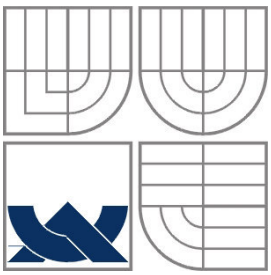
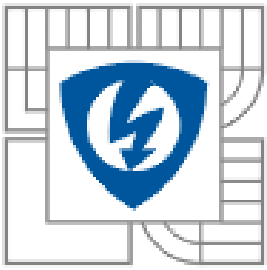


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

STUDIUM VLASTNOSTÍ KATODOVÉHO MATERÍÁLU PRO LI-ION ČLÁNKY V ZÁVISLOSTI NA STRUKTUŘE AKTIVNÍ VRSTVY

STUDY OF THE PROPERTIES OF A CATHODE MATERIAL FOR LI-ION CELLS DEPENDING ON THE STRUCTURE OF THE ACTIVE LAYER

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE — JIŘÍ KRŠŇÁK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. TOMÁŠ KAZDA
SUPERVISOR

BRNO 2014

VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Jiří Kršňák ***ID:*** 78529
Ročník: 2 ***Akademický rok:*** 2013/14

NÁZEV TÉMATU:

Studium vlastností katodového materiálu pro Li-ion články v závislosti na struktuře aktivní vrstvy

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou akumulátorů především s principy funkce lithno-iontových akumulátorů. Prostudujte dosavadní vývoj katodových materiálů pro lithno-iontové akumulátory včetně jejich využití. Připravte vzorek katodového materiálu a ověřte jeho elektrochemické vlastnosti v závislosti na struktuře aktivní vrstvy.
Získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 10.2.2014 ***Termín odevzdání:*** 29.5.2014

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda
Konzultanti diplomové práce:

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

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Ústav elektro-technologie 1

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Abstrakt:

Tato práce se zabývá studiem vlastností katodového materiálu lithno-iontových článků v závislosti na struktuře aktivní vrstvy. Cílem práce je seznámit se s problematikou výroby a diagnostiky katodového materiálu a porovnání různých metod výroby aktivní vrstvy. Úvodní část práce se zabývá problematikou akumulátorů a především se soustřeďuje na lithno-iontové akumulátory a jejich elektrodové materiály. V následující praktické části je pojednáno o způsobu výroby katodového materiálu a vyhodnocení jeho charakteristiky.

Klíčová slova:

Lithno-iontový akumulátor, lithium, uhlík, výroba katodového materiálu, struktura aktivní vrstvy, $LiCoO_2$, recyklace Li-ion akumulátorů.

Abstract:

This article deals with properties of cathode material of lithium-ion cells study in term of active layer dependence. Aim of the work is to get familiar with problematics of cathode material production and diagnostics and to compare different active layer production methods. The opening of the work is concentrating on rechargeable batteries, mainly lithium-ion batteries and their electrode materials. Practical part is describing method of cathode material production and its characteristics.

Keywords:

Lithium-ion accumulator, Lithium, Carbon, cathode material production, active layer structure, $LiCoO_2$, recycling of Li-ion secondary batteries.

Bibliografická citace díla:

KRŠŇÁK, J. *Studium vlastností katodového materiálu pro Li-ion články v závislosti na struktuře aktivní vrstvy - diplomová práce*. Brno, 2014. 60 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 29. 5. 2014

…….

Poděkování:

Děkuji Ing. Tomáši Kazdovi za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů diplomové práce.

OBSAH

Úvod 5
1 Akumulátory 6
1.1 Základní pojmy 6
1.2 Klasifikace akumulátorů 7
2 Lithno-iontové akumulátory 10
2.1 Historie Li-ion akumulátorů 10
2.2 Struktura a vlastnosti 11
2.3 Interkalační proces 12
2.4 Výhody a nevýhody Li-ion akumulátorů 13
2.4.1 Výhody 13
2.4.2 Nevýhody 14
3 Elektrodové materiály Li-ion akumulátorů 14
3.1 Charakteristika elektrodových materiálů 14
3.2 Materiály pro kladnou elektrodu 15
3.2.1 $LiCoO_2$ 15
3.2.2 $LiNiO_2$ 16
3.2.3 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ 17
3.2.4 $LiMn_2O_4$ 17
3.2.5 $LiFePO_4$ 18
3.3 Materiály pro zápornou elektrodu 19
4 Recyklace Li-ion článků 22
4.1 Fyzikální procesy 23
4.1.1 Procesy mechanické separace 23
4.1.2 Teplotní zpracování 24
4.1.3 Mechanochemické procesy 24
4.1.4 Rozpouštěcí proces 24
4.1.5 Pyrolýza nebo pyrometalurgický proces 26
4.2 Chemické procesy 26
4.2.1 Louhování v kyselině (metalurgické procesy) 26
4.2.2 Biolouhování (biometalurgické procesy) 27

4.2.3 Extrakce rozpouštědla 27
4.2.4 Chemické srážení 28
4.2.5 Elektrochemický proces 28
4.2.6 Pyrometalurgický proces 29
4.3 Příklady kombinací recyklačních procesů 29
5 Měřící a analytické metody 32
5.1 Cyklická voltametrie 32
5.2 Galvanostatické cyklování 33
5.3 Analytické metody 33
6 Praktická část 36
6.1 Použitá zařízení 36
6.2 Příprava aktivní hmoty $LiCoO_2$ 38
6.2.1 Příprava vstupních složek 38
6.2.2 Postup zpracování směsi Li_2CO_3 a $CoCO_3$ 39
6.2.3 Postup přípravy a nanesení pasty aktivní hmoty 40
6.2.4 Sestavení měřící cely 41
6.3 Elektrochemická měření 42
6.3.1 Měření závislosti kapacity aktivní hmoty na cyklování 43
6.3.2 Impedanční spektroskopie aktivních hmot 50
6.4 Proměření tloušťky vrstev jednotlivých elektrod 51
6.5 Analýza práškového $LiCoO_2$ 52
6.5.1 SEM 52
6.5.2 EDAX 53
7 Závěr 55
8 Použitá literatura 57

Seznam obrázků

Obr.1: Struktura elektrodového materiálu - (a) grafit, (b) LiCoO2, (c) LiNMn2O4 [2] **11**
Obr.2: Příklady provedení Li-ion akumulátoru - (a) prizmatické, (b) spirálové [5] **12**
Obr.3: Elektrochemické procesy při nabíjení a vybíjení Li-ion článku [2] **13**
Obr.4: Schematické vyobrazení struktury (a) $LiCoO_2$ (vrstevnatá struktura), (b) $LiMn_2O_4$ (spinelová struktura), (c) $LiFePO_4$ (olivínová struktura) [6] **15**
Obr.5: Prostorové uspořádání prvků ve sloučenině $LiCoO_2$ [1] **16**
Obr.6: Prostorové uspořádání prvků ve sloučenině $LiMn_2O_4$ [9] **18**
Obr.7: Prostorové uspořádání prvků ve sloučenině $LiFePO_4$ [10] **18**
Obr.8: Strukturální uspořádání uhlíku - (a) jedna uhlíková vrstva, (b) 2H grafit, (c) 3R grafit **20**
Obr.9: Umístění lithia v grafitové struktuře [12] **20**
Obr.10: Vývojový diagram recyklace LiB založené na rozpouštěcím procesu **25**
Obr.11: Vývojový diagram kombinace procesů pro recyklaci komponentů z LiB **30**
Obr.12: Vývojový diagram další možné kombinace procesů pro recyklaci komponentů z LiB **30**
Obr.13: Průběhy signálů v cyklické voltametrii - a) průběh vst. signálu, b) výst. voltampérová charakteristika [29] **32**
Obr.14: Difraktogram [18] **35**
Obr.15: a) Planetový mlýn PULVERISETTE 7 premium line, b) Kulový vibrační mlýn PULVERISETTE 0 ..... **36**
Obr.16: Suchý rukavicový box Jacomex **37**
Obr.17: Potenciostat VMP3 ..... **37**
Obr.18: Průřez celou ECC-STD [21] **38**
Obr.19: Aktivní vrstvy $LiCoO_2$: vlevo naneseno 150 μm tyčí, vpravo naneseno klasickým způsobem **40**
Obr.20: Aktivní vrstvy $LiCoO_2$ po sušení **41**
Obr.21: Elektrody nachystané k sestavení cely: vlevo vrstvy nanesené tyčí, vpravo nanesené klas. způsobem **41**
Obr.22: Sestavená měřící cela **42**
Obr.23: První dva cykly nabíjení-vybíjení 150 μm aktivní vrstvy $LiCoO_2$ **44**
Obr.24: První dva cykly nabíjení-vybíjení klasicky nanesené aktivní vrstvy $LiCoO_2$ **44**
Obr.25: Závislost potenciálu pracovní elektrody LiCoO2 na vybíjecí kapacitě při prvních dvou cyklech **45**
Obr.26: Závislost kapacity klasicky nanesené vrstvy $LiCoO_2$ v průběhu cyklování **46**
Obr.27: Závislost kapacity 200 μm vrstvy $LiCoO_2$ v průběhu cyklování **46**
Obr.28: Závislost kapacity 150 μm vrstvy $LiCoO_2$ v průběhu cyklování **47**
Obr.29: Závislost kapacity na počtu cyklování **48**
Obr.30: Impedanční charakteristika vybraných vzorků $LiCoO_2$ **50**
Obr.31: Snímek práškového $LiCoO_2$ ze SEM: Zvětšení 10 000x, U_{AK} = 30 kV, W_d = 8,01 mm **52**
Obr.32: Prvková analýza práškového LiCoO2 pomocí EDAX: Zvětšení 185x, UAK = 30 kV, Wd = 15 mm **53**
Obr.33: Prvková analýza - rozložení prvků v práškovém LiCoO2 v místě vyznačeném zelenou úsečkou **54**

Seznam tabulek

Tab.1: Vlastnosti nejběžnějších katodových materiálů **19**
Tab.2: Srovnání vlastností různých forem uhlíku **21**
Tab.3: Komponenty LiB a procesy používané k jejich zpracování **31**
Tab.4: Tabulka molárních hmotností **38**
Tab.5: Složení pasty aktivní hmoty **40**
Tab.6: Parametry elektrod a vypočtených proudů **43**
Tab.7: Vybíjecí kapacity katodových materiálů **45**
Tab.8: Hodnoty maxim vybíjecích kapacit při jednotlivých cyklech nabíjení-vybíjení **49**
Tab.9: Tloušťky elektrod a jejich hmotnost **51**

Úvod

Moderní svět dosahuje velkého rozvoje téměř ve všech oblastech lidského působení, zejména však v elektrotechnice a elektronice. Asi nejrychleji rozvíjejícími se prvky v oblasti elektroniky jsou přenosné počítače jakéhokoliv typu a mobilní telefony. Denně jsme obklopeni elektrickými zařízeními, jako jsou fotoaparáty, notebooky, netbooky, mobilní telefony, tablety, ale i přenosnými měřicími přístroji a dalšími spotřebiči, bez nichž si mnohdy již nedokážeme život představit. Cílem těchto zařízení je většinou usnadňovat lidem život, práci, či komunikaci s okolním světem téměř kdykoliv a kdekoliv. Bez ohledu na funkci, kterou plní, společným jmenovatelem většiny těchto zařízení je především mobilita a s tou je úzce spojena problematika napájení, bez něhož by zařízení nemohla správně fungovat. [1]

V dnešní době téměř všechna mobilní elektronická zařízení využívají jako zdroj energie lithno-iontové akumulátory. Mezi jejich nesporné výhody patří především nízká hmotnost, absence paměťového efektu, několikanásobně vyšší kapacita a pomalá vybíjecí charakteristika ve srovnání s niklovými akumulátory. Jejich nevýhodou jsou například vyšší cena a degradace při vysokých teplotách. Nicméně tyto akumulátory mají velký potenciál pro budoucnost, a tak se čím dál více dostávají do středu zájmu mnoha výzkumných pracovišť. [2]

Tato práce se zabývá studiem lithno-iontových akumulátorů a úzce se soustřeďuje na výrobu a ověření vlastností vrstvy katodového materiálu $LiCoO_2$. Ten je jak v čisté, tak modifikované formě (pomocí různých dopantů) nejrozšířenějším katodovým materiálem používaným při výrobě lithno-iontových akumulátorů.

1 Akumulátory

Sekundární články, stejně jako články primární jsou elektrochemickými zdroji nízkého proudu a oba druhy mají omezené množství reaktantů. Sekundární články však umožňují převedení reaktantů vzniklých vybíjením článku zpět na reaktanty původní vnějším elektrickým proudem. Jedná se tedy o články na více vybití (dobíjitelné články). Elektrická energie použitá k nabíjení článku se v článku akumuluje a odtud pochází označení sekundárních článků, tedy akumulátorů. Jelikož napětí článků je nízké, v rozmezí od 1,2 V do 2 V, sestavují se z článků akumulátorové baterie. Typický příkladem jsou 12 V automobilové baterie složené ze šesti článků. Podle druhu elektrolytu lze akumulátory rozdělit na kyselé (olověné), alkalické a akumulátory s tuhými či roztavenými elektrolyty. [3]

1.1 Základní pojmy

Elektrochemický (galvanický) článek

Jedná se o soustavu tvořenou kladnou a zápornou elektrodou a elektrolytem, který vyplňuje prostor mezi nimi. V elektrochemickém článku probíhají při jeho provozu elektrochemické reakce (chemické reakce, kterých se účastní elektrony). Tok elektronů může proudit dvěma směry. Přirozený směr proudění je od kladné elektrody k záporné a jedná se o vybíjení. Druhý směr je vynucený vnějším elektrickým proudem, jde o tok elektronů od záporné elektrody ke kladné a jedná se o vybíjení článku.

Záporná elektroda (anoda)

Jde o materiál, který se při vybíjení článku oxiduje, uvolňuje tak elektrony a má záporný elektrodový potenciál.

Kladná elektroda (katoda)

Tato elektroda disponuje kladným elektrodovým potenciálem, který uvolněné elektrony přijímá, a tudíž se redukuje

Elektrolyt

Jedná se o látku v pevném nebo kapalném skupenství, která obsahuje pohyblivé kladné ionty (kationty) a ionty se záporným nábojem (anionty). Tato látka je pak prostředníkem vedení proudu mezi elektrodami.

Separátor

Tento materiál (zpravidla perforovaný nebo pórovitý izolant) zajišťuje izolaci mezi elektrodami s různou polaritou.

Aktivní hmota

Jde o materiál, který při vybíjení článku dodává prostřednictvím chemické reakce elektrickou energii a nabíjením se vrací do svého původního stavu.

Cyklus (cyklování)

Takto je označován proces vybití článku a po něm následujícího nabití nebo nabití a po něm následujícího vybití

[3]

1.2 Klasifikace akumulátorů

Olověné akumulátory

Tyto akumulátory patří k nejběžněji užívaným elektrochemickým zdrojům proudu. Při procesu nabíjení a vybíjení nedochází k nežádoucím chemickým reakcím, a zatímco měrná energie a vlastní energie akumulátoru je nízká, pracují spolehlivě v širokém teplotním spektru. Klíčovým faktorem jejich vysoké popularity a dominantní pozice je jejich relativně nízká pořizovací cena a relativně vysoká životnost.

Olověné akumulátory lze rozdělit podle technologického hlediska na dva druhy

- se zaplavenými elektrodami
- ventilem řízené VRLA

Akumulátory se zaplavenými elektrodami obsahují elektrolyt (kyselinu sírovou) v kapalné formě. Akumulátory musí mít plnící prostor, ve kterém se pohybuje hladina elektrolytu během jeho provozu a plynovací prostor, pro unikající plyny vznikající při elektrolýze vody obsažené v elektrolytu. Hladina elektrolytu nesmí klesnout pod horní hranici elektrod, aby nedocházelo k nevratnému poškození akumulátorů.

VRLA akumulátory jsou rovněž označovány jako hermetizované. Může s nimi být pracováno v různých polohách, jelikož neobsahují elektrolyt v kapalném skupenství. Akumulátory jsou opatřeny ventily, které zabraňují úniku elektrolytu kyseliny sírové ve formě aerosolu a zároveň udržují v článcích přetlak, nezbytný pro jejich správnou činnost. [3]

Alkalické akumulátory

Mnoho různých konvenčních typů akumulátorů používá elektrolytu, kterým je vodný roztok hydroxidu alkalického kovu. Elektrodové materiály vykazují větší stálost ve spojení s alkalickými elektrolyty než ve spojení s elektrolyty kyselými. Navzdory tomu, že nabíjecí a vybíjecí mechanismus v alkalických elektrolytech zahrnuje pouze přenos kyslíku nebo hydroxylových iontů od jedné elektrody k druhé, složení nebo koncentrace elektrolytu se během nabíjení a vybíjení nemění.

Nikl - kadmiové akumulátory (Ni-Cd)

Tento typ akumulátorů se vyrábí v několika konstrukčních uspořádáních a mnoha velikostech. První provedení akumulátoru využívá kapsovou konstrukci elektrod. Tato konstrukce je větraná, velmi odolná a odolává jak elektrickému, tak mechanickému namáhání. Mají velkou životnost a přitom vyžadují minimální údržbu příležitostným dolitím vody. Pro svou povahu se používají v důlních zařízeních, pohotovostních záložních zdrojích, železničních signalizacích a dalších těžkých provozech.

