkce  $\mu^I$  je pak lineární s konstantou úměrnosti vázanou jednoduchým vztahem s kompresibilitou a se změnou objemu vyvolanou reakcí. Pak lze snadno definovat standardní stav a stanovit aktivitní koeficient interkalátu  $\gamma$ . Podle obecných pravidel a podle Darkenovy teorie pak určíme i závislost zdánlivého difúzního koeficientu  $D$  na koncentraci vztahem:

$$D = D_0 \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln x} \right) \quad (3)$$

kde symbol  $D_0$  má význam pravého termodynamického difúzního koeficientu.

Oba vztahy jsme použili k numerickému řešení kinetiky interkalačních procesů a rychlosti šíření interkalační reakce v plošných prvcích s nezanedbatelným laterálním odporem (zjednodušený model elektrochromního okna). K výpočtu koncentrace z lokální hodnoty potenciálu byla použita metoda *regula falsi*, zatímco k výpočtu rychlosti difuze při proměnném difúzním koeficientem implicitní metoda sítí [9].

Tímto postupem se nám zdařilo teoreticky objasnit a zdůvodnit některé pozorované jevy, především tvar a asymetrii voltmetrických vln pozorovaných na interkalačních elektrodách.

## 2.3 Podstata materiálového výzkumu

Materiálový výzkum leží na hranici mezi přírodovědným „základním“ výzkumem látek a jejich technologickou aplikací. Základem je vždy situace, kdy nastane potřeba vývoje nové látky s novými vlastnostmi. Základní výzkum se pak zajímá chemickou syntézou nové látky a jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Po rámcovém ujasnění možné technologie nastane příprava průmyslové výroby a ověření její správnosti. Poté následují testy látky v podmínkách reálné aplikace. Pozoruhodné je, že v každém okamžiku aplikační stánky materiálového výzkumu mohou vyvstat podněty na studium přípravy a vlastností dalších látek, a to často bez jakékoli přímé aplikace. Základní výzkum tak získává řadu podnětů.

V oblasti elektrochemie pevné fáze musíme nejprve novou látku připravit. Následuje její charakterizace fyzikálními metodami jako RTG difrakční analýza, studium optických a magnetických spekter, morfologie a vlastností povrchu částic.

## **2.4 Přehled systémů a komponent proudových zdrojů studovaných empiricky v naší skupině**

Ve spolupráci mezi UACH AV ČR a UETE FEKT VUT jsme se zaměřili na tyto skupiny látek a jevů:

Materiály pro kladnou elektrodu lithno-iontových baterií

Materiály pro zápornou elektrodu lithno-iontových baterií

Aprotické gelové polymerní elektrolyty

Interkalační elektrody pro elektrochromní prvky

Použití interkalačních sloučenin jako katalyzátorů v palivových článcích

Chování inertních elektrod v aprotickém elektrolytu pro elektrochemické superkondenzátory.

## **2.5 Autorská práva a důvěrná data**

Některé práce uváděné v této studii byly podporovány českým průmyslovým podnikem a připravuje se jejich patentování. Týká se to především použití speciálního grafitu zvaného grafit expandovaný. Z tohoto důvodu nelze uvádět podrobnější údaje.

## **3 Kladná elektroda lithno-iontové baterie**

Jako dnes nejvíce perspektivní se uvažuje materiál o přibližném vzorci  $\text{LiCoO}_2$ , jehož strukturu tvoří rovinné útvary. Ty se skládají ze dvou vrstev kyslíkových iontů, mezi nimiž je vrstva iontů kobaltu. Střídají se tak vrstvy podle snadno srozumitelného vzorce ABA-ABA-ABA. Mezi sousedními vrstvami kyslíkových iontů tak existuje prostor, v němž panují pouze málo pevné van der Waalovy vazby a do nichž je již při syntéze vložen kation lithný: Článek sestavený z kovového lithia a z elektrody vyrobené z  $\text{LiCoO}_2$  má počáteční napětí poměrně nízké, ale při nabíjení lze bezpečně dosáhnout až 4,2 nebo i více V. Měrná energie takového článku proto je velmi vysoká a proto je materiál středem značné pozornosti. Jeho zásadní nevýhodou je velmi choulostivá struktura elektrody v nabitém stavu. Tehdy by napětí mělo vystoupit až k 5 V. Přitom však oxid zcela zbavený lithia je chemicky velmi nestabilní a rozkládá se, často natolik bouřlivě, že může způsobit explozi přebíjeného článku. Zaměřili jsme se proto na zvýšení jeho stability chemickými prostředky.

### **3.1 Stabilizace materiálu kointerkalací sodíku**

Podle naší publikace [10] je možno stabilizovat strukturu tohoto kobaltitanu tím, že část lithných iontů nabradíme ionty sodnými. Ty jsou větší a proto daleko méně ochotné při intenzivním nabíjení opouštět van der Waalovy roviny. Materiál lze připravit reakcí v pevné fázi tepelným zpracováním směsi uhličitanů, dusičnanů nebo acetátů kobaltu, lithia a sodíku při teplotách až 800 °C.

### **3.2 Deposice oxidu na grafitickém nosiči**

Průmyslový partner vyrábí elektricky velmi dobře vodivý grafit s velmi členěným povrchem, a to procesem expanse nebo exfoliace. Ten probíhá ve dvou stupních. V prvním se vytvoří interkalační sloučenina grafitu s kyselinou sírovou a ve druhém stupni se kyselina sírová z materiálu vytěsňuje. Vzniknou tak částice „expandované“, kdy se od sebe oddělují

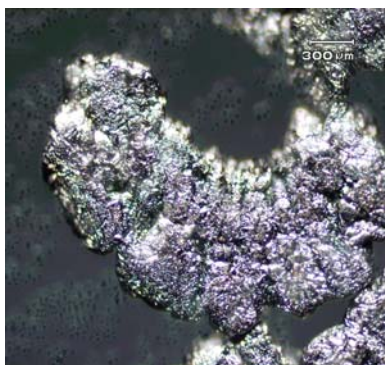


jednotlivé grafické vrstvy. Při úplném oddělení by výrobek dosáhl měrného povrchu asi  $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . V praxi dosažené hodnoty 50 až  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  svědčí o tom, že zhruba 5 až 10% vrstev je odděleno od zbylého materiálu. Přehled typických hodnot povrchu ukazuje následující tabulka 1.

