

Povzetek

Elektrokemijski sistemi, zlasti akumulatorji, so ključnega pomena za uspešen prehod s fosilnih goriv k obnovljivim virom energije. Zmogljivost akumulatorjev je v veliki meri odvisna od procesov, ki potekajo na faznem stiku med elektrodo in elektrolitom. Razumevanje teh procesov je omejeno, vzroka za to pa sta predvsem zahtevnost eksperimentov, ki bi omogočili vpogled v te procese, ter kompleksnosti akumulatorjev. V tej disertaciji smo se osredotočili na preiskovanje treh medfaz elektrode in elektrolita (*ang.* electrode electrolyte interphase, EEI), ki so sestavni del treh različnih elektrokemijskih sistemov. Obravnavani EEI se razlikujejo po kemijski sestavi, stopnji kompleksnosti ter prisotnosti oziroma odsotnosti trdne elektrolitske faze (*ang.* solid electrolyte interphase, SEI). Glavne ugotovitve temeljijo na dveh ključnih metodah: elektrokemijski impedančni spektroskopiji (EIS) in rentgenski fotoelektronski spektroskopiji (*ang.* X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).

Prva študija preučuje modelni sistem, ki je sestavljen iz tankoplastne zlate elektrode in karbonatnega elektrolita. Za spremljanje procesov na faznem stiku med elektrodo in elektrolitom smo uporabili metodo tankega meniska in različico XPS, ki omogoča meritve pri sobnem tlaku (*ang.* ambient pressure XPS, APXPS). Z *operando* meritvami smo spremljali padec elektrostatskega potenciala na faznem stiku med elektrodo in elektrolitom. S pomočjo eksperimentov in simulacij smo določili, da je upornost meniska približno tisočkrat večja od upornosti bulk elektrolita. Visoka upornost meniska povzroči velik ohmski padec vzdolž meniska. Slednje predstavlja velik problem predvsem za *operando* študije faradejskih procesov, kar je v študiji sistematično prikazano.

Druga študija je preiskovala trdno elektrolitsko medfazo (SEI), ki nastane na silicij-grafitnih (Si/g) elektrodah pri uporabi treh različnih kombinacij elektrolitskih aditivov. Na podlagi analize XPS spektrov smo predlagali strukturne fragmente, ki so prisotni v SEI. Razlike v kemijski sestavi in debelini SEI, do katerih pride pri uporabi različnih kombinacij elektrolitskih aditivov, smo povezali z elektrokemijskimi lastnostmi s pomočjo meritev z EIS. Na ta način smo določili nekatere izmed degradacijskih mehanizmov. V raziskavi smo med drugim jasno pokazali, kako pomembno je, da so elektrokemijske meritve zasnovane tako, da je lahko razločimo prispevke posameznih elektrod.

Tretji preiskovani sistem je bila kovinska litijeva elektroda v stiku s karbonatnim elektrolitom. Površina litijeve elektrode je bila modificirana s tanko prevleko, sestavljeno iz biopolimera in LiNO_3 . S serijo meritev EIS smo določili vpliv tanke prevleke na elektrokemijski odziv litijeve elektrode. Na podlagi pridobljenega razumevanja smo razvili model transmisijske linije (TLM). Veljavnost modela smo potrdili s primerjavo simulacij in eksperimentalnih trendov. S pomočjo eksperimentov in simulacij smo določili tudi mehanizem masnega prenosa skozi prevleko. Splošnost razvitega modela TLM smo prikazali tako, da smo model uporabili za določitev transportnih parametrov v novem elektrode-mijskem sistemu, natančneje, v sistemu, v katerem smo tekoči elektrolit nadomestili s polimernim elektrolitom.

Ključne besede: faza med elektrodo in elektrolitom, rentgenska fotoelektronska spektroskopija, elektrokemijska impedančna spektroskopija, masni transport, elektrokemijski procesi