Dalším provedením je konstrukce se spékanými elektrodami. Oproti typu s kapsovými elektrodami poskytuje lepší výkon při nízkých teplotách a delší vybíjecí časy. Na druhou stranu je však o něco dražší. Používá se pro startování letadel a v komunikačních a elektronických zařízeních, kde je kladen důraz na nízkou hmotnost a vysokou spolehlivost.

Třetím nejběžnějším provedením jsou plynotěsné akumulátory. Ty využívají proces rekombinace kyslíku jako prevenci před nahromaděním tlaku v akumulátoru při nabíjení. Tyto akumulátory snášejí nabíjení vysokými proudy a to umožňuje jejich instalaci buď samostatně, nebo společně s nabíječi, v různých zařízeních. Používají se pro napájení široké škály přenosných elektronických přístrojů (hodinky, fotoblesky, videokamery, atd.).

Mezi nesporné výhody Ni-Cd akumulátorů oproti olověným patří především větší mechanická odolnost, větší životnost, větší odolnost proti přebíjení, či schopnost pracovat spolehlivě při nižších teplotách. Nevýhodou však je vyšší výrobní cena nižší napětí článků a nemožnost zjištění stavu vybití měřením hustoty elektrolytu.

Akumulátory Nikl - hydrid kovu (Ni-MH)

Dobíjitelné uzavřené články Ni-MH patří mezi relativně novou technologii, i když mají podobný charakter jako články Ni-Cd. Principielní rozdíl je v tom, že Ni-MH články využívají jako aktivní látku vodík obsažený ve slitině kovu namísto kadmia u Ni-Cd článků. Hydrid kovu, který tvoří zápornou elektrodu, má oproti kadmiu vyšší měrnou energii, a tudíž se může snížit jeho objem v článku. To umožňuje zvýšit objem kladné elektrody, jenž ústí ve vyšší kapacitu článku nebo jeho delší životnost.

Uzavřené články Ni-MH vyžadují, aby byl spotřebován kyslík, tvořící se na kladné elektrodě ke konci nabíjecího procesu a tím se předešlo k vytváření přetlaku v článku. Aby nedošlo k poškození (degradaci) záporné elektrody na konci vybíjecího procesu, má článek dostatečnou vybíjecí rezervu.

Mezi nepřehlédnutelné výhody Ni-MH článků patří zejména vyšší doba života, delší skladovatelnost v jakémkoliv stádiu nabití, vysoká kapacita vzhledem k Ni-Cd článkům, ekologičtější výroba (absence kadmia) a bezúdržbový provoz. Negativními vlastnostmi jsou především mírný paměťový efekt a vyšší náklady na záporné elektrody. [2] [3]

Lithiové akumulátory

Stejně jako u primárních lithiových článků, se i u sekundárních podniká mnoho různých výzkumů z hlediska chemie a návrhu pro dosažení požadované výkonnostní charakteristiky. Cílem vývoje dobíjitelného lithiového článku bylo vyrobit spolehlivý a bezpečný článek s vysokou energetickou hustotou, vysokou výkonovou hustotou a dobrou životností. Volba součástí článku a jeho konstrukce je nezbytně kompromisem k dosažení optimálního vyvážení všech požadavků.

Lithiové akumulátory lze rozdělit do pěti základních skupin:

1) články s katodou v pevném skupenství, které využívají interkalační sloučeniny jako kladné elektrody, kapalný organický elektrolyt a metalické lithium jako zápornou elektrodu

2) články s katodou v pevném skupenství, které využívají interkalační sloučeniny jako kladné elektrody, polymerní elektrolyt a metalické lithium jako zápornou elektrodu

3) články s anorganickým elektrolytem, které využívají tuhý oxidačně redukční pár pro kladnou a metalické lithium jako zápornou elektrodu

4) články využívající slitinu lithia jako anodovou elektrodu, kapalný organický nebo polymerní elektrolyt a různé druhy katodových materiálů (včetně polymerů)

5) články, které využívají interkalační sloučeniny jako kladné i záporné elektrody, kapalný nebo polymerní elektrolyt (Lithium-iontové články - podrobněji v následující kapitole)

[3]

2 Lithno-iontové akumulátory

Lithno-iontové (Li-ion) akumulátory neobsahují na rozdíl od ostatních lithiových typů akumulátorů lithium jako takové v pevném stavu. V tomto případě se akumulátory skládají z článků, jejichž kladná i záporná elektroda je tvořena interkalačními sloučeninami lithia. Při cyklování akumulátoru dochází k přesunu lithiových iontů (Li^+) z kladné elektrody na zápornou a zase zpět. Pohyb těchto iontů lze přirovnat k houpání, a proto můžeme v některých literaturách narazit na tyto akumulátory pod označením *rocking-chair* (houpací křeslo) nebo *swing* (houpačka).

2.1 Historie Li-ion akumulátorů

První lithiové články byly vynalezeny již v šedesátých letech dvacátého století a jednalo se o články primární. Lithium je atraktivním materiálem zejména pro svůj vysoký elektrochemický potenciál. Už v této době lithiové články dominovaly těmito vlastnostmi:

- poměrně vysoká měrná energie
- nízké samovybíjení
- vysoká kapacita

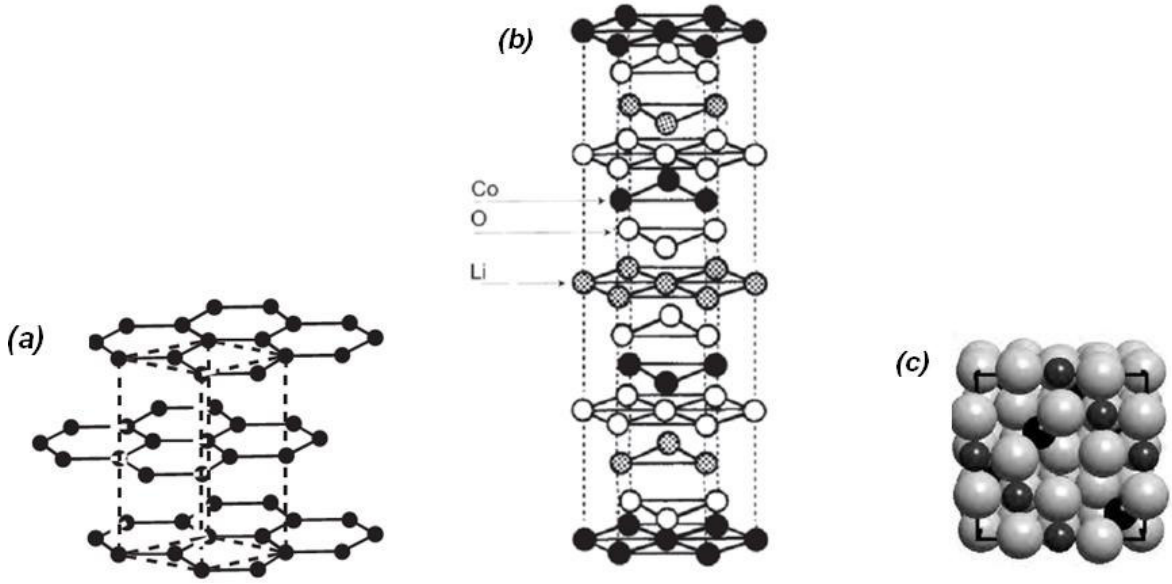
Na začátku sedmdesátých let byly vyrobeny a testovány nové druhy elektrod. Kladná elektroda byla tvořena sulfidem kovu a záporná z kovového lithia. Později se ukázalo, že toto řešení má zásadní nedostatek. Kovové ionty katodového materiálu totiž začaly reagovat s lithiem a došlo k vytvoření neaktivního filmu na lithiové elektrodě. Tenký film izoloval tuto elektrodu od elektrolytu a zamezil tak lithiovému článku v jeho správném fungování.

V průběhu let probíhaly další pokusy s katodovými materiály a v roce 1985 byl představen akumulátor s názvem Molicel s MoS_2 katodou. Molicel se stal milníkem v historii lithiových akumulátorů a dosahoval kapacity 600 mAh, provozního napětí až 2,4 V a životnosti 250 cyklů. Molicel tak demonstroval praktické užití lithiových akumulátorů široké veřejnosti. Mezitím byl vyvinut nový prototyp Molicelu, tentokrát s MnO_2 katodou a byl v letech 1987 až 1989 užíván jako napájecí zdroj přenosných telefonů firmy NTT. Po bezpečnostním incidentu v Japonsku byl však Molicel stažen z trhu. Na základě tohoto incidentu dostala bezpečnost stejnou váhu jako požadavky vysoké měrné energie.

V roce 1990 přišla firma Sony s novými akumulátory pod označením lithium-iontové akumulátory. Tato technologie spočívala ve využití oxidu kobaltu a lithia ($LiCoO_2$) pro kladnou elektrodu a grafitický uhlík jako elektrodu zápornou. V roce 1991 byl na trh uveden první produkt užívající tuto technologii a jednalo se o mobilní telefon HP-211. Postupně pak byl ten typ akumulátorů rozšířen do dalších oblastí převážně přenosné elektroniky. [1] [3]

2.2 Struktura a vlastnosti

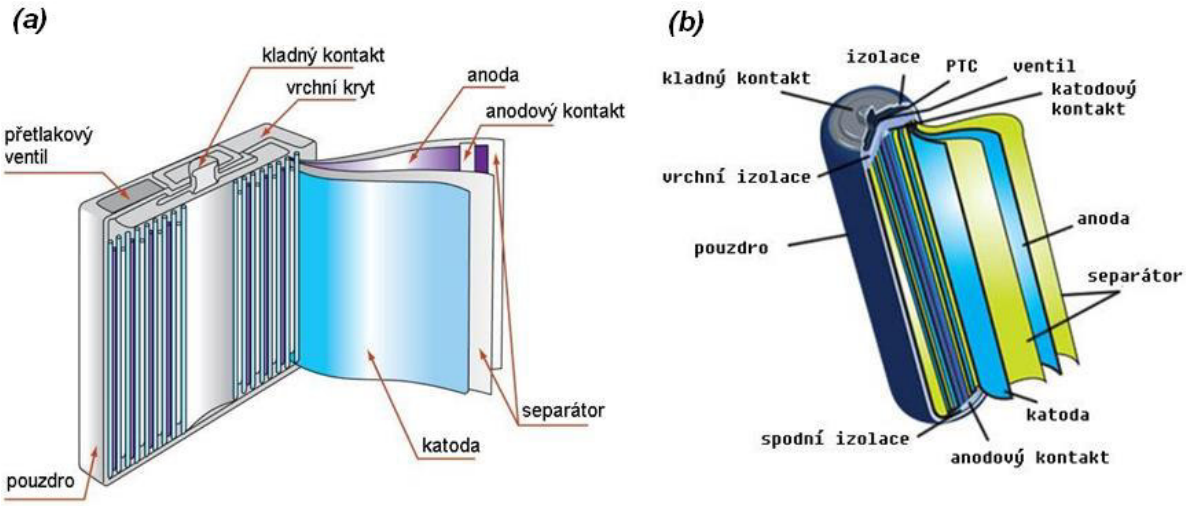
Stejně jako všechny ostatní elektrochemické články i tento se kromě konstrukčních částí skládá z dvojice elektrod a elektrolytu. Elektrody Li-ion článků jsou velmi tenké (kolem 200 μm) a jsou tvořeny tzv. interkalačními sloučeninami (sloučeniny schopné do své struktury přijmout cizí prvek). Při procesu nabíjení a vybíjení dochází k přesunu lithiových iontů (Li^+) mezi elektrodami. Důležité je, že při této reakci nedochází k výrazným změnám ve struktuře elektrodových materiálů. Materiálem pro kladnou elektrodu bývá typicky oxid kovu s vrstevnatou strukturou, jako má např. oxid kobaltolithný ($LiCoO_2$), nebo materiál s tunelovou strukturou, jako je oxid manganu a lithia ($LiMn_2O_4$). Záporná elektroda pak bývá tvořena vrstevnatým grafitovým uhlíkem. Na **Obr.1** je zobrazena krystalová struktura těchto materiálů.



Obr.1: Struktura elektrodového materiálu - (a) grafit, (b) $LiCoO_2$, (c) $LiNMn_2O_4$ [2]

Kolektory záporných elektrod bývají tvořeny z tenké měděné fólie, zatímco u kladných elektrod bývají kolektory z fólie hliníkové. K elektrodám jsou kolektory připevněny pojivem, většinou polyvinyliden-fluoridem (PVDF) nebo kopolymerem polyvinyliden-fluoridu s hexafluoropropylenem (PVDF-HFP) a grafitem. Elektrody jsou od sebe izolovány mikroporézním polyethylenovým nebo polypropylenovým separátorem.

Lithium-iontové akumulátory jsou vyráběny v mnoha různých konstrukčních variantách. Dvě nejtypičtější provedení jsou vyobrazena na **Obr.2**.



Obr.2: Příklady provedení Li-ion akumulátoru - (a) prizmatické, (b) spirálové [5]

2.3 Interkalační proces

Aktivní materiály Li-ion článků pracují v reverzibilním režimu včleňování lithia při interkalaci. Jedná se o reakci, při které jsou lithiové ionty vratně odebrány nebo vpraveny do hostitelského materiálu, aniž by došlo k významným změnám ve struktuře tohoto materiálu. Kladná elektroda bývá tvořena oxidem kovu s vrstevnatou nebo tunelovou strukturou a záporná elektroda z grafitického uhlíku s vrstevnatou strukturou. Při tomto procesu tedy oxid kovu, grafit nebo jiné hostitelskými materiály při včlenění lithiových iontů vytváří tzv. sendvičovou strukturu.

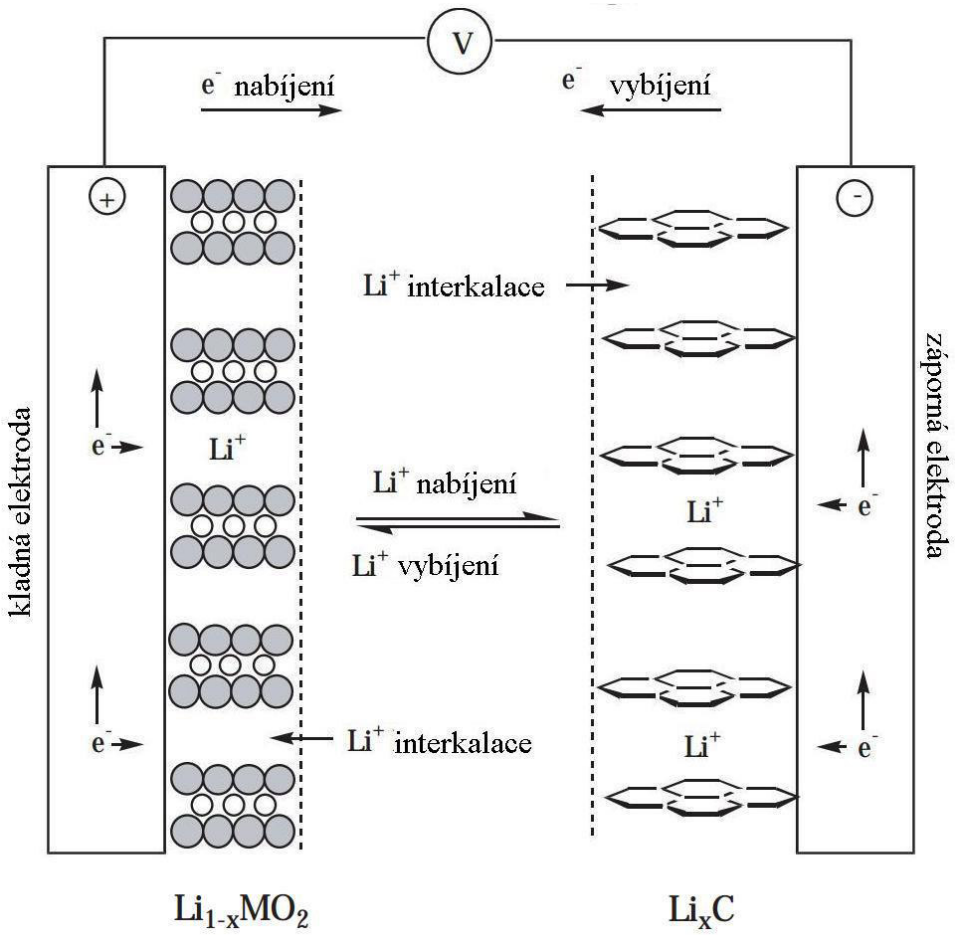
Když je Li-ion v režimu nabíjení, dochází k oxidaci kladné elektrody a redukci elektrody záporné. Při tomto procesu jsou ionty lithia odebírány z kladné elektrody a vpravovány do elektrody záporné tak, jak ukazuje **Obr.3**. V tomto obrázku sloučenina $LiMO_2$ reprezentuje materiál katody, jako například $LiCoO_2$, a C uhlíkatý anodový materiál např. grafit. Při vybíjení je chemický proces přesně obrácený. Chemické reakce při těchto procesech jsou popsány rovnicemi (1) a (2).