Tab.1. Vybrané vlastnosti různých typů expandovaného grafitu

označení	Zbytkový $\text{SO}_3$ [%]	Specifický povrch [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	Růst povrchu expanzí
EG - A	0,020	68,61	254 krát
EG – B	0,055	21,05	23 tkrát
EG - PM - P	0,175	42,22	103 krát

Následující mikrofotografie ukazuje tvar vybrané částice této látky.



Obr.2. Mikrostruktura expandovaného grafitu

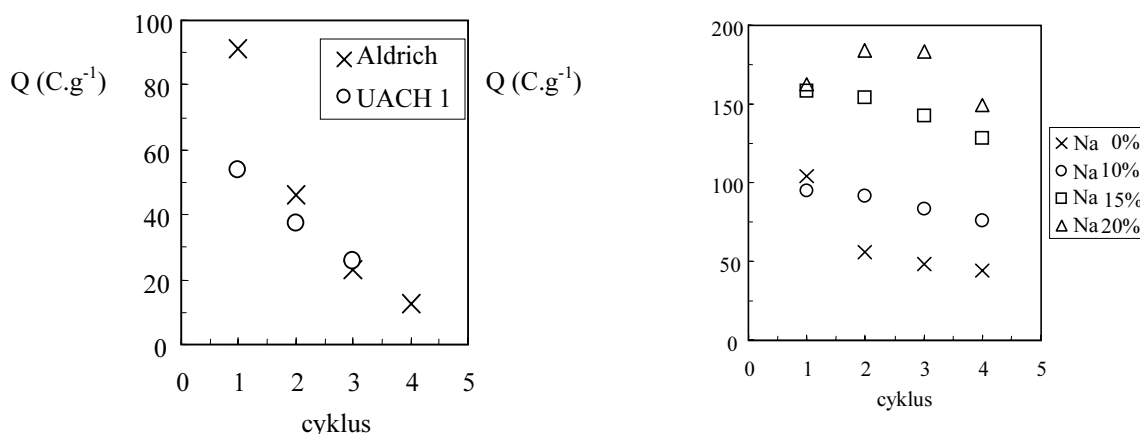
Náš postup spočívá v impregnaci tohoto velmi voluminózního grafitu roztoky solí vedených sloučenin. Následným vysušením a tepelným zpracováním pak vznikne konečný produkt.

Vzhledem k zamýšlené patentové ochraně a zavedení průmyslové výroby nelze do písenného materiálu uvádět podrobnosti, zejména o postupu syntézy materiálu.

### 3.3 Výsledky

Následující dva obrázky 3a a 3b porovnávají stabilitu komerčního  $\text{LiCoO}_2$  dodávaného firmou Aldrich a několika našich produktů. V obrázku vlevo je materiál komerčního původu a první materiál  $\text{LiCoO}_2$  připravený u nás reakcemi solí a uhličitánů při vysoké teplotě.

Jak je zřejmé, způsobuje hluboké nabíjení velmi rychlý rozklad struktury a s tím je i spojena značná ztráta kapacity elektrody v průběhu střídání stavu nabito – vybito. Naproti tomu ukazuje druhý obrázek, že naší technologií vyrobená hmota se vyznačuje jak dobrou stabilitou, tak i zvýšenou měrnou kapacitou vyjádřenou v jednotkách  $\text{C} \cdot \text{g}^{-1}$ .



Obr.3. a) Pokles kapacity komerčního LiCoO<sub>2</sub>

b) Průběh kapacity LiCoO<sub>2</sub> připraveného naším postupem

### 3.4 Podmínky experimentů

Interkalační kladné elektrody jsou určeny pro lithno – iontové baterie. Všechna měření se proto provádějí v přísně aprotickém, dokonale vysušeném elektrolytu z chloristanu lithného a propylenkarbonátu [11] v nádobce, kde jako protielektroda i referenční elektroda slouží kovové lithium. Elektrodová hmota byla po přidavku PTFE jako pojidla nalisována na niklovou síťku. K měření se užíval počítačově řízený potenciostat AUTOLAB v režimu cyklické voltametrie.

### 3.5 Předpokládané pokračování

V oblasti technologie bude třeba provést tyto práce:

- Optimalizace postupu a technologie
- Zkoušky dlouhodobé životnosti, patrně ve spolupráci s CLAIO Poznaň

Pro základní výzkum bude zajímavé studovat tyto skupiny jevů:

- Využít stabilizovaný delithiovaný CoO<sub>2</sub> pro elektrochemickou syntézu interkalačních sloučenin s dalšími kovovými ionty
- Studovat zvýšení elektrické vodivosti a rychlosti krystalizace LiCoO<sub>2</sub> pod vlivem lamel grafitu nebo jejich zbytku pr případně reakci s kobaltitou sloučeninou

## 4 Záporná elektroda lithno–iontové baterie

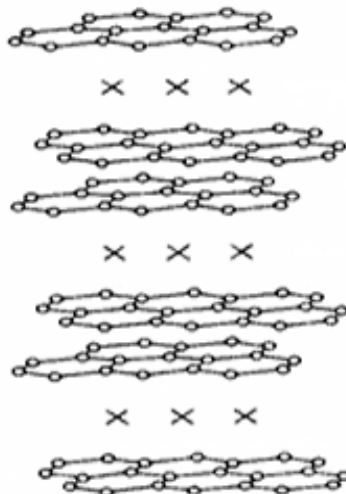
### 4.1 Podstata

Jednou z nejdůležitějších a nejdéle známých soustav interkalačních sloučenin jsou interkalační sloučeniny grafitu

Jak je známo, grafit se skládá z nekonečných rovinných útvarů, majících podobu medové plástve. Elektrony v nich jsou dvou druhů. Většina z nich tvoří vazby šestiúhelníkových útvarů, které jsou poměrně pevné. Další elektrony pak tvoří nelokalizovaný elektronový oblak, schopný interakcí se vkládanými částicemi a umožňují elektrickou vodivost. Naopak

kolmo na vrstvy žádné chemické vazby neexistují. Tato struktura umožňuje interkalaci všech alkalických kovů. V případě lithia lze dosáhnout až složení odpovídající vzorci  $\text{Li}_6\text{C}$ .

Strukturu grafitu zobrazuje následující obrázek v němž jsou rovněž vyznačena místa pro ukládání lithných iontů:

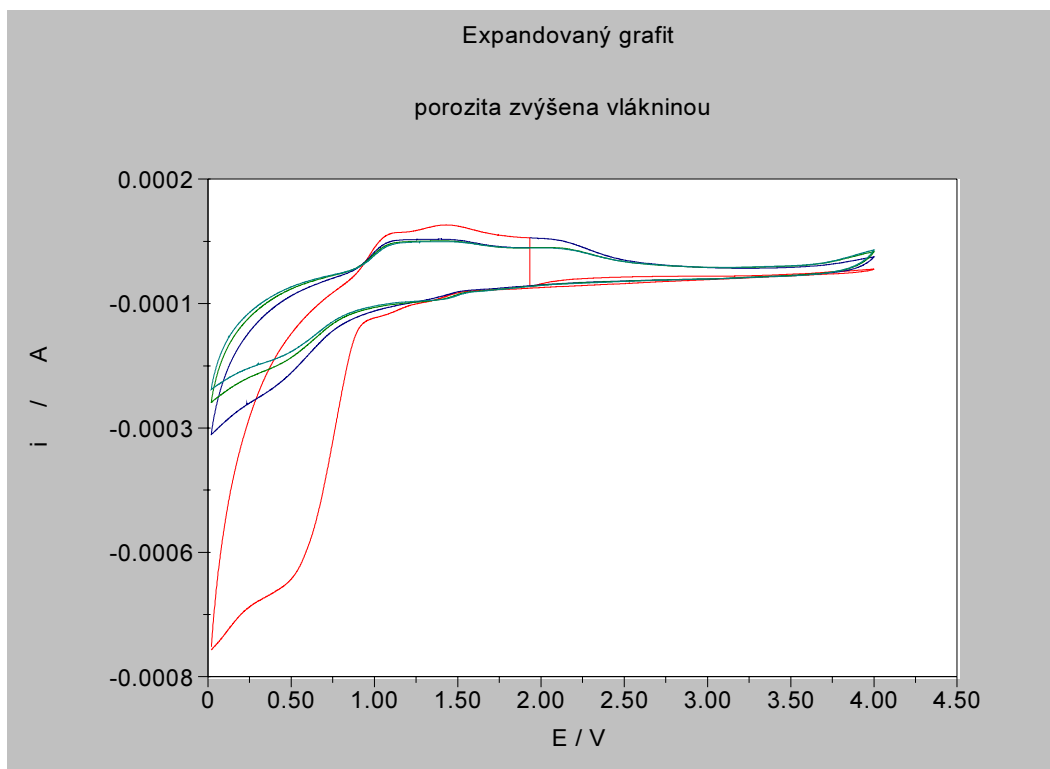


Obr.4. Struktura grafitu

#### 4.2 Expandovaný grafit pro zápornou elektrodu

Záporné elektrody byly připraveny ze směsi expandovaného grafitu a pojidla PTFE nalisované na niklovou síťku. Byly měřeny v uspořádání analogickém měření kladných elektrod.

První cyklus vždy jeví značnou nevratnou spotřebu proudu na redukci, Tento jev se označuje názvem „ireversibilní kapacita“ a je v soustavě uhlík – propylenarbonát dobře znám. Je spojen s tvorbou iontově vodivého filmu polymerních látek vzniklých s propylenarbonátu. Po jeho odeznění pak na voltamogramech pozorujeme dobře vyvinuté a reverzibilní vlny tvorby interkalační sloučeniny při nabíjení a její zpětný rozklad při nabíjení. To ukazuje následující obrázek několika po sobě jdoucích křivek vybíjení a nabíjení za voltmetrických podmínek.



Obr.5. Voltamperové charakteristiky expandovaného grafitu v lithném elektrolytu

Zejména je na křivkách dobře vyvinuta vlna odpovídající vybíjení při napětí při +1 V, která je na následujících křivkách téměř identická. Potvrdili jsme tak náš výchozí předpoklad, podle něhož je expandovaný grafit svou morfologií vhodný jako materiál pro interkalační zápornou elektrodu -iontové baterie.