Katodická reakce:

$$LiMO_2 \underset{\text{vybíjení}}{\overset{\text{nabíjení}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \qquad (1)$$

Anodická reakce:

$$C + xLi^+ + xe^- \underset{\text{vybíjení}}{\overset{\text{nabíjení}}{\rightleftharpoons}} Li_xC \qquad (2)$$



Obr.3: Elektrochemické procesy při nabíjení a vybíjení Li-ion článku [2]

2.4 Výhody a nevýhody Li-ion akumulátorů

2.4.1 Výhody

- vyrobitelnost v různých tvarech a velikostech
- nízká hmotnost
- články jsou zapouzdřené, nevyžadují údržbu
- dlouhá životnost (více než 1000 cyklů při poklesu kapacity na 80 %)
- velký rozsah pracovních teplot (- 40 °C až 60 °C)
- nízké samovybíjení (méně než 8 % za měsíc)
- schopnost rychlého nabíjení
- vysoká měrná energie (až 400 Wh/l)
- netrpí paměťovým efektem

2.4.2 Nevýhody

- vyšší výrobní náklady
- degradace při vysokých teplotách
- nutnost zakomponování ochranných obvodů
- ztráta kapacity nebo únik tepla při přebíjení
- únik tepla, či plynů, při poškození pouzdra
- spirálové provedení typicky nabízí nižší měrný výkon než NiMH nebo NiCd články

Nevýhodou Li-ion akumulátorů je, že přestanou fungovat při vybití pod 2 V anebo naopak když se přebíjí. Na rozdíl od vodných článků totiž nemají chemický mechanismus pro řízení přebíjení. Li-ion akumulátory jsou proto doplňovány ovládacími obvody a mechanickými odpojovači, které ochranu proti přebíjení nebo proti nepříznivým teplotním vlivům zajistí.

3 Elektrodové materiály Li-ion akumulátorů

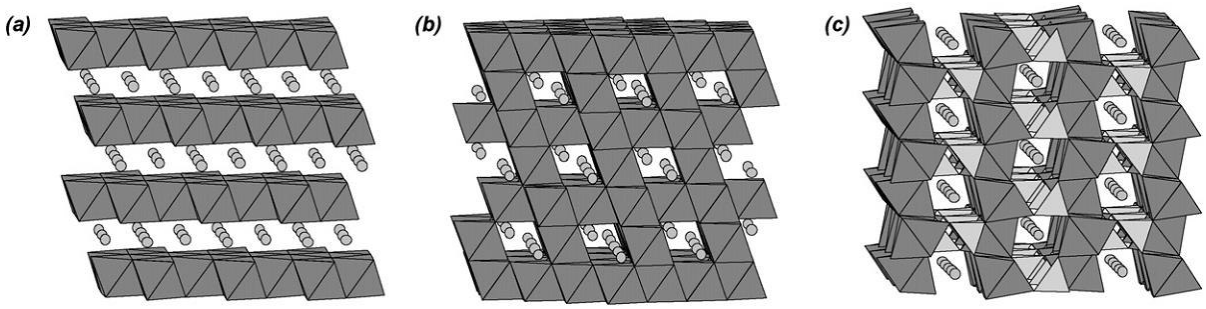
3.1 Charakteristika elektrodových materiálů

Kladné elektrody v běžně dostupných Li-ion akumulátorech užívají oxidu lithia a kovu jako aktivních materiálů. První Li-ion produkty uvedené na trh společností Sony užívaly $LiCoO_2$. Později byly objeveny levnější materiály jako $LiMn_2O_4$ (spinel) nebo materiály s vyšší kapacitou např. $LiNi_{1-x}Co_xO_2$. Komerční zájem o $LiNiO_2$ však začal kvůli bezpečnostním důvodům opadat, jelikož byla objevena jeho nestabilita způsobená energetickou formací NiO a kyslíku.

Elektrodové materiály musí splňovat mnoho požadavků, tyto faktory řídí výběr a vývoj elektrodových materiálů. Pro dosažení vysoké kapacity musí být materiály schopné pojmout velké množství lithiových iontů. Dále pak musí být materiály schopné lithium uvolnit s minimálními strukturálními změnami pro dosažení vysoké životnosti, vysoké kapacity a vysoké energetické účinnosti. Kvůli dosažení vysokého elektrického napětí článku a vysoké měrné energie je třeba, aby při reakci výměny lithia došlo při vysokém potenciálu vzhledem k lithiu. Při nabíjení a vybíjení článku dochází jednak k extrakci/včleňování lithia do materiálu, ale také k uvolnění/přijímání elektronů. Z toho vyplývá požadavek na vysokou elektrickou vodivost materiálu a rovněž vysokou pohyblivost Li^+ v materiálu. Velmi důležitým parametrem je také kompatibilita katodového materiálu s ostatními materiály článku; katoda nesmí být rozpustná v elektrolytu. A nakonec musí materiál splňovat přijatelné výrobní náklady, proto se už při přípravě dává přednost levným materiálům. [2]

3.2 Materiály pro kladnou elektrodu

Bylo vyvinuto množství katodových materiálů a mnohé z nich jsou komerčně dostupné. Všechny dostupné materiály jsou tvořeny jedním ze dvou typů struktury. $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ a podobné materiály jako $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ mají vrstevnatou strukturu zatímco $LiMn_2O_4$ nebo spinelové materiály mají trojrozměrnou "rámcovou" strukturu. Termín spinel odkazuje na minerál $MgAl_2O_4$, ačkoliv je užíván pro materiály s ekvivalentní strukturou - ideální je vrstevnatá struktura MnO_2. V případě $LiCoO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ by kobaltové nebo niklové atomy byly umístěny uvnitř kyslíkového osmistěnu a lithiové atomy v prostoru mezi vrstvami kyslíku. $LiMn_2O_4$ materiály mají trojrozměrnou nebo tunelovou strukturu založenou na λ-MnO_2 (viz. **Obr.4**). Ve spinelové struktuře lithium vyplňuje jednu osminu sítě osmistěnu struktury λ-MnO_2, zatímco kyslíkový osmistěn s Mn uprostřed vyplňuje polovinu osmistěnu. [2]



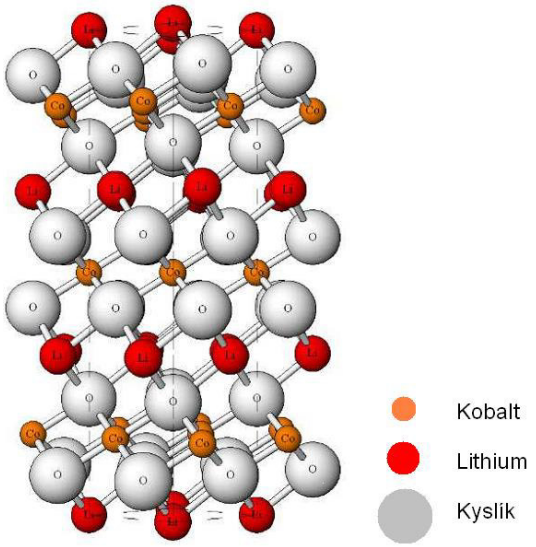
Obr.4: Schematické vyobrazení struktury (a) $LiCoO_2$ (vrstevnatá struktura), (b) $LiMn_2O_4$ (spinelová struktura), (c) $LiFePO_4$ (olivínová struktura) [6]

3.2.1 $LiCoO_2$

Lithium kovové oxidy pro katodové materiály lithiových akumulátorů jsou intenzivně studovány již několik desítek let. Důvodem jsou jejich vysoké napětí a vysoká měrná energie. Firma Sony zkombinovala $LiCoO_2$ katodu s uhlíkovou anodou a vytvořila tak první úspěšný Li-ion akumulátor, který v současnosti dominuje trhu. Uhlíková anoda, která při reakci s lithiem tvoří sloučeninu LiC_6, dělá akumulátor (článek) mnohem bezpečnější, než při použití samostatného lithia tím, že je zde mnohem menší pravděpodobnost tvorby dendritů (mohou vést ke zkratu článku).

Komerční články jsou vyráběny ve vybitém stavu, proto je nutné je před prvním použitím dobít. Teoretická kapacita $LiCoO_2$ článku je se svou hodnotou kolem 130 mAh/g poměrně nízká, jelikož pouze polovina z celkového množství lithia může být zpětně cyklována, aniž by došlo ke ztrátě kapacity v důsledku strukturálních změn v $LiCoO_2$. S tím souvisí nízká reaktivita a velmi nízká stabilita elektrody při nízkém obsahu lithia.

Podle výrobní metodiky a výsledné struktury lze $LiCoO_2$ rozdělit do dvou kategorií, LT- $LiCoO_2$ (nízkoteplotní $LiCoO_2$) a HT- $LiCoO_2$ (vysokoteplotní $LiCoO_2$). HT- $LiCoO_2$ má vrstevnatou rhomboedrální (klencovou) strukturu, kde se ionty lithia a kovu střídají ve vrstvách v oktaedrální (osmistěnné) síti mezi těsnými kubickými rovinami kyslíku. Na druhou stranu LT- $LiCoO_2$ má strukturu podobnou spinelu (kubická struktura). $LiCoO_2$ je velice rozšířeným materiálem, jelikož jeho příprava je snadná ve srovnání s přípravou ostatních oxidů. Jeho struktura je naznačena na **Obr.5**. [7]



Obr.5: Prostorové uspořádání prvků ve sloučenině $LiCoO_2$ [1]

Ačkoliv $LiCoO_2$ dominuje trhu s lithiovými akumulátory, zásoby kobaltu jsou omezené, což způsobuje jeho vysokou cenu. Tato cena následně limituje oblast použití $LiCoO_2$ na malé články pro použití např. v počítačích, mobilních telefonech či fotoaparátech. Do budoucna je proto nutné pro náročné a velko-měřítkové aplikace hledat nové perspektivnější materiály. [8]

3.2.2 $LiNiO_2$

Oxid niklu a lithia, $LiNiO_2$, má podobnou strukturu jako $LiCoO_2$. Navzdory jeho vysoké kapacitě a velmi dobré dostupnosti niklu oproti kobaltu není $LiNiO_2$ komerčně příliš rozšířen a nepoužívá se pro akumulátorové katody ve své čisté formě. Důvodů je hned několik. Mnoho výzkumů ukazuje nadbytečnost niklu, tudíž ho lze nalézt v lithiové vrstvě, kde vytváří NiO_2 vrstvy. Tím dochází ke snížení difúzního koeficientu lithia a omezení funkce elektrody. Dalším důvodem je, že se sloučeniny s nízkým obsahem lithia jeví nestabilní a dochází k přehřívání takového článku. Příčinou je narůstající energie při rozkladu materiálu v důsledku vysoce účinné exotermické reakce. Tyto články jsou tedy už ze své podstaty nestabilní a tudíž nebezpečné při styku s organickými rozpouštědly. [2] [8]

3.2.3 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$

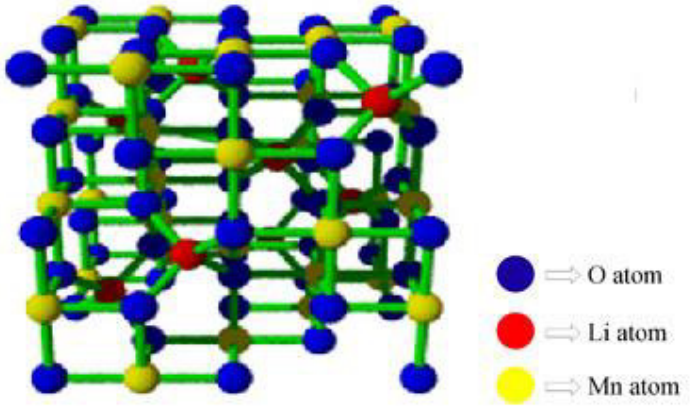
Ke vzniku tohoto materiálu vedly požadavky na zlepšení vlastností katodového materiálu. Tato sloučenina je vytvořena na základě $LiNiO_2$, do kterého je přidán kobalt. V závislosti na poměru jednotlivých složek se mění (někdy i výrazně) vlastnosti $LiNi_{1-x}Co_xO_2$. Například při začlenění kobaltu do $LiNiO_2$ nebo $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$ dochází ke snížení elektrické vodivosti výsledného materiálu. A na druhou stranu při odebrání lithia z materiálu ve fázi $Li_xNi_{0,1}Co_{0,9}O_2$ se vodivost výsledné struktury několikanásobně zvyšuje. Tyto dramatické změny byly alespoň částečně potlačeny přidáním vodivé složky do tohoto materiálu, což ovšem vedlo se snížení výkonových schopností $LiNi_{1-x}Co_xO_2$.

Studie ukázaly, že $LiNiO_2$ je po přidání kobaltu mnohem stabilnější a je zde mnohem menší pravděpodobnost uvolňování kyslíku ze struktury jako tomu bylo u samostatného $LiNiO_2$. Přidání malého množství oxidačně-redukčně neaktivního prvku jako je hořčík ($LiNi_{1-x}Mg_xO_2$) zase snižuje pokles kapacity při cyklování a také zabraňuje odebrání celkového množství lithia z katody, což zamezuje možnému kolapsu struktury. [8]

3.2.4 $LiMn_2O_4$

$LiMn_2O_4$ se řadí mezi jedny z nejslibnějších katodových materiálů. Důvodem je množství výhod, které nabízí. Konkrétně má velmi nízkou toxicitu a je tedy šetrný k životnímu prostředí. Dále dosahují dobrých elektrochemických vlastností, jako jsou vysoká hustota energie, mírně vyšší článkového napětí a vyšší rozsah pracovních teplot ve srovnání s $LiCoO_2$. Nesporným kladem je rovněž odolnost takových článků vůči namáhání a především nízké náklady na výrobu. Na druhou stranu má $LiMn_2O_4$ jednu podstatnou nevýhodu a tou je významný pokles kapacity při vysokém počtu cyklování a při skladování v nabitém i nenabitém stavu. Proto ho nelze využít např. pro akumulátory hybridních či plně elektrických automobilů.

Výčet všech kladných vlastností však vede vývoj v této oblasti kupředu a probíhají různé vědecké studie zaobírající se kombinací $LiMn_2O_4$ s dalšími sloučeninami pro odstranění zásadního nedostatku samostatného $LiMn_2O_4$. Na **Obr.6** je zobrazena struktura $LiMn_2O_4$.

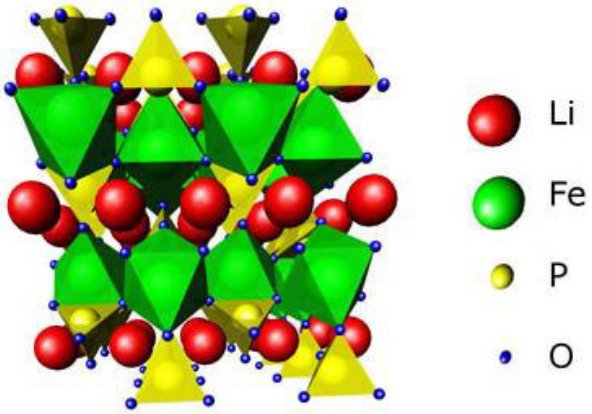


Obr.6: Prostorové uspořádání prvků ve sloučenině $LiMn_2O_4$ [9]

3.2.5 $LiFePO_4$

$LiFePO_4$ je velmi perspektivním materiálem kvůli své nízké ceně a mnoha dalším pozitivním vlastnostem. Má vynikající chemickou a teplotní stabilitu a tím umožňuje mnohem bezpečnější manipulaci než $LiCoO_2$. Jeho provozní napětí se pohybuje kolem 3,4 V a neprojevuje se u něj pokles kapacity a to ani po několika stech cyklech. $LiFePO_4$ rovněž vykazuje velmi dobrou stabilitu při nabíjecím/vybíjecím procesu a dosahuje kapacity přibližně 170 mAh/g, což je vyšší hodnota než má $LiCoO_2$ a stabilizovaný $LiNiO_2$. [8]

Problémem $LiFePO_4$ je jeho nízká elektrická vodivost při pokojových teplotách. Teoretické kapacity 170 mAh/g bylo možné dosáhnout jedině při velmi nízké proudové hustotě nebo za zvýšených teplot kvůli pomalé difůzi lithia. Tomuto problému se věnovalo mnoho výzkumných týmů, až vědci přišli s řešením. Tím bylo nanesení tenké vrstvičky uhlíku na povrch $LiFePO_4$, čímž došlo k výraznému zlepšení jeho elektrochemických vlastností. Na **Obr.7** je rozkreslena struktura $LiFePO_4$. [1] [8]



Obr.7: Prostorové uspořádání prvků ve sloučenině $LiFePO_4$ [10]

V **Tab.1** jsou pro porovnání shrnuty napěťové a kapacitní charakteristiky běžně užívaných katodových materiálů. Nejčastěji používaným katodovým materiálem je $LiCoO_2$, jenž poskytuje dobrou kapacitu 155 mAh/g a vysokou úroveň napětí 3,9 V. Naproti tomu $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ nabízí kapacitu až 220 mAh/g, ale dosahuje přibližně o 0,2 V nižšího napětí vůči $LiCoO_2$ nebo $LiMn_2O_4$.

$LiMn_2O_4$, je také ve vysoké oblibě, zejména u aplikací, kde je kladen velký důraz na nízké náklady, nebo které vyžadují výjimečnou odolnost vůči namáhání. Dosahuje mírně vyššího napětí než $LiCoO_2$, nicméně také disponuje nižší kapacitou přibližně 148 mAh/g.