### 4.3 Předpokládané pokračování

V oblasti technologie budou provedeny tyto práce:

- Optimalizace morfologie elektrody zejména s ohledem na vytvoření makroporézní, pro elektrolyt dobře prostupné hmoty.
- Studium součinnosti grafitové interkalační elektrody s gelovým polymerním elektrolytem

V oblasti základního výzkumu zajímavé studovat tyto jevy:

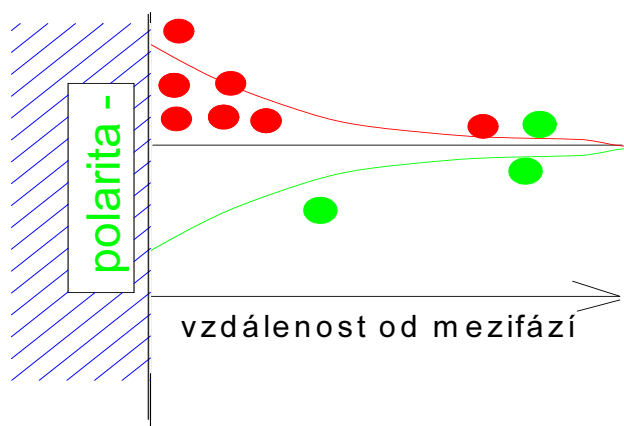
- Ověřit možnost elektrochemické interkalace sodíku a dalších kovů
- Studium rychlosti difuze alkalických a jiných iontů v grafitu

## 5 Elektrická dvojvrstva na grafitové elektrodě

### 5.1 Podstata

Na rozhraní mezi chemicky inertní elektrodou a elektrolytem existuje oblast, ve které se soustřeďuje podstatná část spádu napětí mezi elektrodou a elektrolytem a nazývá se elektrická nebo elektrodová dvojvrstva. Elektrickým polem v této dvojvrstvě dochází ke hromadění nebo vypuzování nosičů náboje. Matematický popis tohoto jevu vychází z téhož principu jako popis Schottkova přechodu kov-polovodič nebo přechodu P-N v polovodičích. Její studium

přivedlo Jaroslava Heyrovského k objevu polarografie. V technologii elektrochemických zdrojů proudu je podstatou součástek zvaných elektrochemické superkondenzátory, které umožňují výrobu součástek s kapacitou  $5-10 \text{ F/cm}^3$  [12]. Schematicky je toto hromadění nábojů vyobrazeno v obrázku 6:

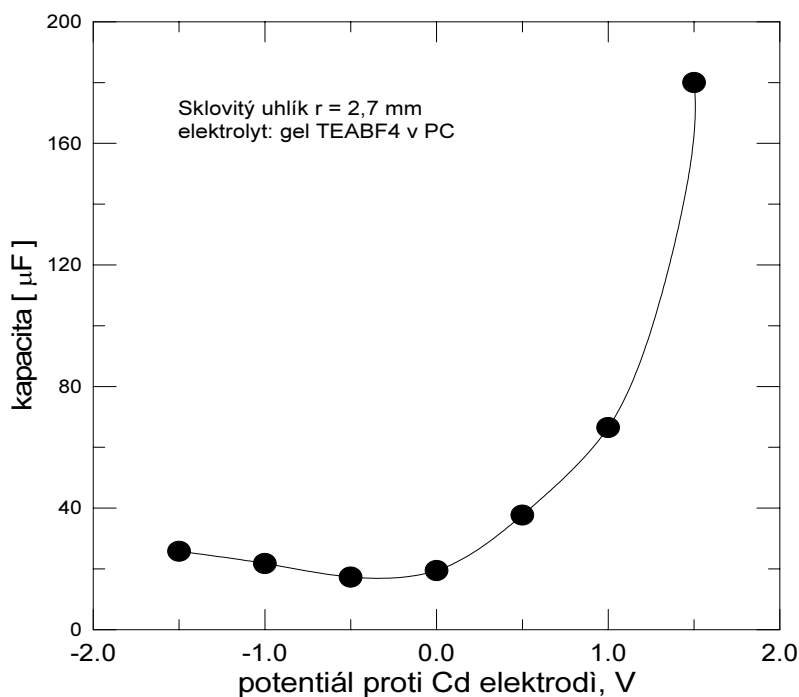


Obr.6. Idealizované schema elektrické dvojvrstvy

Tento obrázek představuje idealizovaný průběh koncentrace iontů (kladné – červeně, záporné – zeleně) v elektrolytu v bezprostředním sousedství inertní elektrodou (vlevo).

## 5.2 Elektrická dvojvrstva na grafitu v gelovém aprotickém elektrolytu

S cílem prozkoumat chování dvojvrstvy byla provedena řada měření diferenciální kapacity elektrody ze sklovitého uhlíku v PMMA gelovém elektrolytu obsahujícím tetraethylamonné soli. Jeden z výsledků znázorňuje obrázek 7. Podle něho probíhá kapacita v závislosti na elektrodovém potenciálu minimem velikosti přibližně  $10 \text{ až } 20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



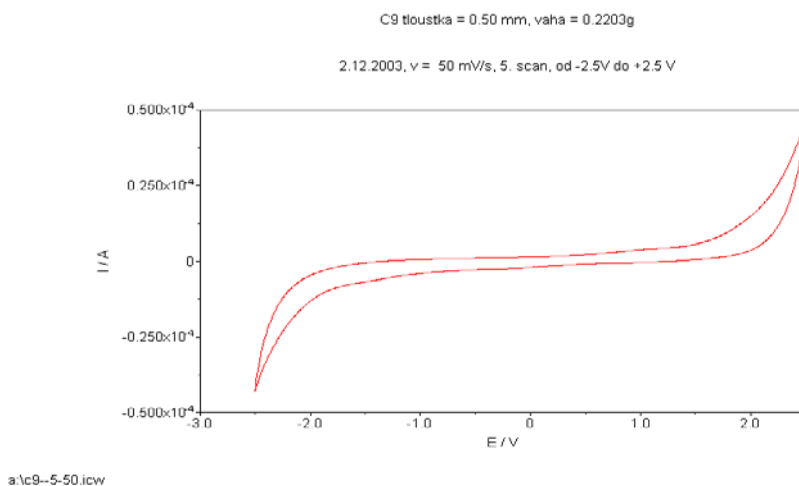
Obr.7. Průběh kapacity elektrody v závislosti na potenciálu

### 5.3 Elektrochemické superkondenzátory

Expandovaný grafit je díky svému velkému povrchu vhodný i jako materiál pro elektrody elektrochemických superkondenzátorů. Tyto součástky jsou určeny jako zdroje proudu pro mobilní zařízení jako radiostanice a počítá se, že budou zařazeny paralelně k bateriím palivových článků. Tak soustava palivového článku získá možnost krátkodobého impulsního zatížení nebo obrácené činnosti (nabíjení), jaké se očekává při provozu elektromobilů s těmito zdroji proudu.

Provedli jsme sérii měření kapacity kondenzátoru sestaveného ze dvou identických elektrod z expandovaného grafitu a gelového elektrolytu PMMA s obsahem roztoku  $\text{Et}_4\text{N BF}_4$ . Některé vzorky poskytovaly až kapacitu  $2,5 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$  zdánlivého povrchu elektrody, což je při tloušťce elektrod řádu 0,1 mm blízké kapacitě komerčních elektrod.

Následující obrázek 8 představuje voltampérovou charakteristiku jednoho z našich kondenzátorů. Je měřena při vkládání napětí trojúhelníkového průběhu a kapacita je určována ze vzdálenosti obou větví ve střední, přibližně vodorovné části ze vztahu, podle něhož nabíjecí proud je roven součinu kapacity a strmosti růstu napětí. Obrázek je vyprodukován programovým vybavením potenciostatu AUTOLAB v nestandardním formátu.



Obr.8. Voltametrická charakteristika expandovaného grafitu v inertním elektrolytu

### 5.4 Předpokládané pokračování

Z hlediska technologického bude třeba optimalizovat složení hmot pro superkondenzátory cestou zvýšení prostupnosti elektrod pro elektrolyt.

Základní výzkum bude zahrnovat především studium kapacity dvojrstvy uhlíku a grafitu v různých elektrolytech kapalných i gelových a studium vlivu chemické podstaty anionů na tuto hodnotu.

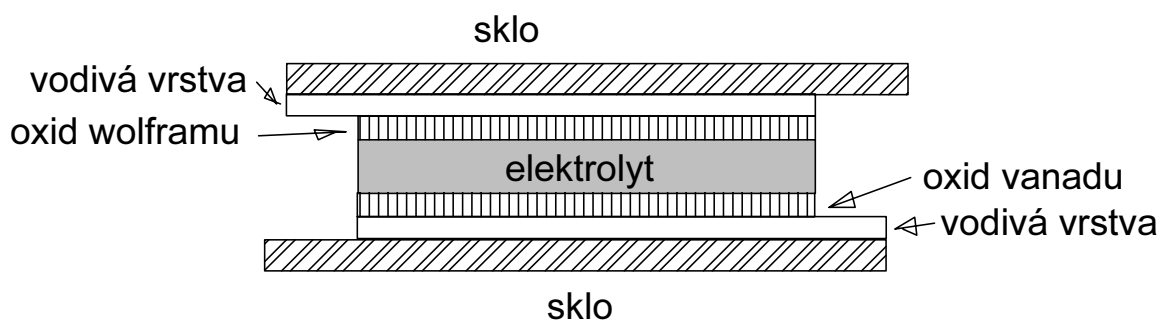
## 6 Elektrochromismus

### 6.1 Princip elektrochromismu

Tento jev objevil S. Deb [13]. Při interkalaci iontů do málo vodivého polovodiče (např.  $\text{WO}_3$ ) dochází spolu s pronikáním iontů (lithia, vodíku a dalších prvků) také k zaplňování vodivostního pásu látky. Zatímco  $\text{WO}_3$  sám je polovodič s šířkou zakázaného pásu kolem 3 eV, tento oxid nazycený ionty litha a odpovídajícími elektrony se mění na nevlastní polovodič

typu N nebo až na kovový vodič. Spolu s tím dochází k výrazné barevné změně ze slabě nažloutlé do sytě modré. Jev je vratný. Elektrochromní prvek proto obsahuje dvě průhledné elektrody, z nichž jedna nebo obě mají elektrochromní vlastnosti, a z elektrolytu. Pro tento účel jsme zahájili vývoj a výzkum gelových polymerních elektrolytů, které nyní vytváříme jako tenkou fólii.

Následující obrázek 9 schematicky představuje elektrochromní prvek interkalačního typu, jaký užíváme k našim experimentům.



Obr.9. Schema elektrochromního prvku

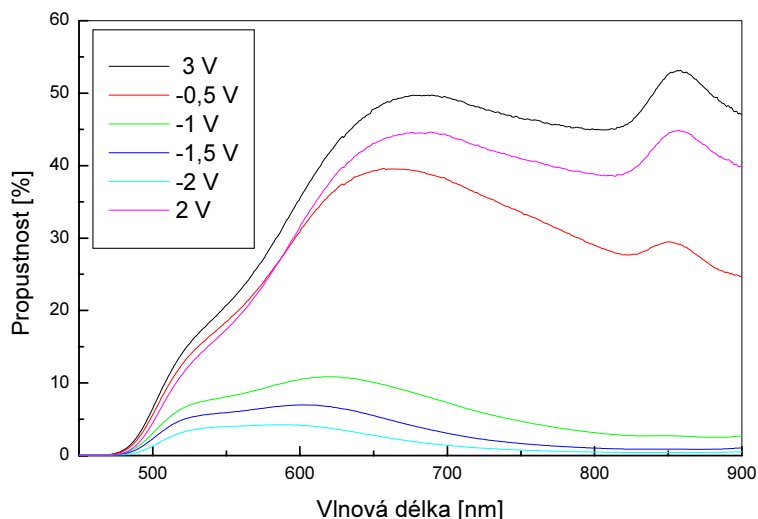
## 6.2 Vybrané výsledky

Jako pracovní materiál pro elektrochromní elektrodu se užívá nejčastěji oxid wolframový, vakuově nanesený na skle opatřené vodivou vrstvou I.T.O. (vakuově nanášená směs  $\text{SnO}_2$  a  $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Protielektrodou je oxid jiného kovu ( $\text{NiO}$  nebo  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) nebo transparentní vrstva platiny.