Tab.1: Vlastnosti nejběžnějších katodových materiálů

Katodový materiál	Kapacita [mAh/g]	Napětí [V] (vs Li)
$LiCoO_2$	*155*	*3,88*
$LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$	*190*	*3,70*
$LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$	*205*	*3,73*
$LiNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$	*220*	*3,76*
$LiNiO_2$	*200*	*3,55*
$LiMn_2O_4$	*148*	*4,30*
$LiFePO_4$	*170*	*3,40*

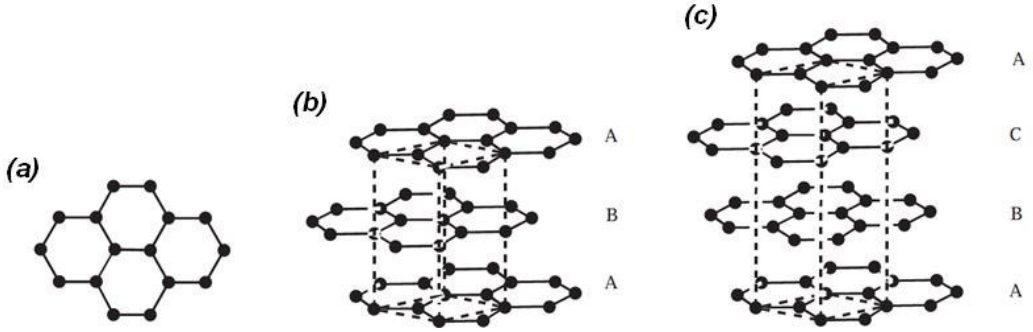
3.3 Materiály pro zápornou elektrodu

Už od konce sedmdesátých let bylo o interkalačních sloučeninách uvažováno pro použití v lithiových akumulátorech. Nicméně vývoj v oblasti elektrodových materiálů lithiových akumulátorů se od sedmdesátých do počátku osmdesátých let zaměřoval na kovové lithium pro zápornou elektrodu kvůli vysoké specifické kapacitě tohoto kovu. Na tomto základě vznikly články s překvapivými parametry a některé z nich byly dokonce uvedeny na trh. Nakonec se od kovového lithia ustoupilo kvůli bezpečnostním rizikům - nestabilita lithia ve spojení s organickými elektrolyty, nebezpečnost při přílišném přebíjení, tvorba dendritů na povrchu lithia apod.

Uhlíkové elektrody mají stabilní strukturu, a proto mají neměnné vlastnosti během celé doby jejich životnosti. Postupem času byly vyvinuty různé modifikace uhlíku, pro dosažení větší plochy materiálu a z toho plynoucí větší kapacity. Při požadavcích na výrobu uhlíku s malým povrchem můžou byt vyrobeny elektrody, které se samy mírně zahřívají. V dnešní době se můžeme setkat se širokou škálou typů uhlíku užitého v záporných elektrodách, přírodním uhlíkem s velmi nízkými pořizovacími náklady počínaje a průmyslově vyráběným tvrdým uhlíkem, který nabízí vysokou konstantní kapacitu konče. [11]

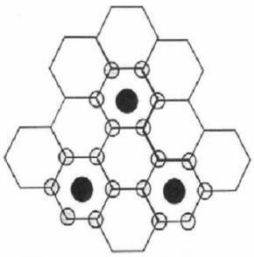
Na trhu je dostupné množství typů uhlíkových materiálů, přičemž struktura uhlíku silně ovlivňuje jeho elektrochemické vlastnosti včetně potenciálu a kapacity interkalovaného lithia.

Základním stavebním prvkem uhlíkových materiálů je planární vrstva (rovina) uhlíkových atomů uspořádaných do vrcholů šestiúhelníka. Tyto roviny se pak mohou skládat na sebe v určitém pravidelném rozložení. Obecně lze grafit rozdělit podle strukturního uspořádání na dva základní typy a těmi jsou 2H grafit a 3R grafit jak je naznačeno na **Obr.8.** Nejčastějším používaným typem je 2H grafit s hexagonální (šesterečnou) strukturou, u něhož se střídá posunutí dvou vlastních vrstev v rytmu ABAB. 3R grafit je méně častý, jeho struktura je rhomboedrální (klencová) a jeho vrstvy se střídají v rytmu ABCABC.



Obr.8: Strukturální uspořádání uhlíku - (a) jedna uhlíková vrstva, (b) 2H grafit, (c) 3R grafit

V grafitové struktuře jsou atomy lithia místěny ve středu šestiúhelníku mimo působiště Van den Waalsových sil (**Obr.9**). Při ideálním uspořádání připadá jeden atom lithia na šest atomů uhlíku, z čehož vyplývá teoretická kapacita 372 mAh/g. Kromě 2H a 3R uspořádání obsahují také různé poruchy a tzv. turbostratické vrstvy. Turbostratická vrstva je rovnoběžná s vrstvami 2H popř. 3R, ale může být nahodile posunutá či natočená vzhledem k ostatním vrstvám. Tyto vrstvy ve výsledku snižují měrnou kapacitu uhlíkového materiálu. [12]



Obr.9: Umístění lithia v grafitové struktuře [12]

V **Tab.2** jsou shrnuty základní parametry nejčastěji používaných forem uhlíku. Ideální materiál by měl nabízet vysokou specifickou kapacitu, přičemž ireverzibilní kapacita by měla být nulová. Ireverzibilní kapacita u uhlíkových materiálů souvisí s tvorbou iontově vodivého, ale i elektronově nevodivého polymerního filmu SEI (Solid Electrolyte Interface) na povrchu uhlíkové elektrody. Stabilita tohoto filmu definuje stabilitu a životnost uhlíkové elektrody.

Tab.2: Srovnání vlastností různých forem uhlíku

Uhlík	Typ	Specifická kapacita [mAh/g]	Ireverzibilní kapacita [mAh/g]	Velikost částic D [μm]	Povrchová plocha [m^2/g]
KS6	*Syntetický uhlík*	*316*	*60*	*6*	*22*
KS15		*350*	*190*	*15*	*14*
KS44		*345*	*45*	*44*	*10*
MCMB 25-28	*Grafitová vrstva*	*305*	*19*	*26*	*0,86*
MCMB 10-28		*290*	*30*	*10*	*2,64*
Sterling 2700	*Grafitizovaný černý uhlík*	*200*	*152*	*0,75*	*30*
XP30	*Ropný koks*	*220*	*55*	*45*	*N/A*
Repsol LQNC	*Jehličkový koks*	*234*	*104*	*45*	*6,7*
Grasker	*Uhlíkové vlákno*	*363*	*35*	*23*	*11*
Sugar carbon	*Tvrdý uhlík*	*575*	*215*	*N/A*	*40*

4 Recyklace Li-ion článků

Znečištění životního prostředí způsobené cennými chemickými prvky jako je např. kobalt, měď, lithium, sloučeniny organických elektrolytů a solí z použitých lithium-iontových akumulátorů (LiB) vyústilo ke vzniku odpovídající technologie zpracování použitých akumulátorů s ohledem na šetrnost k životnímu prostředí.

Účelem recyklací je minimalizace znečištění prostředí, využití ekonomických výhod a redukce závislosti na cizích zdrojích či nových materiálech pro průmyslovou výrobu stejně jako zachování přírodních zdrojů. Tyto metody mohou být na úrovni laboratorního, průmyslového či komerčního měřítka. Recyklací získané kovy (kobalt, lithium, mangan a nikl) nebo jejich sloučeniny jsou totiž nejen cennými kovy, ale mohou posloužit jako alternativní prekurzory pro výrobu nových akumulátorů. [13]

Nicméně použité LiB byly klasifikovány jako ekologicky nezávadný odpad a jsou nazývány tzv. „zelenými akumulátory“, a tudíž bezpečnými pro likvidaci spolu s běžným komunálním odpadem na rozdíl od ostatních chemických akumulátorů, které obsahují kadmium, olovo nebo rtuť. Přítomností hořlavých a toxických prvků nebo sloučenin v LiB se však jejich bezpečná recyklace a likvidace může stát vážným problémem. Například směs dimethyl uhličitanu (DMC) a ethylen uhličitanu (EC) použitá jako rozpouštědlo je hořlavá a polyvinylidenfluorid (PVDF) používaný jako pojivo bez ohledu na jeho množství uvolňuje při hoření toxický plynný fluorovodík (HF). Kromě toho, N-methyl pyrrolidon (NMP) běžně používaný jako rozpouštědlo při výrobě aktivní hmoty elektrody (katody i anody) byl prohlášen za toxický a tudíž ekologicky závadný. Na druhou stranu vyzískání převážné části komponentů z LiB může mít své ekonomické výhody z důvodu obsahu cenných kovů (Co, Li, Mn a Ni nebo jejich sloučenin). [12]

Na rozdíl od jiných elektrochemických akumulátorů LiB často během recyklačního procesu explodují z důvodu prudké oxidace Li kovu. Je tedy třeba vyřešit dva zásadní problémy: likvidace škodlivého odpadu a prevence exploze během jejich recyklace. Získání Co a Li je jedním z primárních cílů při recyklaci LiB, jelikož je Co vzácný a drahý kov a je relativně drahým materiálem (ve srovnání s ostatními složkami LiB), a Li je také nezbytně důležité v mnoha průmyslových aplikacích.

Proces recyklace by měl snížit množství odpadu, oddělit jednotlivé komponenty akumulátoru, získat cenné kovy a eliminovat nebo snížit dopad LiB odpadu na životní prostředí. Pro separaci Li, Co a ostatních komponentů z použitých LiB se používají dvě hlavní cesty recyklace: ***fyzikální*** a ***chemické*** procesy.

Fyzikální procesy zahrnují převážně mechanické zpracování, teplotní procedury, mechanochemické procesy a rozkladné procesy, a chemické procesy zahrnující převážně louhování v kyselém či zásaditém prostředí, biolouhování, oddělení rozpouštědla, chemické srážení a elektrochemické procesy. Jeden recyklační proces může dosáhnout získání pouze části komponentů nebo může být pouze jedním krokem z celkové procedury recyklace

použitých LiB. Tudíž je pro recyklaci nebo získání hlavních složek z LiB nezbytná kombinace několika jednoduchých recyklačních procesů. Opětovná syntéza elektrodových materiálů nebo syntéza ostatních reaktivních materiálů z recyklovaných použitých LiB je podrobena mnoha výzkumům. Jelikož metalické Li v použitých LiB může být při přebíjení navázáno na grafitovou anodu a skutečnost, že kovové Li silně oxiduje ve vlhku nebo na vzduchu, vede k tomu, že mechanické zpracování použitých LiB může být nebezpečné. Proto je bezpečnost při mechanickém zpracování a minimalizace odpadu považována za nejdůležitější parametr pro úspěšné získání Co a Li z LiB. [12] [13]

4.1 Fyzikální procesy

Metody mechanické separace spočívají v separaci materiálů podle různých vlastností: hustota, vodivost, magnetické vlastností, atd. Teplotní procesy jsou obvykle spojeny s produkcí oceli, feromagnetických slitin nebo metalických slitin. Mechanochemický proces (MC) využívá techniku mletí/drcení, které z kladné elektrody $LiCoO_2$ s krystalickou strukturou učiní neuspořádaný systém, umožňující snadnou extrakci užitečných substancí jako je Co a Li louhováním v kyselině při pokojové teplotě. Rozpouštěcí proces používá speciální organická činidla k rozpuštění adhezivní substance (PVDF), která spojuje složky katody a tím může tento proces snadno oddělit $LiCoO_2$ od svého substrátu a efektivně jej zužitkovat. [14]

4.1.1 Procesy mechanické separace

Tyto procesy jsou obvykle aplikovány jako tzv. předúprava za účelem zpracování vnějšího pouzdra a metalické slupky a vytřídění metalických částí, které pak budou podrobeny metalurgickým nebo pyrometalurgickým recyklačním procesům.

Protože PVDF pojivo není rozpustné v kyselém roztoku, odfiltruje se z roztoku ve formě usazeniny. Uhlík se také nerozpouští v kyselém roztoku a na místo toho plave na hladině. Z filtrátu je pak separován rovněž ve formě usazeniny. Elektrolyt lithium hexafluorofosfát ($LiPF_6$) se při procesu drcení rozkládá na lithium fluorid a fosfor pentafluorid a lithium se rozpouští v kyselém roztoku během louhování. Organické roztoky jako propylen-karbonát (PC) a diethyl-karbonát (DEC) byly odpařeny při procesu drcení.

Nevýhodou procesu mechanické separace je, že od sebe nedokáže oddělit všechny druhy složek LiB, jelikož se skládá z kovů organických a anorganických látek, které se mezi sebou prolínají, mají malý objem a velmi přesnou a komplikovanou strukturu. Tudíž je obtížné je od sebe mechanickými separačními metodami oddělit. [15]

4.1.2 Teplotní zpracování

Elektrodové materiály mohou být získány pomocí dvoustupňového teplotního zpracování, přičemž postup je následující. Zaprvé, LiB vzorky byly prohřány v peci při 100-150°C po dobu 1 hod. Vzorky byly rozloženy za pomoci vysoko-rychlostního drtiče. Zadruhé bylo provedeno dvoustupňové teplotní zpracování v peci a elektrody byly odděleny od proudových kolektorů vibračním sítem. V dalším kroku byl spálením uhlíku a pojiva při teplotě 500-900°C po dobu 0,5 - 2 hod. získán aktivní katodový materiál $LiCoO_2$. Zatřetí, materiál $LiCoO_2$ byl vylouhován v kyselině dusičné a získaný gel byl kalcinován[1] na prášek na vzduchu po dobu asi 2 h. při teplotě 500-100°C. [16]

Bylo zjištěno, že $LiCoO_2$ byl separován z LiB drcením, následovaném teplotním zpracováním při přiměřeně vysoké teplotě. Toto teplotní zpracování probíhalo při teplotě 150-500°C po dobu 1hod., aby bylo spáleno pojivo a organické přísady. [17]

Výhodou teplotního zpracování je jednoduchost operací a zároveň jeho nevýhodou je, že nedokáže vyextrahovat organické složky. Takže je třeba nainstalovat zařízení pro čištění kouřových a plynných produktů ze spalování uhlíku a organických složek.

4.1.3 Mechanochemické procesy

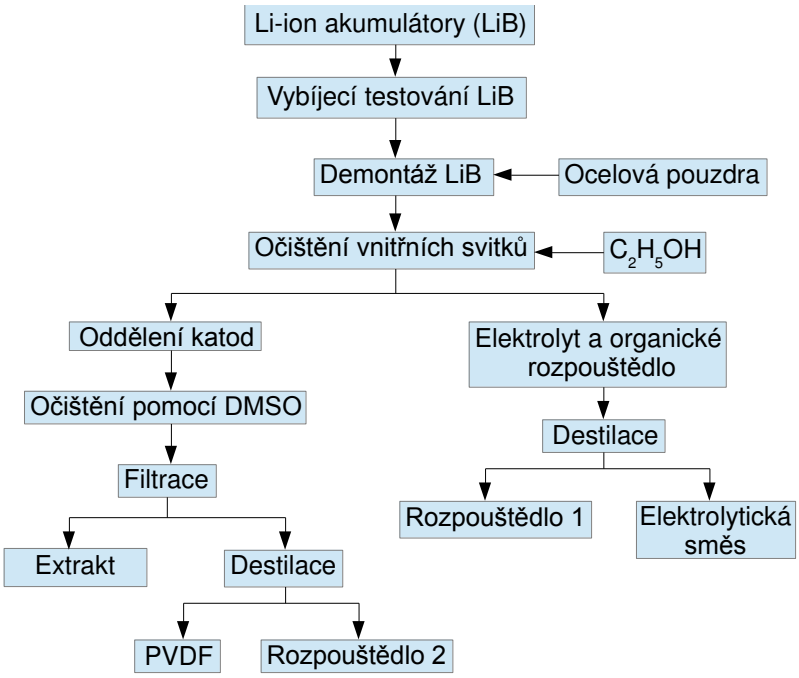
Tyto procesy slouží převážně k extrakci Li a Co. Jednou z možností je mletí materiálů $LiCoO_2$ a PVC v planetovém mlýnu. Při mletí dochází k mechanochemické (MC) reakci mezi $LiCoO_2$ a PVC a vznikají chloridy rozpustné ve vodě. Tudíž mlecí fáze je důležitá ke zlepšení výtěžnosti Li a Co z LiB. PVC hraje významnou roli jako zdroj chloridu pro MC reakci. 30 minut mletí dokáže efektivně vytěžit přes 90% Li a Co. Přibližně 90% chlóru z PVC je transformováno na anorganické chloridy. [18]

4.1.4 Rozpouštěcí proces

Tento proces v poslední době dominuje a zvyšuje efektivitu maximální výtěžnosti cenných komponentů z akumulátorů. Proces spočívá v oslabení adhezivní síly PVDF, které slouží k uchycení aktivního materiálu elektrod k proudovým kolektorům. Tudíž volba vhodného organického rozpouštědla, které je schopné rozložit pojivo PVDF nebo PTFE, se stává velmi důležitým parametrem při recyklačním procesu. Mezi vhodná rozpouštědla, která

[1] Kalcinace je tepelný proces zpracování za přítomnosti vzduchu nebo kyslíku aplikovaný na rudy a jiné pevné materiály za účelem tepelného rozkladu, fázového přechodu, nebo odstranění těkavé složky. Proces kalcinace obvykle probíhá při teplotách nižších než je teplota tavení materiálu výrobku.

byla testována a byla shledána efektivními, patří N-dimethylformamid (DMF), N-dimethylacetamid (DMAC), N-methylpyrrolidon (NMP) a dimethylsulfoxid (DMSO) v pořadí jejich účinnosti rozpouštění zkoumaných adheziv. Kupříkladu $LiCoO_2$ bylo získáno z LiB rozpuštěním PVDF v prvních třech rozpouštědlech s účinností: DMAC > DMF > NMP. NMP separovalo $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ a $LiCoO_2$ z LiB při 40 °C po dobu 15 minut a při teplotě 100°C po dobu 1 h. Ačkoliv prášky zmíněných materiálů byly pomocí NMP efektivně z LiB získány, cena jednoho litru NMP je relativně vysoká a tak je jeho použití neekonomické a pro velkoobjemové aplikace nevhodné. Mezi všemi rozpouštědly může být DMSO (60°C po dobu 85 min) nejvhodnější z hlediska své ceny (asi o ¼ nižší než NMP), netoxicity a šetrnosti k životnímu prostředí. Navíc čisté lesklé kolektory (hliníkové folie) separované z elektrod mohou být použity pro další aplikace v laboratořích nebo průmyslu. Vývojový diagram recyklace LiB viz **Obr.10**. [19]



Obr.10: Vývojový diagram recyklace LiB založené na rozpouštěcím procesu

Výhodou tohoto procesu je umožnění separace $LiCoO_2$ od jeho substrátu a jeho snadné extrahování. A tak tento proces výrazně zjednodušuje separační procedury Co a Al. Stále má však nevýhodu v tom, že rozpouštědlo určené pro rozpuštění PVDF, tedy NMP, je příliš drahé a tudíž není příliš vhodné pro operace ve velkém měřítku. Na základě této skutečnosti je tedy třeba nalézt mnohem levnější variantu rozpouštědla, které může být recyklováno a znovu použito, aby se snížily náklady na tuto proceduru.