Následující obrázky ukazují, jak závisí optická propustnost elektrochromního prvku na vložení napětí prvku s elektrolytem lithným, sodným a hořečnatým. Elektrochromní jev oxidu wolframového se sodnými nebo hořečnatými ionty dosud nebyl popsán.

Matematické postupy popsané v kap. 2 byly dále použity na numerické modelování rychlosti, s jakou se v rovinných elektrochromních oknech šíří rozhraní mezi čirou a zbarvenou oblastí. Toto šíření je zpomalováno laterálním odporem transparentních elektrod.

Následující obrázek představuje změnu spektrální propustnosti prvku podle předchozího schématu v závislosti na vložení napětí.



Obr.10. Propustnost elektrochromního prvku při různém napětí a vlnové délce světla

### 6.3 Předpokládané pokračování

Technologické aplikace elektrochromního jevu jsou mimo naše možnosti, avšak světové sklářské společnosti na nich již několik let intenzivně pracují.

V oblasti základního výzkumu budeme pokračovat ve studiu nových elektrochromních systémů využívajících interkalační princip.

### 6.4 Konference IME – 6

V roce 2004 jsme úspěšně uspořádali 6. mezinárodní konferenci o elektrochromismu, a to v budově VUT Brno.

## 7 Gelové polymerní elektrolyty

### 7.1 Princip

Baterie užívající kovové lithium a podobné látky vyžadují přísně aprotické elektrolyty; tyto elektrolyty nesmějí obsahovat žádné složky schopné uvolňovat vodíkové ionty (protony). Kapalné elektrolyty pro tento účel používané tedy obsahují vhodnou dostatečně stabilní sůl (nejčastěji chloristan), rozpuštěnou v rozpouštědle s vysokou poměrnou permitivitou a nepříliš vysokou viskositou. Pro některé účely by bylo výhodné kapalný elektrolyt nahradit jeho gelovitou obdobou. Tak vznikla myšlenka použít kapalné elektrolyty, které jsou přísadou polymerů zahuštěné do nepohyblivé podoby. Po počátečních nepříliš úspěšných pokusech s užitím polyethylenoxidu se dnes vývoj ustálil na znehybnění kapalného elektrolytu polymerem typu PMMA a dalšími. Tyto elektrolyty jsou vhodné pro elektrochromní zařízení a pro plastické lithno-iontové baterie. Navíc, článek s gelovitým elektrolytem pracuje v jakékoli poloze a případně i v beztížném stavu.



## 7.2 Přehled našich výsledků

Předmětem našeho rozsáhlého výzkumného programu je systém gelových elektrolytů, který je připraven novým způsobem. Standardní postup je rozpuštění polymeru, zpravidla za vysoké teploty, v kapalném elektrolytu. Náš postup využívá polymeraci monomeru za přídavku kapalného elektrolytu. Výhody postupu jsou především technologické; snadná příprava tenkých listů a možností vyrábět články zaléváním patří mezi ně.

Náš postup používá jako monomer methylnetakrylát MMA, který je k polymeraci přiveden přídavkem komerčního iniciátoru Superacryl ( SPOFA DENTAL. A.s. ). Po uplynutí jistého úseku času a dotvrzení produktu při zvýšené teplotě se získá trvale ohebná, transparentní a stabilní hmota.

Měrná vodivost našich gelů se pohybuje od 0,01 do 1 S.m<sup>-1</sup> a látky jsou mrazuvzdorné do -25 °C. To ukazuje následující tabulka, kde je uveden měrný odpor a zdánlivá aktivační energie vodivosti pro několik různých gelů:

Tab.2. Měrný odpor vybraných gelových elektrolytů

Sůl (chloristan)	$\rho / (\Omega.m), 20^\circ C$	$E / (kJ.mol^{-1})$
Cd	0,528	14.4
Na	0,231	15.2
Li	0,484	19.0
Zn	0,240	16.4
Mg	0,628	19.8

Úspěchu bylo dosaženo v těchto bodech:

- Byly připraveny gely s řadou anorganických i organických solí, a to se solemi Li, Na, Mg, Ca, Zn, Cd a tetraalkylamonnými.
- Byly určeny základní elektrické vlastnosti (měrná vodivost a mrazuvzdornost do -25 °C) a měřena převodová čísla a dílčí vodivosti lithných iontů.
- V těchto gelech byla studována elektrochemická reakce dvojice látek ferrocen – ferrocenium a dalších chelátových sloučenin přechodných kovů a použita pro studium průběhu polymerace.
- Bylo studováno elektrochemické vylučování kovů a slitin a výsledky posloužily pro modelování chování kovového lithia v obdobných elektrolytech.
- Pro účely elektrochromismu byla studována reakce v systému  $\Gamma - I_2$ .
- Pro práci s novými druhy elektrolytů jsme vyvinuli nádoby a novou referenční elektrodu.
- S úspěchem jsme aplikovali gelové elektrolyty i na studium elektrické dvojvrstvy a vývoj superkondenzátorů (viz kapitola 5).

Naše výsledky jsou obsaženy v řadě publikací , a to především [14 – 17].

### 7.3 Předpokládané pokračování

Z technologického hlediska budeme pokračovat především v těchto směrech:

- Hledání nových gelů s velkou stabilitou v čase a odolných proti elektrochemickým parazitním reakcím
- Použití gelů v nových elektrochemických systémech včetně elektrochemických senzorů korozivních plynů
- Získání podkladů pro případnou technologickou aplikaci

V oblasti základního výzkumu zamýšlíme:

- Pokračovat v objasnění anomálií lehkých kationů, především  $\text{Li}^+$ , jejichž pohyblivost je menší než pohyblivost větších iontů
- Vypracovat teorii vzniku koncentrační polarizace v binárním elektrolytu, který neumožňuje přirozenou konvekci a s ní spojený samovolný pohyb a transport látek a vybrané případy systémů vyhodnotit jak experimentálně, tak i matematickým numerickým modelováním.

## 8 Interkalační elektrokatalyzátory

### 8.1 Základní koncepce palivového článku

V současné době nejběžnější nízkoteplotní palivové články jsou membránové články kyslík – vodík a případně kyslík – methanol, které jako elektrolyt používají iontoměničovou membránu. Téměř výhradně se přitom uvažuje perfluorovaná polymerní kyselina sulfonová, známá pod obchodním názvem NAFION®. Tento materiál má řadu vynikajících vlastností, avšak je vysoce kyselé povahy a jako materiál elektrod a katalyzátor se proto nemůže používat nic jiného než platinové kovy. Předmětem našeho zájmu je proto nová koncepce palivového článku využívající membrány alkalické. To má umožnit vyrábět katalyzátory z jiných, korozně méně stálých materiálů. Předmětem našeho výzkumu jsou elektrokatalyzátory pro kladnou kyslíkovou elektrodu.

### 8.2 Elektrokatalyzátor pro kladnou elektrodu palivových článků

Jedním z problémů membránových palivových článků s membránou typu NAFION® je cena na jednotku výkonu. Použití platinových kovů vyžaduje vyvážit poměr mezi množstvím platiny a její katalytickou aktivitou. Dnes běžné články obsahují  $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  platiny nebo i méně. To s sebou přináší problémy s výkonem a trvanlivostí takto jemných povlaků katalytického kovu, zejména s ohledem na blokování katalyzátorů nečistotami v dodávaných plynech.

Zavedení elektrokatalyzátorů z obecných kovů vhodných pro prostředí alkalické, a tudíž levnějších, může vykompenzovat jejich poněkud menší aktivitu použitím většího množství v elektrodě.

Jedním ze základních kroků při elektrochemickém „spalování“ kyslíku je tvorba a následný rozklad peroxidu vodíku, vznikajícího jako meziprodukt. Výborným katalyzátorem, urychlujícím tento proces, je oxid mangančitý  $\text{MnO}_2$ . Způsobem poněkud obdobným přípravě kobaltité hmoty podle odst. 3.3 jsme připravili elektrokatalyzátory na bázi uhlíku nebo grafitu nasyceného oxidem manganu [18-20], do něhož jsme vpravili různé dopující prvky.

Následující tabulka ukazuje porovnává vlastnosti našich katalyzátorů s komerčním uhlíkovým katalyzátorem o obsahu 10% kovové Pt.

Tab.3. Srovnání aktivity katalyzátorů  $\text{MnO}_x + \text{C}$  s komerčním katalyzátorem

Katalyzátor	$i_{-100}$ (A/m <sup>2</sup> )	$b_1$ (V/dec)	$b_2$ (V/dec)
Pt/C (E-Tek)	<b>32</b>	<b>-0.081</b>	-0.40
MnO <sub>x</sub> + C	<b>3</b>	<b>-0.050</b>	-0.11
MnO <sub>x</sub> + C + Ni	<b>48</b>	<b>-0.045</b>	...
MnO <sub>x</sub> + C + Mg	<b>63</b>	<b>-0.038</b>	-0.060

V této tabulce uváděné hodnoty  $i_{-100}$  jsou přímým měřítkem aktivity katalyzátoru. Jak je zřejmé, naše katalyzátory jsou vlastnostmi srovnatelné s katalyzátorem obsahujícím platinu.

O dalších podrobnostech nelze podrobně hovořit z podobných důvodů, jaké jsou popsány v odst. 3.4.

## 9 Spoluúčast studentů na výzkumu

Vysokoškolský výzkum má dva cíle. Jedním je získání nových poznatků nebo vývoj nových technologií, druhým cílem je výchova špičkových odborníků jak po stránce odborné, tak i organizační. Naší snahou již po řadu let je zformování a podpora pracovních kolektivů soustředěných kolem jednoho úkolu. Za ideální považujeme toto uspořádání a rozdělení úkolů:

- Docent nebo profesor: Vytýčení cíle, jeho rámcová specifikace, hledání vnějších kontaktů, posuzování výsledků, konečná tvorba publikací
- Post – doktorand: zodpovědný za uskutečňování programu (tento stupeň dosud není plně umožněn vzhledem ke problémům s nedostatečnými mzdovými prostředky), rozdělení dílčích úkolů
- Doktorand: řízení jednotlivých úkolů, organizace
- Diplomant nebo bakalář: přejímá dílčí úkol vedoucí jak k jeho diplomové práci, tak i k vyřešení příslušné části celkového programu
- Student nižších ročníků: seznamování s problematikou a pracovní technikou

Tento postup považujeme za velmi výhodný, neboť poskytuje na každém stupni přiměřenou míru autonomie, spoluzodpovědnosti, rozhodování a vzájemné spolupráce. Patří sem i rozdělování pozorovacího času na drahých přístrojích, vedení pracovních deníků a podávání hlášení o výsledcích.

Velkou pomoc při tom představují internetová pojítka, která umožňují téměř nepřetržitou a bezplatnou komunikaci mezi UETE a UACH.

Dosud našimi laboratořemi prošlo na 150 studentů a mnozí z nich se velmi dobře uplatnili v praxi.

Naší zásadou je zapojovat studenty jako spoluautory příspěvků na mezinárodních konferencích a dle možnosti je vysílat na zahraniční stáže.

Rozdělení náplní práce mezi UETE a UACH probíhá podle těchto zásad:

- UETE: provádějí se měření elektrických parametrů vyrobených látek
- UACH: specializuje se na syntézu látek a identifikaci jejich složení a struktury

Tato specializace je často prováděna pomocí studijních pobytů na UACH, který vlastní místnosti pro přechodné ubytování studentů.

Pracovní kolektivy dohromady zahrnují 6 kmenových pracovníků, 12 doktorandů, 14 diplomantů a řadu bakalářů a studentů nižších ročníků.