4.1.5 Pyrolýza nebo pyrometalurgický proces

Při tomto procesu jde o rozklad komponentů LiB zahřátím na vysokou teplotu působením tepla a tlaku. Pyrometalurgický proces je spojen s vysokou vzdušnou emisí dioxinů, chloridových sloučenin a rtuti a tudíž vyžaduje striktní standardy na větrací filtrační systémy k eliminaci znečištění prostředí. Tohoto procesu se používalo jako předpřípravy zpracování akumulátorového odpadu před samotným procesem louhování, zejména pro odstranění rtuti, papíru a plastů za řízené atmosféry. [12]

4.2 Chemické procesy

Chemické procesy jsou spojeny s louhováním v kyselině nebo v alkalickém médiu a očistnými procesy, aby bylo dosaženo rozpuštění metalické frakce a získání kovových roztoků, které mohou být použity v chemickém průmyslu. Recyklace pomocí chemických procesů se v podstatě skládá z louhování v kyselině či zásadě, chemického srážení, filtrace, extrakce a dalších procesů. Účelem louhování je uvést kovy do formy roztoku. Jakmile jsou ve formě roztoku, mohou být kovy vyzískány chemickým srážením pomocí změny pH roztoku či přidáním reakčních činidel nebo elektrolýzou. Roztok může být také separován extrakcí rozpouštědla za pomoci organického rozpouštědla (které se váže na ionty kovu) k separaci kovu od roztoku. Kov separovaný extrakcí rozpouštědla může být získán elektrolýzou nebo chemickým srážením.

4.2.1 Louhování v kyselině (metalurgické procesy)

Zbytky použitých LiB byly vloženy do kyselého nebo alkalického roztoku k rozpuštění metalických frakcí akumulátorů za účelem získání cenných komponentů. Hydrometalurgie byla použita na základě její jednoduchosti, šetrnosti k životnímu prostředí (díky minimalizaci emisí par a odpadních vod), získáním adekvátního množství cenných kovů o vysoké čistotě a nízkým nárokům na energii. [20]

K získání Li a Co z LiB lze také použít směs H_2SO_4 a H_2O_2, přičemž k získání obsažených kovů v plném rozsahu dojde během 10 min. při teplotě 75°C a mícháním při 300 ot/min. Ačkoliv teplotní zpracování $LiCoO_2$ částic pro odstranění uhlíku a organického pojiva před chemickým louhováním znatelně snižuje efektivitu louhování. Během procesu drcení dochází rovněž k rozkladu $LiPF_6$ a sice na lithium fluorid a fosfor pentafluorid. [21]

Další úspěšnou metodou získání Co byla kombinace ultrazvukové čističky, kyselého leptání a srážení. Ultrazvukové čištění zlepšilo efektivitu získání Co, snížilo spotřebu energie a rovněž snížilo znečištění prostředí.

Dalším příkladem byla metoda kombinace hydrometalurgie a sol-gel metody, která byla přidána k obecnému základnímu postupu zpracování, pro získání Co a Li z LiB. Použité kyselé médium (hydrogen peroxid v HNO_3) zvýšilo efektivitu louhování. Gelový prekurzor byl připravený přidáním kyseliny citronové do louhovacího roztoku a následnou pyrolýzou byl získán čistý krystalický $LiCoO_2$. [22]

4.2.2 Biolouhování (biometalurgické procesy)

Ve srovnání se zmíněným pyrometalurgickým či hydrometalurgickými procesy je biometalurgický proces považován za proces s vyšší efektivitou, nižšími náklady a šetrností k životnímu prostředí. Proces využívá bakterie a anorganické chemické roztoky. Např. acidithiobacillus ferrooxidans využívá sirné a železné ionty k produkci metabolitů[2], H_2SO_4 a železných iontů v louhovacím mediu k získání Li a Co z $LiCoO_2$ z použitých LiB. Metabolity zvyšují rozpustnost kovů z akumulátorů. Navzdory vysoké efektivitě této metody, náklady na pěstování enzymů či bakterií mohou být na překážku pro komerční využití. [12]

4.2.3 Extrakce rozpouštědla

Jako extrakční materiály se používají např. di-(2-ethylhexyl) fosforová kyselina (D2EHPA), trioctylamin (TOA) diethylhexyl flourová kyselin (DEHPA), kyselina fosfinová (Cyanex 272) a další.

Hydrometalurgická výroba zahrnující čištění/separaci kovů extrakcí kapalina-kapalina pomocí Cyanex 272 jako extrakčního činidla, byla shledána za technicky přijatelnou pro účely separace základních kovů z NiCd , NiMH a LiB akumulátorů. Tento postup zahrnuje předběžné zpracování akumulátorů, následované louhováním v kyselině sírové a čištění/separaci kovů extrakcí kapalina-kapalina pomocí Cyanex 272 jako extrakčního činidla. Separace kovů extrakcí kapalina-kapalina s Cyanex 272 musí být provedena ve dvou po sobě následujících krocích: nejprve je extrahován hliník při pH 2,5 až 3,0 a následně je extrahován kobalt při pH 4,5; čímž lithium zůstává v roztoku. Kovy nikl a kobalt jsou natolik ekonomicky atraktivní, že stojí za extrahování z použitých akumulátorů. [23]

Výhodami tohoto procesu je snadnost vytvoření pracovních podmínek, nízká spotřeba energie, a dobré separační schopnosti. Může být dosaženo vysoké výtěžnosti recyklovaných kovů jako Co, Ni, Cu a Li o vysoké čistotě. Stále má však nevýhodu v tom, že některá

[2] Metabolity jsou meziproduktem a produktem metabolismu. Termín metabolit je obvykle omezen na malé molekuly. Metabolity mají různé funkce, včetně stavebních, signalizačních, stimulačních a inhibičních účinků na enzymy.

extrakční rozpouštědla jsou velmi drahá, což může vyústit v příliš nákladnou operaci v průmyslu. Proto je důležité vybrat vhodné a levné varianty extračních rozpouštědel z důvodu snížení nákladů na zpracování.

4.2.4 Chemické srážení

Srážení spočívá ve vytvoření pevné látky v roztoku nebo uvnitř jiné pevné látky během chemické reakce nebo difůzí v pevné látce.

Příkladem je studium laboratorního procesu zaměřeného na zpracování a recyklaci použitých LiB, který se skládal z třídění, drcení a přesívání, selektivní separaci aktivních materiálů, rozpuštění $LiCoO_2$ a srážení hydroxidu kobaltu. Kobalt rozpuštěný v kyselině chlorovodíkové byl izolován jako hydroxid kobaltu $Co(OH)_2$ přidáním ekvivalentního množství roztoku NaOH. Srážení hydroxidu kobaltnatého začíná při hodnotě pH 6 a může být považována za dokončenou při pH 8. V ideálním případě se sražení $Co(OH)_2$ může dosáhnout použitím roztoku amoniaku (slabá zásada), který tvoří tlumící roztok o pH 9. Amoniak bohužel tvoří s kobaltem stabilní celky, způsobuje částečné rozpuštění hydroxidu a brání tak kvantitativní recyklaci kobaltu. Z tohoto důvodu zůstává nejlepší volbou NaOH (silná zásada), jenž umožňuje pracovat s malými objemy roztoků. V průmyslovém měřítku může být tento krok řízen pomocí odpovídajícího pH čidla. $Co(OH)_2$ sraženina může být snadno oddělena od roztoku filtrací, a následně recyklována. [23] [24]

Tento proces zahrnuje jednodušší operace a relativně vyšší výtěžnost kovů z LiB než metoda extrakčního rozpouštědla. Je možné získat produkt vysoké čistoty, který je v souladu s požadavky na chemické produkty, a jejich náklady na recyklaci budou nízké, jestliže bude použit pro odstranění nečistot nebo pro čištění produktů získaných recyklací LiB. Klíčem je vybrat vhodná chemická srážecí činidla.

4.2.5 Elektrochemický proces

Elektrochemické metody byly použity k získání kovů z louhovacího roztoku aktivního katodového materiálu LiBs. Dosud bylo nemožné extrahovat Ni přímo z roztoku. Tudíž Ni byl nejprve separován od Co extrakcí rozpouštědla, následované jeho (opětovným) získáním pomocí galvanostatické a potenciostatické elektrolýzy. Iontové rovnice elektrochemických reakcí dvoumocných kationů během elektrolytického recyklačního procesu jsou následující:

Anoda: $M^{2+} + 2H_2O \rightarrow MO_2 + 4H^+ + 2e^-$

Katoda: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

V souhrnu: $M^{2+} + 2H_2O \rightarrow MO_2 + 2H^+ + H_2$

Příkladem elektrochemického procesu je proces obnovy kobaltu z použitých LiB pomocí louhování v kyselině sírové a elektrolýzou. Při teplotě 70°C, koncentraci kyseliny sírové 10 mol/l a doby trvání procesu 1 hod., se rozpustí téměř 100 % kobaltu z použitých LiB. Louhovací roztok se čistí hydrolyzací depozicí v rozmezí pH 2,0 až 3,0 při 90°C. Katodický kobalt je vytvořen elektrolýzou při proudové hustotě 235Am^{-2}. Dosahuje se zužitkování více než 93% kobaltu.

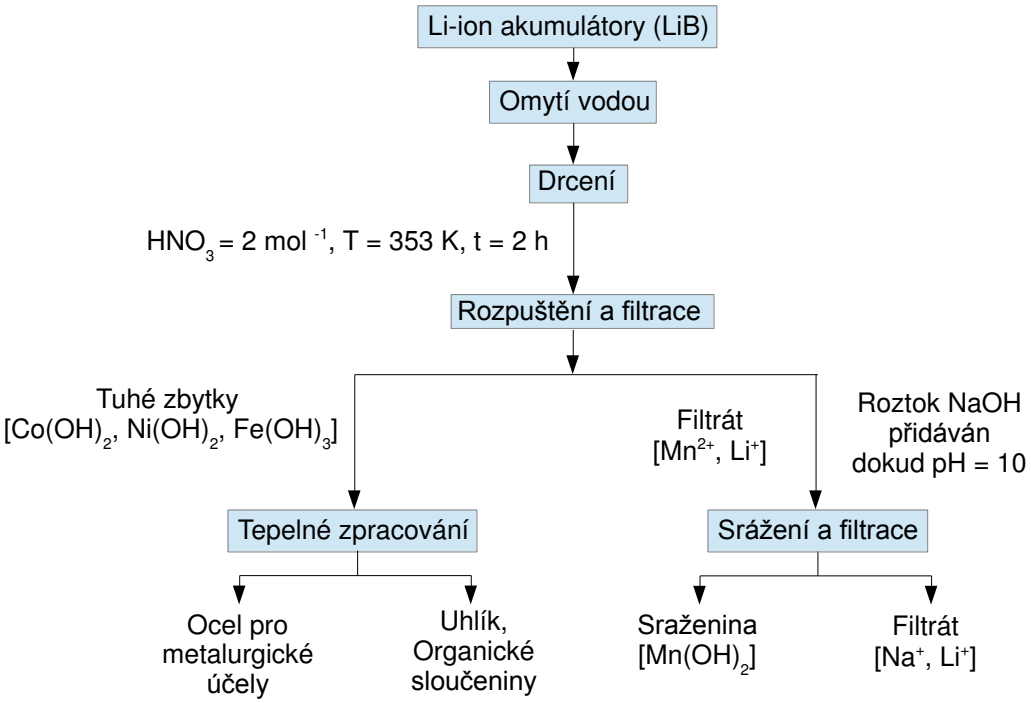
Tento proces byl zamýšlen pro použití ve větším měřítku v průmyslu. Ve srovnání s jinými hydrometalurgickými procesy pro recyklaci kovů z LiB může proces elektrolýzy dosáhnout kobaltové sloučeniny o velmi vysoké čistotě, protože nezavádí do procesu další látky, a proto jsou eliminovány nečistoty. Nicméně tento způsob má nevýhodu, že spotřebovává příliš mnoho elektřiny. [25] [26]

4.2.6 Pyrometalurgický proces

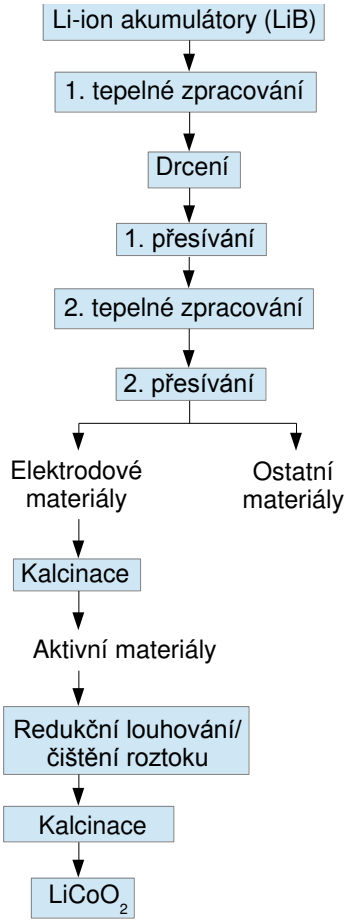
Proces chemického získání cenných komponentů z odpadového materiálu nebo koncentrátů při vysokých teplotách. Příkladem je sloučení směsi aktivní hmoty (anody i katody) a elektrolytu s $KHSO_4$ v peci. Ačkoliv bylo ještě třeba učinit předběžná opatření, aby nedošlo k redukci sulfátu na SO_2 nebo sulfid, přičemž spolu s požadovaným produktem vznikly i průmyslové odpady jako CaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$ a ostatní vedlejší produkty. [27]

4.3 Příklady kombinací recyklačních procesů

Rozbor obsahu kovů v LiB ukazuje, že hlavními druhy kovů, které se zde nacházejí, jsou Cu, Al, Co, Mn a Li. Jako nejatraktivnější se jeví získání Co a Li, kvůli jejich poměrně vysoké ceně. K obnově hlavních kovů z LiB se většinou používá kombinace několika recyklačních procesů, jelikož samostatné procesy jako je demontáž, tepelné zpracování, louhování v kyselině, extrakce rozpouštědla, chemické srážení a elektrochemické procesy umožňují zrecyklovat pouze část komponentů. Dva typické příklady kombinací jsou na **Obr.11** (kombinace drcení, louhování v kyselině, tepelného zpracování a chemického srážení) a na **Obr.12** (kombinace mechanického, tepelného, hydrometalurgického a sol-gel procesu). V **Tab.3** jsou uvedeny jednotlivé prvky LiB a procesy používané k jejich zpracování resp. recyklaci.