## 10 Poděkování

### 10.1 Grantová podpora

Výsledky obsažené v tomto spise a řada dalších byly získány za cenné pomoci těchto institucí:

•GAČR:•

104/02/1731, 103/96/1321, 203/93/0820, 106/04/279 a 104911398( spoluřešitel )

•GA AV ČR:

A 4032002 , B 481 3302 ( spoluřešitel )

•MŠMT: výzkumný záměr XXXX

•Dvoustranné spolupráce MŠMT: ME 216/96, 03-2003-04, 56/2004/CZ  
bez níž by je nebylo možno uskutečnit.

### 10.2 Osobní poděkování

Zde uvedené instituce mi umožnily práci na výzkumech popdaných v tomto spisu a na úkolech s nimi souvisejících:

- a) Ústav amorganické chemie Akademie věd České Republiky, Husinec – Řež
- b) Ústev elektrotechnologie Fakulty Elektrotechniky a Komunikačních technologií,  
VUT Brno

Za to jim přísluší můj dík.

Dále, z obou pracovišť se na práci podíleli moji bezprostřední spolupracovníci a žáci:

Ing. Jana Velická, CSc., Ing. Bohuslav Klápště, CSc., RNDr Jakub Reiter a doktorandi

Ing Petr Maršík, Ing Stanislav Koten a Ing Luděk Janík

Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc., Ing RNDr Vítězslav Novák a doktorandi Ing. Pavel Nečesal, Ing. Ondřej Krejza, Ing. Michal Macalík, Ing. Karel Smékal, Ing. Martin Kocián a dále četní diplomamnti, bakaláři a studenti nižších ročníků.

Všem zmíněným patří rovněž můj dík.

## 11 Použitá literatura

- [1] Whittingham, M.S.: Mechanism of fast ion transport in solids, *Electrochimica Acta*, **20** (1975), 135-143, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New Torl 1982, 595 str.
- [2]Pistoia G. (edit.), *Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives*, Elsevier, Amsterdam, 1994, 482 str.
- [3] Sepa D.B., Damjanovic A., O'M. Bockris, *Electrochimica Acta*, **12**(1967) 746-748
- [4]Rand D.A.J., Woods R., Dell R.M., *Batteries for Electric Vehicles*, Research Studies Press, John Wiley & sons, New York a Taunton(UK)

- [5] 12th Meeting on Lithium Batteries, IMLB-12, pod záštitou The Electrochemical Society, Inc., Nara 2004, Japonsko
- [6] Armand M.B., *Solid State Ionics* 1983, č. 9-10, 745-754
- [7] Vondrák J., Electrochemistry and Thermodynamics of Tungsten Bronzes  
*28th ISE Meeting, Varna 1977*
- [8] Vondrák J., Electrochemical Absorption of Hydrogen in Metallic Oxides I. The Theory of Diffusion Processes with Variable Diffusion Coefficient, *Electrochim. Acta* **29**(1984),1191-1192
- [9] Vondrák J., Reiter J., Sedlaříková M., Novák V.: Thermodynamics and digital simulation of intercalation processes, *J Solid State Electrochem* (2003) č. 7, 361-367
- [10] Bludská J., Vondrák J., Jakubec I., Stopka P., The Stabilization of LiCoO<sub>2</sub> by Cointercalated Sodium, *J. Power Sources* **39**, 313 (1992).
- [11] Lagowski J.J.m *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Academic Press, 1978
- [12] Brodd R.J. a j., *Electrochemical Capacitor and Hybrid Power Sources*, The Electrochemical Society Inc., Pennington, USA, 2002
- [13] Deb S.K., *Appl. Opt. Suppl.* **3** (1969), 192-195; *Philos. Mag.* **27**(1973), 801-822
- [14] Vondrák J., Sedlaříková M., Reiter J. and Hodal T.: Polymer Gel Electrolytes for Electrochromic Devices, *Electrochimica Acta* **44**,3067(1999)
- [15] Jiří Vondrák, Marie Sedlaříková, Jana Velická, Břetislav Klápště, Vítězslav Novák and Jakub Reiter, Gel polymer electrolytes based on PMMA, *Electrochim. Acta* **46**,2047(2001)
- [16] Jiří Vondrák, Marie Sedlaříková, Jana Velická, Břetislav Klápště, Vítězslav Novák a Jakub Reiter: Gel polymer electrolytes based on PMMA. III. PMMA gels containing cadmium. *Electrochim. Acta*,**48**(2003), 1001 – 1004
- [17] J.Vondrák, J. Reiter, J. Velická, M. Sedlaříková, PMMA-based aprotic gel electrolytes, *Solid State Ionics* **170** (2004) 79-82
- [18] 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), vyžádaný příspěvek
- [19] B. Klápště, J. Vondrák, J. Velická, MnO<sub>x</sub> / C composites as electrode materials II. Reduction of oxygen on bifunctional catalysts based on manganese oxides, *Electrochim. Acta* **47**,2365-2369(2002)
- [20] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, R. Černý, Hydrogen – oxygen fuel cells , *J. Electrochem. Solids* **8**(2003), 44

## Abstract

The research and development of materials used in modern batteries and other power sources is a crucial point. This document deals with the research of materials for lithium ion batteries, electrochemical supercapacitors, gel polymer electrolytes and hydrogen – oxygen fuel cells. First, the thermodynamic description of electrochemical intercalation is given. A new material for positive electrodes of lithium ion batteries based on LiCoO<sub>2</sub> is described. It is followed by the description of graphite negative electrode for the same purpose. Then, the double layer on inert graphite electrode is presented as it was intended for electrochemical supercapacitors. Gel polymer electrolytes based on PMMA – PC gels were studied extensively and several new materials and phenomenons were described. Intercalation principle was used also in the design of electrochromic windows. Finally, intercalation compounds may be useful in low-temperature membrane fuel cells. The importance of scientific work for the education of students is then appended.