Obr.11: Vývojový diagram kombinace procesů pro recyklaci komponentů z LiB



Obr.12: Vývojový diagram další možné kombinace procesů pro recyklaci komponentů z LiB

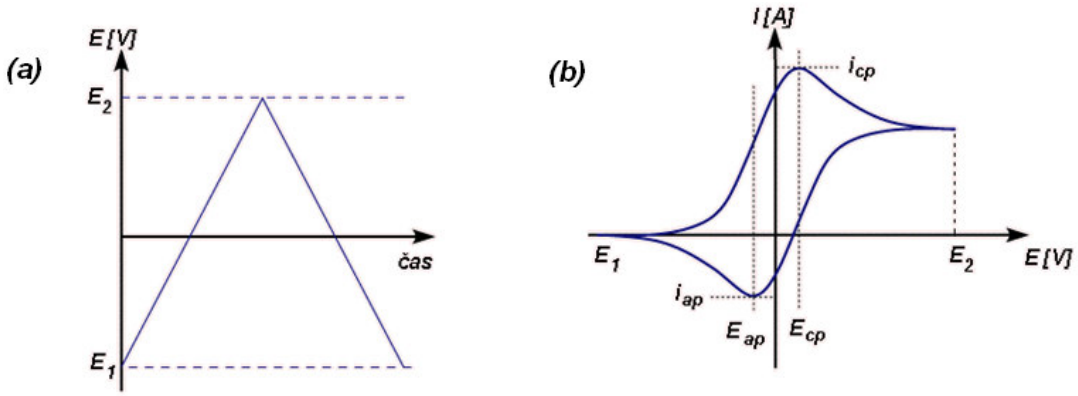
Tab.3: Komponenty LiB a procesy používané k jejich zpracování

Komponenty	Prvek/materiál	Recyklační procesy
Slupka (obal)	Fe	Mechanické procesy, tepelné zpracování
	Plasty	Mechanické procesy
Hliníková folie	Al	Mechanické procesy, louhování v kyselině, chemické srážení
Anoda	Cu	Mechanické procesy
	C (grafit)	Mechanické procesy
Adhezivní činidlo	PVDF pojivo	Tepelné zpracování
Elektrolyt	($LiPF_6$, $LiBF_6$, $LiClO_4$)	Tepelné zpracování, extrakce rozpouštědla
Katoda (LiCoO2, LiNiO2, LiMnO4)	Co	Mechanochemický proces, rozpouštěcí proces, louhování v kyselině, biolouhování, extrakce rozpouštědla, chemické srážení, elektrochemický proces
	Li	Mechanochemický proces, tepelné zpracování, rozpouštěcí proces, louhování v kyselině, biolouhování, extrakce rozpouštědla
	Ni	Mechanochemický proces, chemické srážení elektrochemický proces
	Mn	Chemické srážení

5 Měřící a analytické metody

5.1 Cyklická voltametrie

Při cyklické voltametrii je na sledovanou (pracovní) elektrodu přiveden potenciál trojúhelníkového průběhu se strmostí *dE/dt*, která je stejná pro náběžnou i sestupnou hranu. Potenciál je postupně zvyšován od počáteční hodnoty až do "přepínacího" (switch) potenciálu a tento proces je označován jako dopředný sken. Zpětným skenem je pak označován průběh klesajícího potenciálu. Dopředný a zpětný sken tvoří dohromady jeden cyklus trojúhelníkového průběhu (vyznačen na **Obr.13a**), přičemž počáteční a konečný potenciál cyklu bývají zpravidla shodné. Potenciál pracovní elektrody se měří proti elektrodě referenční, jejíž potenciál je konstantní. Výstup cyklické voltametrie je interpretován závislostí proudu na přiloženém potenciálu, tedy voltampérovou charakteristikou (viz. **Obr.13b**).



Obr.13: Průběhy signálů v cyklické voltametrii - a) průběh vst. signálu, b) výst. voltampérová charakteristika[29]

Počáteční potenciál E_1 je nastaven na klidový stav, kdy neprotéká daným systémem proud. Potenciál na elektrodě je při dopředném skenu zvyšován a proud postupně roste, až při hodnotě dané kinetikou reakce začne elektrochemická redukce oxidované složky na redukovanou. Tím se roztok v bezprostředním okolí elektrody o oxidovanou složku postupně ochuzuje a proud po dosažení i_{cp} klesá. Při zpětném skenu dochází k procesu opačnému. Ten spočívá v postupné oxidaci redukované formy na oxidovanou. Na voltamogramu proto pozorujeme dvě charakteristická maxima proudu. [28]

5.2 Galvanostatické cyklování

Tato metoda slouží k analýze a předpovědi výkonu aktivních hmot v reálných provozních podmínkách. Metoda je založena na průchodu proudu o konstantní hodnotě mezi pracovní a protilehlou elektrodou, přičemž sledujeme časovou závislost potenciálu pracovní elektrody vůči protielektrodě (counter electrode) popř. elektrodě referentní. Hodnota proudu *I* se nastavuje jako násobek stanovené vybíjecí kapacity *C* pracovní elektrody; násobky mohou být např. ½C, ⅔C, C, 2C, 5C, apod. Kapacita *C* je dána nábojem dodaným za jednu hodinu. Pomocí této metody lze zjistit řadu důležitých charakteristických znaků testovaného systému, jako je kapacita elektrody, změna potenciálu jako funkce nabití, střední napětí článků, termodynamická reverzibilita, odhad ohmického poklesu a cyklovatelnost. U materiálů citlivých na vlhkost se tato měření provádějí v boxech s ochrannou atmosférou nebo ve speciálních uzavřených celách. Cyklování může být též prováděno v termostatickém boxu pro určování vlivu teploty na jednotlivé znaky. [30]

5.3 Analytické metody

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Funkce rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na tenkém svazku primárních elektronů (PE) rastrujících po povrchu vzorku. Primární elektrony jsou v SEM emitovány nejčastěji termoemisí z přímo žhavené wolframové katody. Svazek elektronů emitovaných z katody je urychlen v systému katoda - Wehneltův válec - anoda a následně zaostřen soustavou elektromagnetických čoček.

Soustava elektromagnetických čoček je obvykle tvořena jednou nebo dvěma kondenzorovými a jednou projekční (objektivovou) čočkou. Změnou proudu v objektivové čočce dochází k posunu křižiště PE ve vertikální ose a tím i k zaostřování obrazu a pohyb svazku PE po povrchu vzorku je zajištěn soustavou vychylovacích cívek provádějících jeho rastrování po povrchu vzorku. [31]

Po dopadu PE na povrch vzorku dochází k pružným srážkám s jádrem atomu (elektron se odrazí nebo odchýlí z původního směru, ale zachovává si svou původní energii) a k nepružným srážkám jak s jádrem atomu, tak s elektrony v obalu atomu (elektron předá část své energie a dále se pohybuje s nižší energií). Při interakci PE se vzorkem dochází kromě absorpce elektronů vzorkem také k uvolňování řady signálů ze vzorku.

Mezi jinými se jedná především o sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE) a rentgenové záření. Sekundární elektrony vznikají v důsledku nepružného rozptylu PE na atomech vzorku a mezi jejich zdroje patří především uvolnění excitovaných valenčních

nebo vodivostních elektronů v důsledku nárazové ionizace. Je li kinetická energie absorbovaná valenčním elektronem v okamžiku nárazové ionizace dostatečná, dojde k vyražení elektronu z valenčního pásu atomu vzorku a jeho cestě směrem k povrchu vzorku. SE jsou snímány a zesilovány detektorem a jejich signál je následně převeden na obrazovku. Intenzita tohoto signálu pak určuje jas elektronového paprsku na obrazovce, kde tak vzniká obraz odpovídající povrchu vzorku. [32]

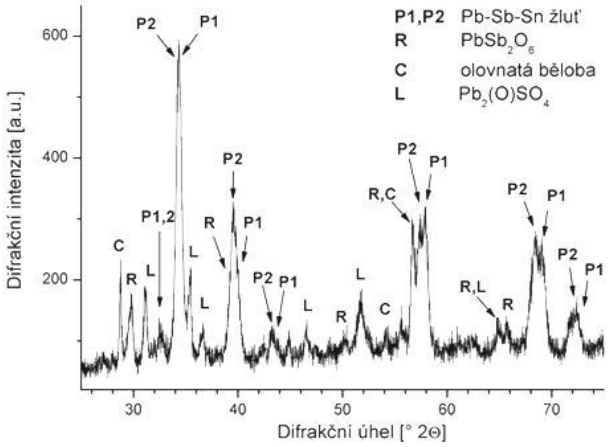
Energiově-disperzní analýza (EDAX)

Tato analýza se používá k identifikaci prvkového složení vzorku nebo jeho sledované oblasti. EDAX analýza navazuje na elektronový mikroskop a využívá rentgenového záření vybuzeného ze vzorku po dopadu svazku primárních elektronů. Rentgenové záření je snímáno a vyhodnocováno polovodičovým detektorem, nejčastěji monokrystalickým křemíkem. Toto záření způsobuje v detektoru ionizaci, přičemž vzniká elektrický náboj. Náboj je pak zesílen v předzesilovači a dále zpracováván. Výsledné píky v získaném spektru jsou pomocí tabulkových hodnot energií nebo vlnových délek rtg. záření přepočítány na obsah jednotlivých prvků. Tato analýza je velice rychlá, protože je celé spektrum vyhodnocováno naráz během jedné operace. [11]

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní a vysoce efektivní metodou, která umožňuje získání informace o struktuře krystalických materiálů. Princip metody spočívá v pružných srážkách monochromatického rentgenového záření s elektrony atomů sledovaného materiálu. Forma materiálu se liší podle použité metody. Pro monokrystalické metody se používá drobný krystalek zkoumané látky, který se orientovaně přilepí na držák. V případě práškové metody se vzorek rozemele do podoby jemného prášku a následně se upevní vhodným způsobem do držáku. [33]

K detekci difraktovaného rentgenového záření se nejčastěji používá fotografický film nebo polovodičový detektor. Fotografický film je na rentgenové záření podobně citlivý jako na viditelné světlo; míra zčernání filmu pak odpovídá intenzitě dopadajícího rentgenového záření a měří se mikrofotometrováním. Detektor se pomocí automatické mechaniky během analýzy pohybuje po půlkruhové dráze a zaznamenává tak postupně rentgenové záření difraktované při různých úhlech. Získaná měření jsou dále zpracovávána a vyhodnocována řídícím počítačem. [1]



Obr.14: Difraktogram [18]

Smyslem metody je určení krystalické fáze a orientace zkoumaného vzorku. Vychází se ze zásady, že materiál vzorku poskytuje jedinečný difrakční záznam - difraktogram a žádné dva materiály nemají difraktogram stejný. Poloha jednotlivých píků (viz **Obr.14**) je dána velikostí, tvarem a uspořádáním základní buňky krystalické struktury. Intenzita difrakce (velikost píku) závisí na interakci fotonů s elektronovou konfigurací základní buňky. Identifikace neznámého zkoumaného vzorku se provádí porovnáváním jeho *d-hodnoty* (mezirovinné vzdálenosti) a velikosti píku (intenzity rentgenového záření) s hodnotami tabelovanými. [33]

6 Praktická část

6.1 Použitá zařízení

Planetový mlýn FRITCH PULVERISETTE 7 premium line

Planetový mlýn se vyznačuje velmi vysokou rychlostí a efektivitou mletí. Princip rozmělnění materiálů je založen na rázech mlecích kuliček o vysoké energii uvnitř rotující mlecí misky, přičemž disk s miskami se točí v opačném směru než miska. *Pulverisette 7 premium line* (vyobrazený na **Obr.15a**) umožňuje dosáhnout rychlosti otáčení až 1100 ot/min., což značně urychluje mlecí proces a je ideálním prostředkem pro jemné mletí (jemnost částic pod 0,1 μm). Je vhodný pro suché mletí i mletí v suspenzích, a proto lze využít rovněž pro míchání a homogenizaci emulzí či past. Mlecí prvky (miska a kuličky) mohou být vyrobeny z různých materiálů podle typu mletého vzorku: achát, slinutý korund, tvrzená ocel, nerezová ocel, oxid zirkoničitý, karbid wolframu, nitrid křemíku. Hodí se pro mletí tvrdých, středně tvrdých a křehkých materiálů. [35]

Obr.155: a) Planetový mlýn PULVERISETTE 7 premium line, b) Kulový vibrační mlýn PULVERISETTE 0

Kulový vibrační mlýn FRITCH PULVERISETTE 0

Tento laboratorní mlýn slouží rychlému a jemnému rozemletí středně tvrdých až tvrdých materiálů na velmi jemné částice. Jedná se o mlýnek s jednou mlecí koulí a lze ho použít k vytvoření směsi pevných látek i k homogenizaci emulzí či past. Rozemílání vzorku v mlýnu *Pulverisette 0* (vyobrazeném na **Obr.15b**) probíhá pomocí rázů a tření tak, že miska (hmoždíř) je elektromagneticky rozkmitána a vibrace jsou vzorkem přenášeny na kouli. Hrubé částice jsou drceny rázy koulí a jemné částice jsou rozmělněny třením během odvalování mlecí koule. Amplitudu vibrací lze libovolně měnit, což umožňuje nastavení mlýnu přizpůsobit danému vzorku. [33] [36]

Suchý box JACOMEX

Suchý rukavicový box je uzavřená vzduchotěsná nádoba pro manipulaci s objekty, které vyžadují oddělenou atmosféru. U boxu Jacomex (uvedeného na **Obr.16**) je pro vytvoření inertní atmosféry použit argon. K boxu jsou připevněny rukavice, které umožňují operátorovi pracovat uvnitř boxu při zachování potřebné atmosféry. Aby bylo možné vkládat či odebírat objekty v případě potřeby a nebyla příliš narušena atmosféra, je box vybaven přechodovou komorou.

Obr.16: Suchý rukavicový box Jacomex

Potenciostat VMP3

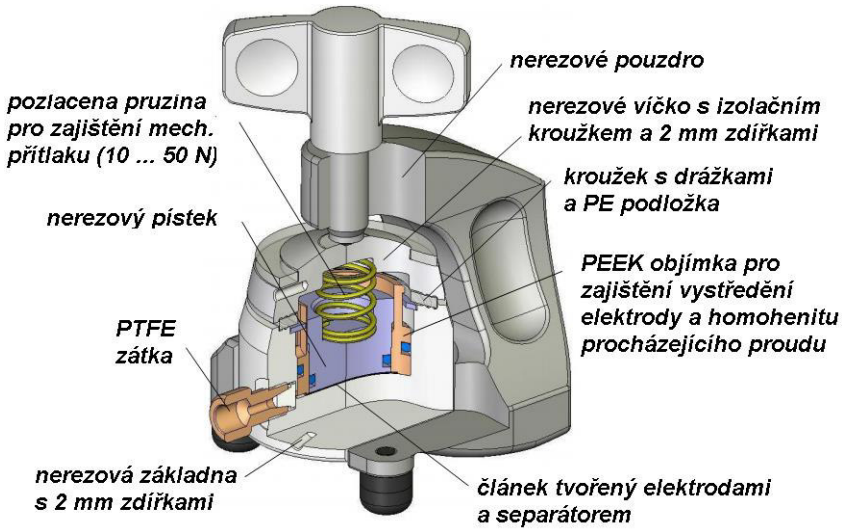
VMP3 je vícekanálová potenciostatická stanice firmy Bio-Logic. Stanice umožňuje instalovat až 16 nezávislých potenciostatických kanálů. Stanice je spojena pomocí USB kabelu nebo ethernetového připojení k počítači. Ethernetovým připojením je možné připojit stanici k lokální síti a umožnit tak více uživatelům přístup k zařízení. VMP3 (viz. **Obr.17**) je standardně dodávána s ovládacím programem EC-Lab, který obsahuje až 70 měřících technik a analytických nástrojů. Potenciostat lze použít pro měření elektrochemických vlastností látek, měření koroze materiálů, zkoumání vlastností napájecích zdrojů či měření senzorů. [37]

Obr.17: Potenciostat VMP3

Elektrochemická testovací cela (ECC-STD)

ECC je standardní testovací cela pro zjišťování charakteristiky aprotických systémů a kondenzátorů ve dvouelektrodovém provedení. Na **Obr.18** je zobrazen řez testovací celou s popisem jednotlivých součástí. Nejtypičtější aplikací je měření charakteristiky elektrody

(anody i katody) vzhledem k protielektrodě tvořené kovovým lithiem. Tato cela se hodí nejen pro měření cyklické voltametrie či impedanční závislosti, ale také pro testování životnosti zkoumaného materiálu. [38]



Obr.18: Průřez celou ECC-STD [21]

Charakteristika cely:

- přesná sendvičová geometrie o průměru 18 mm
- spolehlivé těsnění PE podložkou
- snadné a bezpečné plnění elektrolytem
- rychlá montáž a demontáž
- reprodukovatelný a stejnoměrný mechanický přítlak na elektrodách
- materiály, které přicházejí do kontaktu s elektrolytem, vyrobeny z nerezové oceli či PEEK (polyether-ether-keton)

6.2 Příprava aktivní hmoty $LiCoO_2$

6.2.1 Příprava vstupních složek

Látkové množství aktivní hmoty $LiCoO_2$ (oxid kobaltolithný) bylo stanoveno na 0,04 molu. Nejprve je třeba si připravit prvotní materiály a spočítat jejich množství ve směsi. Tyto jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab.4: Tabulka molárních hmotností

Prvek/sloučenina	Li	C	O	Co	Li_2CO_3	$CoCO_3$
Molární hmotnost [$gmol^{-1}$]	*6,941*	*12,0107*	*15,9994*	*58,933195*	*73,8909*	*118,9421*

Pro výpočet hmotnosti uhličitanu lithného (Li_2CO_3) a uhličitanu kobaltnatého ($CoCO_3$) je použit následující vztah:

$$m = n \cdot M \cdot A \tag{3}$$

kde *m……..hmotnost [g]*
n……..látkové množství [mol]
M……..molární hmotnost [gmol^{-1}]
A……..zastoupení materiálu v aktivní hmotě [-]

Hmotnost Li_2CO_3 byla vypočtena na *1,6255* gramu a hmotnost $CoCO_3$ na *4,7575* gramu.

Příklad výpočtu:

$$m_{Li_2CO_3} = n \cdot M_{Li_2CO_3} \cdot A = 0{,}04 \cdot 73{,}8909 \cdot 0.5 \cdot 1{,}1$$

$$m_{Li_2CO_3} = 1{,}6255g$$

Ve výpočtu figuruje veličina *A* o hodnotě 0,5, jelikož sloučenina Li_2CO_3 v základu obsahuje dvojnásobné množství lithia, než potřebujeme pro výrobu $LiCoO_2$. A do vzorce pro výpočet hmotnosti Li_2CO_3 je třeba přidat násobek 1,1, jelikož se přibližně 10% lithia ztratí v průběhu procesu žíhání.

6.2.2 Postup zpracování směsi Li_2CO_3 a $CoCO_3$

1. Odvážené Li_2CO_3 a $CoCO_3$ byli smíchány dohromady a vloženy do planetového mlýna za účelem zmenšení částic a zároveň promíchání směsi za pomoci 10 ocelových kuliček o průměru 10 mm. Směs byla rozemílána při rychlosti 300 ot/min po dobu 9 minut.
2. Směs je žíhána ve vakuové peci za přístupu vzduchu. Teplota žíhání byla nastavena na 400°C, doba žíhání 30 hodin a teplotní gradient 3°C/min. Teplotní gradient chladnutí byl rovněž 3°C/min.
3. Vyžíhaná směs byla rozemleta v planetovém mlýnu opět při 300 ot/min po dobu 9 minut.
4. Rozemletá prášková směs byla nasypána do válcového přípravku a stlačena do peletky při tlaku 800 kg/cm^2 po dobu 15 minut.
5. Opakování procesu žíhání tentokrát však při teplotě 650°C po dobu 8 hodin při teplotním gradientu 3°C/min.
6. Opakování kroku 3. a 4.
7. Žíhání při 950°C po dobu 8 hodin při teplotním gradientu 3°C/min.
8. Výsledný materiál $LiCoO_2$

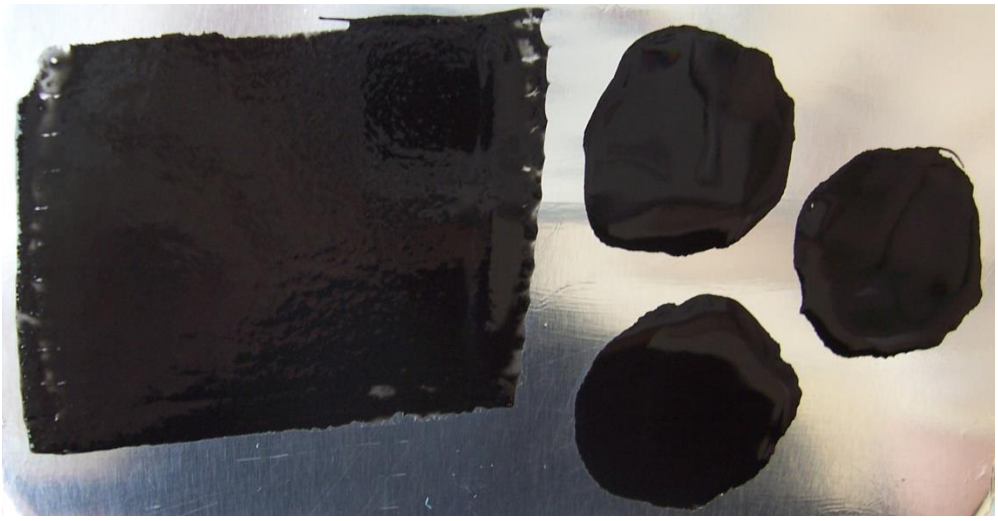
6.2.3 Postup přípravy a nanesení pasty aktivní hmoty

Materiál $LiCoO_2$ byl odvážen a vložen společně s pojivem PVDF, rozpouštědlem NMP a uhlíkem super-P do kulového mlýnu. Uhlík se používá pro zvodivění pasty. Procentuální zastoupení složek ve výsledné pastě aktivní hmoty je vyznačeno v **Tab. 5**.

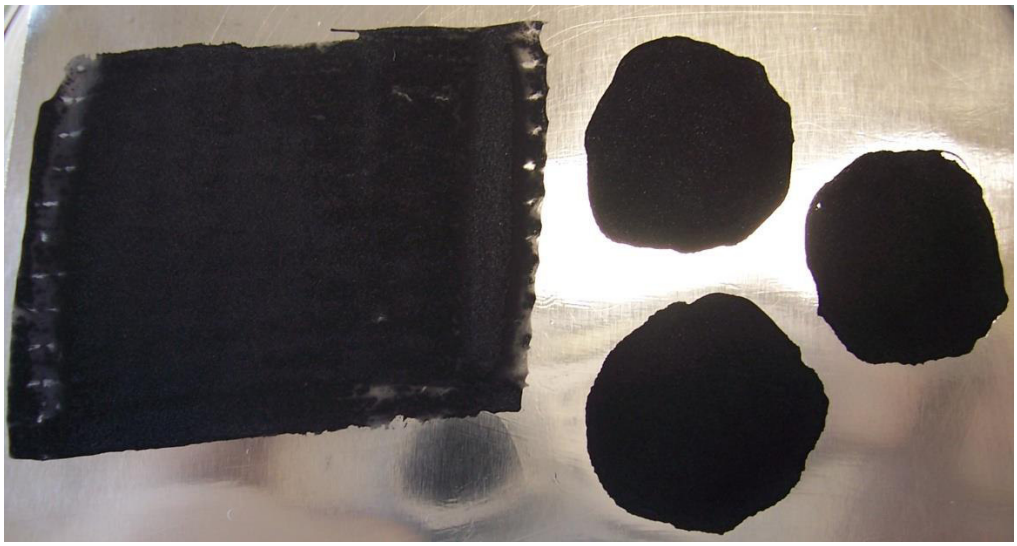
Tab.5: Složení pasty aktivní hmoty

Stanovená celková hmotnost pasty: 0,4g			
Složka	**Zastoupení [%]**	**Vypočtená hmotnost [g]**	**Navážená hmotnost [g]**
$LiCoO_2$	*80*	*0,32*	*0,3200*
PVDF	*10*	*0,04*	*0,0399*
Super-P	*10*	*0,04*	*0,0400*
NMP	V_{NMP} = 1300 μl		

Míchání složek probíhalo ve třech fázích. Prvně byly promíchány PVDF a NMP po dobu 20 minut, na dalších 20 minut bylo přidáno super-P a jako poslední bylo přidáno $LiCoO_2$ a všechny složky byly míchány po dobu 40 minut. Vytvořená pasta byla následně nanesena na speciální hliníkovou folii. Pro nanesení pasty byly použity dvě metody. Standardní (klasická) metoda, kdy je pasta nanášena skapáváním ze špičky lžičky a metoda nanášení pomocí speciální tyče pro tvorbu tenkých vrstev. V tomto případě byly použity tyče pro tloušťku pasty aktivní hmoty 200 μm, 150 μm, 100 μm, 80 μm a 60 μm. Příklad vrstev nanesených zmíněnými metodami ukazuje **Obr.19**.

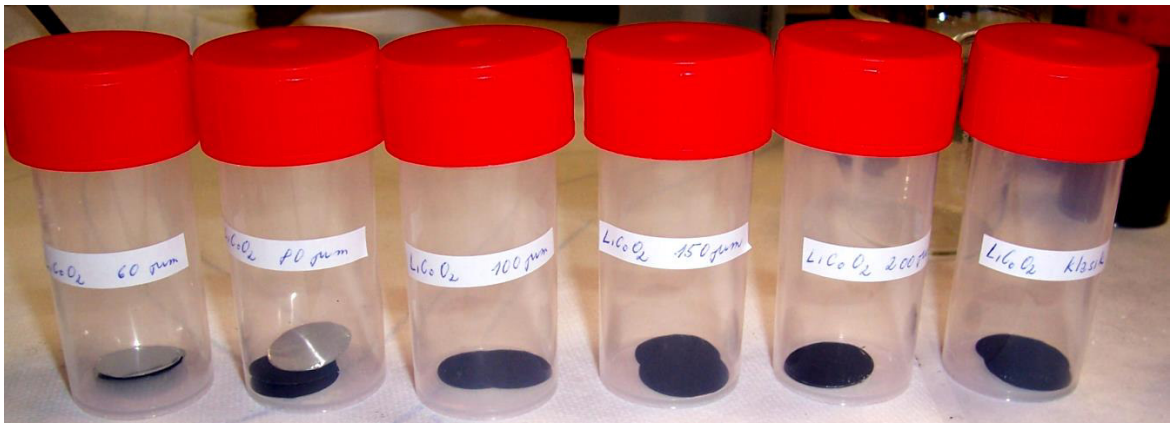


Obr.19: Aktivní vrstvy $LiCoO_2$: vlevo naneseno 150 μm tyčí, vpravo naneseno klasickým způsobem



Obr.20: Aktivní vrstvy $LiCoO_2$ po sušení

Po usušení (**Obr.20**) byly z vrstev vyseknuty 18 mm výsečníkem kruhové elektrody, které byly následně vyrovnány lisováním mezi dvěma hliníkovými foliemi při tlaku 800 kg/cm^2. Připravené elektrody (**Obr.21**) byly následně vloženy do vakuového prostředí rukavicového boxu, aby byly připraveny k sestavení cely.



Obr.21: Elektrody nachystané k sestavení cely: vlevo vrstvy nanesené tyčí, vpravo nanesené klas. způsobem

6.2.4 Sestavení měřící cely

Sestavování cely probíhalo v rukavicovém boxu v argonové atmosféře s velmi nízkým obsahem kyslíku a H_2O. Postup sestavování byl následující.

Po vložení $LiCoO_2$ elektrod, všech komponentů cely (viz **Obr.18**), a potřebného nářadí do pracovní komory boxu, bylo třeba nejprve vyrobit lithiovou protielektrodu (counter electrode). Ta byla vyseknuta 16 mm výsečníkem a následně očištěna skalpelem. Do nerezové základny cely byla umístěna objímka pro vystředění článku. Dále byla na dno základny umístěna lithiová elektroda následovaná elektrolytem napuštěným separátorem a katodou

$LiCoO_2$. Jako elektrolyt byl použit roztok EC-DMC (ethylen karbonát-dymethyl karbonát) v poměru 1:1 s jednomolární solí $LiPF_6$ (hexafluorofosfát lithia). Následně byl do objímky vsazen pístek, objímka byla zajištěna drážkovaným kroužkem a na pístek byla umístěna pružina zajišťující optimální přítlak. Před nasazením víčka byla na základnu cely vložena těsnící PE podložka. Nakonec byla cela po sestavení (**Obr.22**) umístěna do držáku a utažena kličkou. Takto připravená cela byla vyjmuta z boxu a připojena k potenciostatické stanici k provedení měření.

Obr.22: Sestavená měřící cela

6.3 Elektrochemická měření

Bylo zkoumáno šest vzorků katodových elektrod. Jeden vzorek, jehož aktivní hmota byla nanesena klasickým způsobem a pěr vzorků, jejichž aktivní hmota byla nanesena 200 μm, 150 μm, 100 μm, 80 μm a 60 μm tyčí. Pro měření byly na potenciostatu VMP3 nastaveny tyto parametry:

Galvanostatické cyklování:	potenciálové okno	2,5 V - 4,2 V
	vzorkování	0,5 mV
	nabíjecí/vybíjecí proud	0,5 C_{teor}
Impedanční spektroskopie:	frekvenční rozsah	1 MHz - 100 mHz
	rychlost snímání	5 bodů/dekáda
	amplituda sin. napětí	10 mV

6.3.1 Měření závislosti kapacity aktivní hmoty na cyklování

Pro měření kapacity aktivní hmoty bylo použito galvanostatické cyklování, při kterém prochází mezi pracovní elektrodou a protielektrodou proud a snímá se potenciál na pracovní elektrodě (E_{WE}).

Při výpočtu nabíjecího a vybíjecího proudu jsem vycházel z předpokladu, že teoretická kapacita vytvořené elektrody je stanovena na 120 mAh/g. Proud byl pak vypočten pomocí následujícího vztahu:

$$I_{nab/vyb} = 0{,}8 \cdot \Delta \cdot \frac{C_{teor}}{2} = 0{,}8 \cdot (m_C - m_D) \cdot \frac{C_{teor}}{2} \qquad (4)$$

kde $I_{nab/vyb}$……*nabíjecí/vybíjecí proud, který proteče mezi elektrodami za 1 hod.[mA]*

Δ……..*hmotnost aktivní hmoty [g]*

m_C……*hmotnost disku s aktivní hmotou [g]*

m_D……*hmotnost čistého disku [g]*

C_{teor}……*teoretická kapacita elektrodového materiálu, stanovená na 120 mAh/g*

V následující tabulce jsou uvedeny parametry elektrodových vzorků a vypočtené proudy.

Tab.6: Parametry elektrod a vypočtených proudů

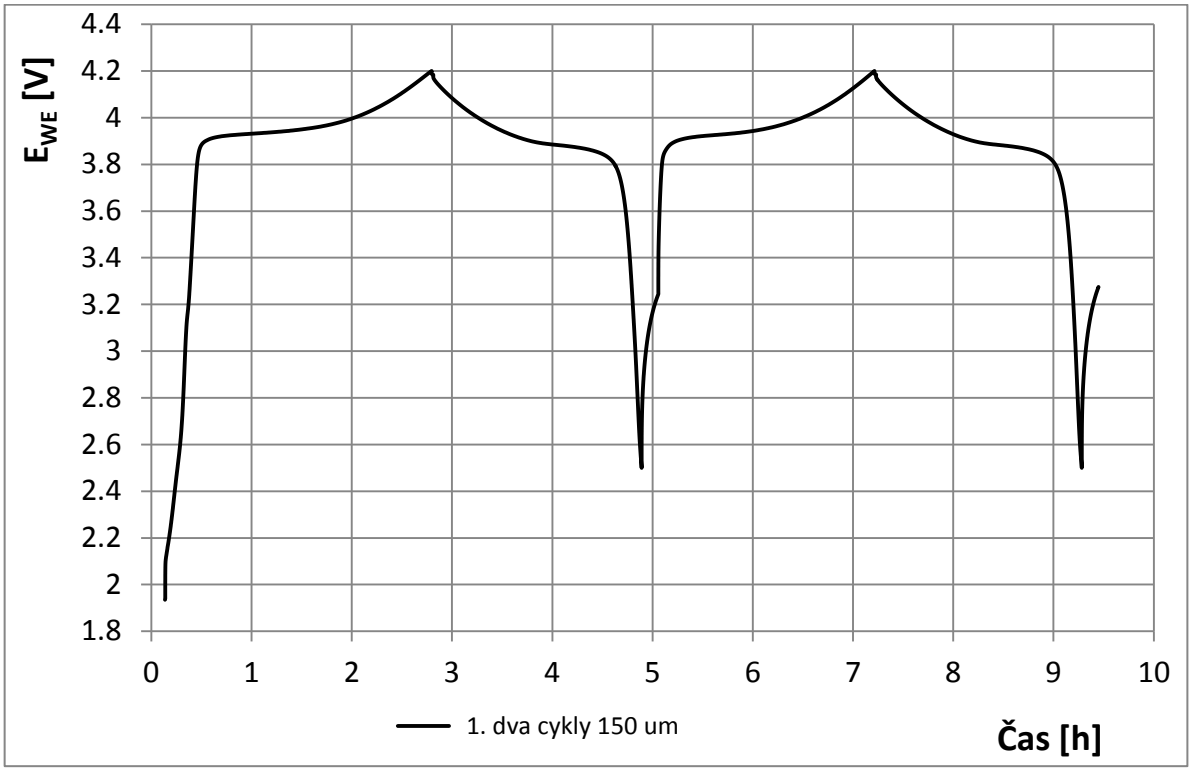
materiál	m_C [g]	m_D [g]	Δ [g]	$I_{nab/vyb}$ [mA]
klasik	*0,0259*	*0,0138*	*0,0121*	*0,5808*
200 μm	*0,0219*		*0,0081*	*0,3888*
150 μm	*0,0183*		*0,0045*	*0,2180*
100 μm	*0,0192*		*0,0054*	*0,2592*
80 μm	*0,0161*		*0,0023*	*0,1104*
60 μm	*0,0169*		*0,0031*	*0,1488*

Příklad výpočtu $I_{nab/vyb}$ pro elektrodu se 150 μm vrstvou:

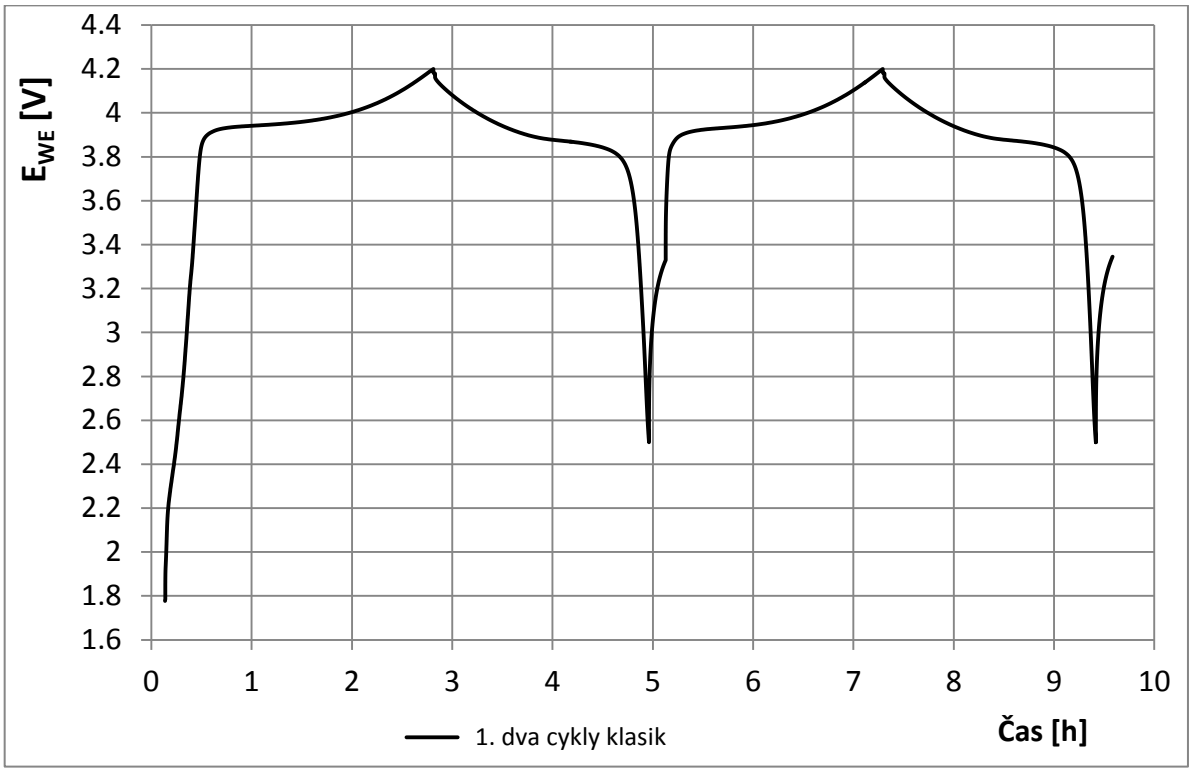
$$I_{nab/vyb} = 0{,}8 \cdot (m_C - m_D) \cdot \frac{C_{teor}}{2} = 0{,}8 \cdot (0{,}0183 - 0{,}0138) \cdot \frac{120}{2}$$

$$I_{nab/vyb} = 0{,}2180\ mA$$

Po nastavení vypočteného proudu byly provedeny první dva nabíjecí-vybíjecí cykly (**Obr.23** a **Obr.24**) za účelem zjištění kapacity vytvořených materiálů.

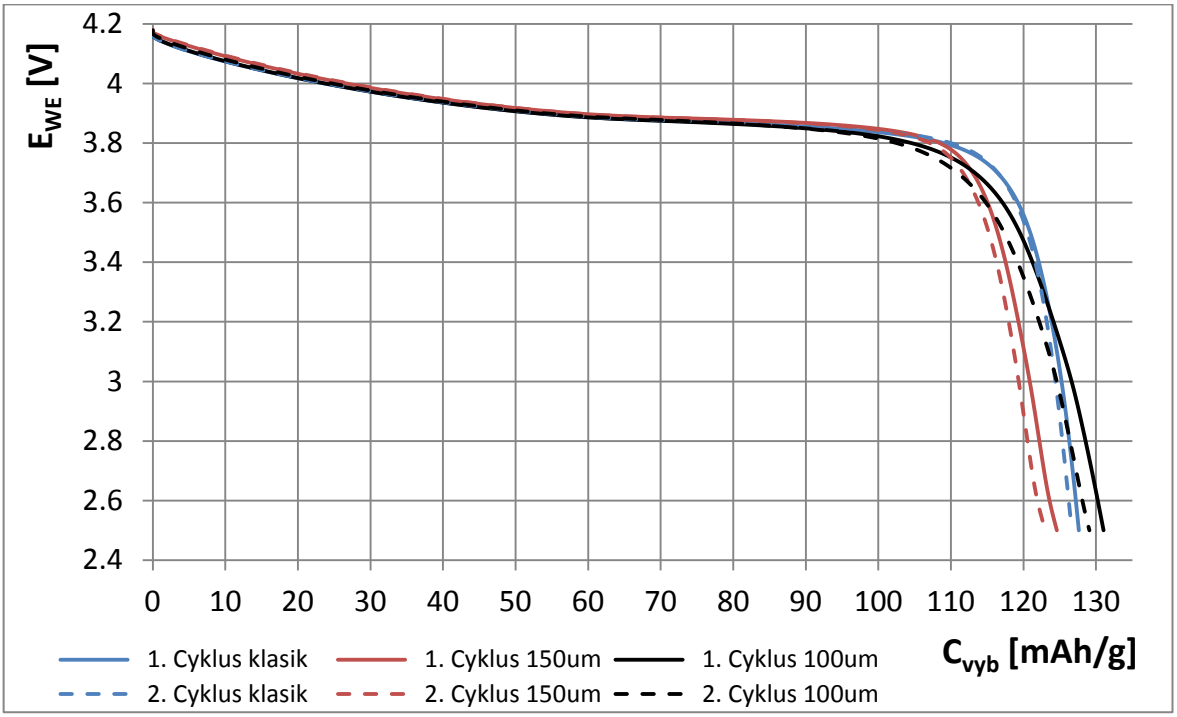


Obr.23: První dva cykly nabíjení-vybíjení 150 μm aktivní vrstvy $LiCoO_2$



Obr.24: První dva cykly nabíjení-vybíjení klasicky nanesené aktivní vrstvy $LiCoO_2$

Naměřené průběhy prvních dvou cyklů na **Obr.23** a **Obr.24** neobsahují žádný prudký pokles potenciálu a odpovídají průběhům typickým pro materiál $LiCoO_2$. Z toho můžeme usoudit, že materiál byl vytvořen správně a je funkční. Z těchto dvou cyklů byly následně získány hodnoty vybíjecích kapacit a průběhy těchto kapacit (pro přehlednost pouze u tří vybraných vrstev) jsou zobrazeny na **Obr.25 .**

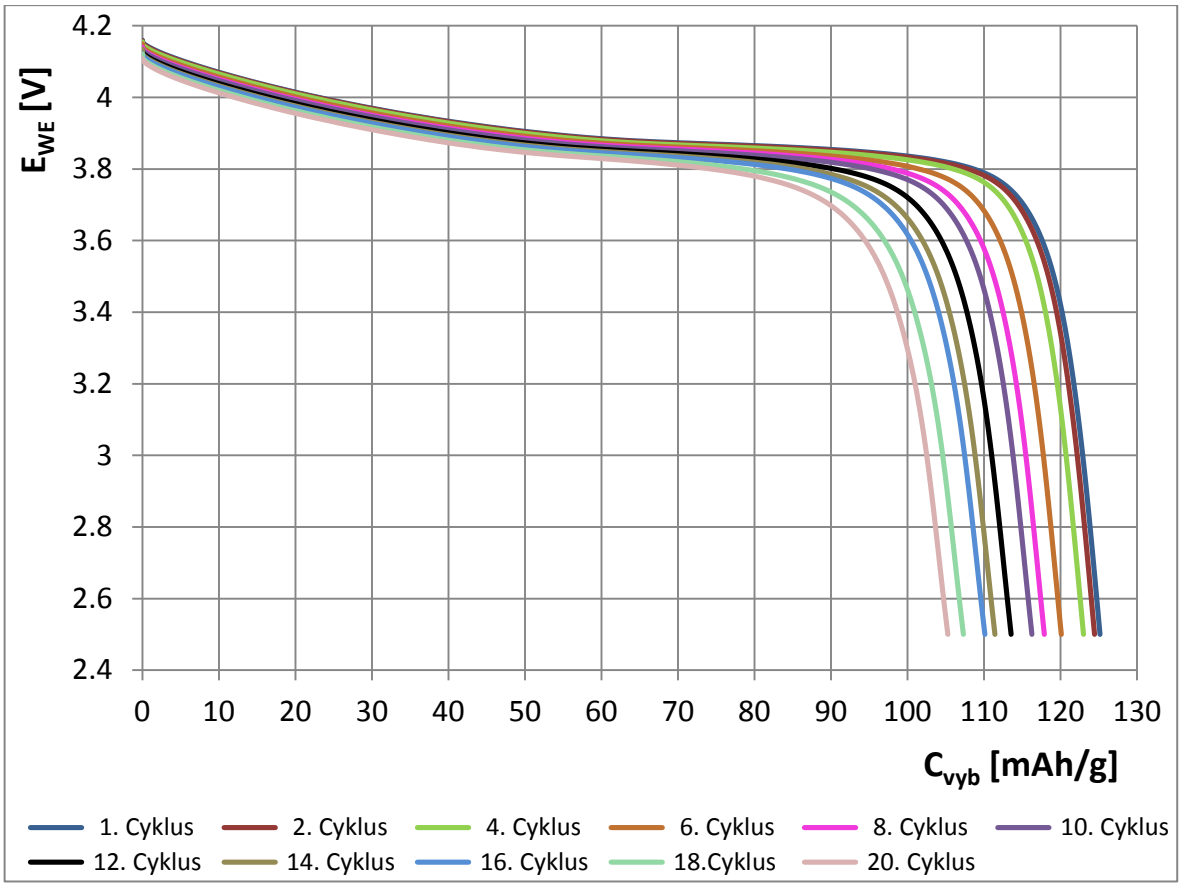


Obr.25: Závislost potenciálu pracovní elektrody $LiCoO_2$ na vybíjecí kapacitě při prvních dvou cyklech

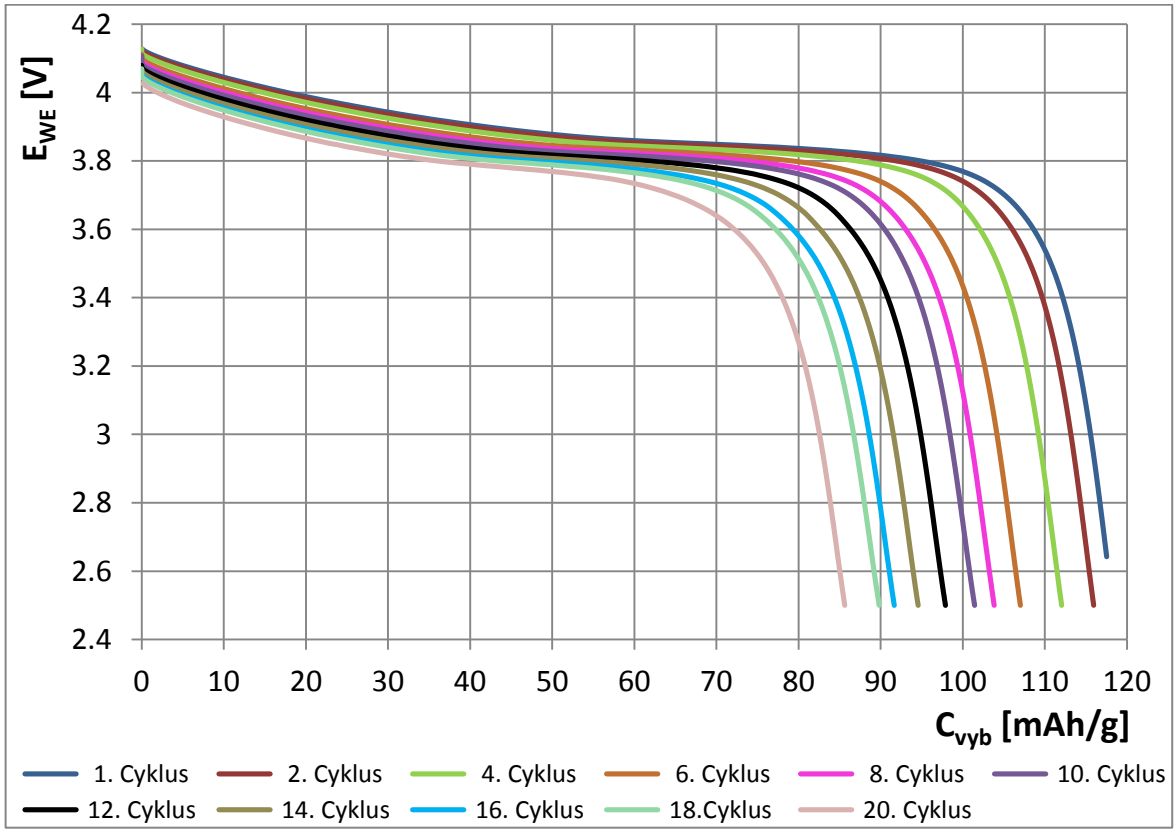
Z **Obr.25** vidíme, že vybíjecí plato je u všech elektrod téměř totožné, a že 100 μm vrstva dosahuje vyšší kapacity než klasická či 150 μm vrstva. Celkové porovnání vybíjecí kapacity jednotlivých katodových materiálů při prvním a druhém cyklu je uvedeno v přehledné tabulce **Tab.7**, ze které můžeme vyčíst, že kapacita dosažená v rámci těchto cyklů je v rozmezí přibližně 100 až 150 mAh/g.

Tab.7: Vybíjecí kapacity katodových materiálů

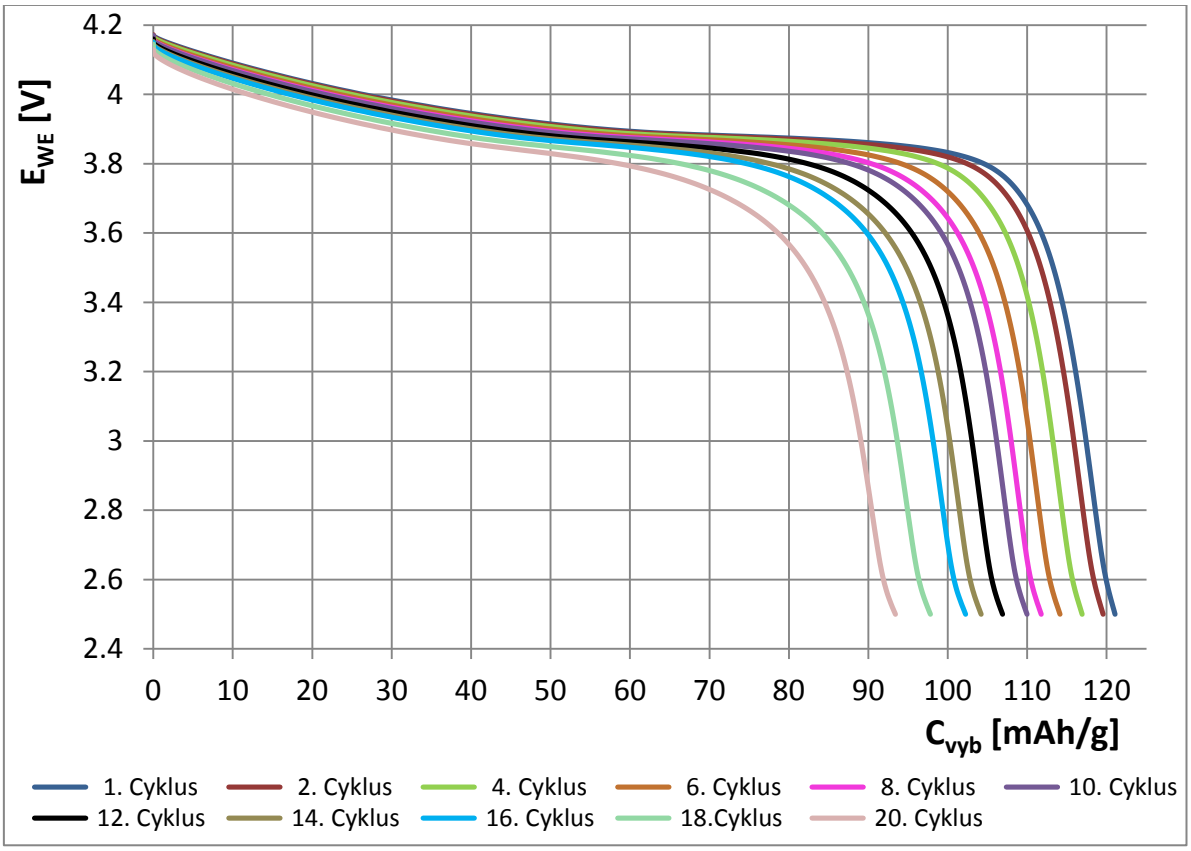
	Klasik	200 μm	150 μm	100 μm	80 μm	60 μm
	C_{vyb} [mAh/g]					
1. cyklus	*127,6*	*124,1*	*124,6*	*111,5*	*147,4*	*134,8*
2. cyklus	*126,6*	*122,0*	*123*	*101,9*	*146,2*	*133,3*



Obr.26: Závislost kapacity klasicky nanesené vrstvy $LiCoO_2$ v průběhu cyklování

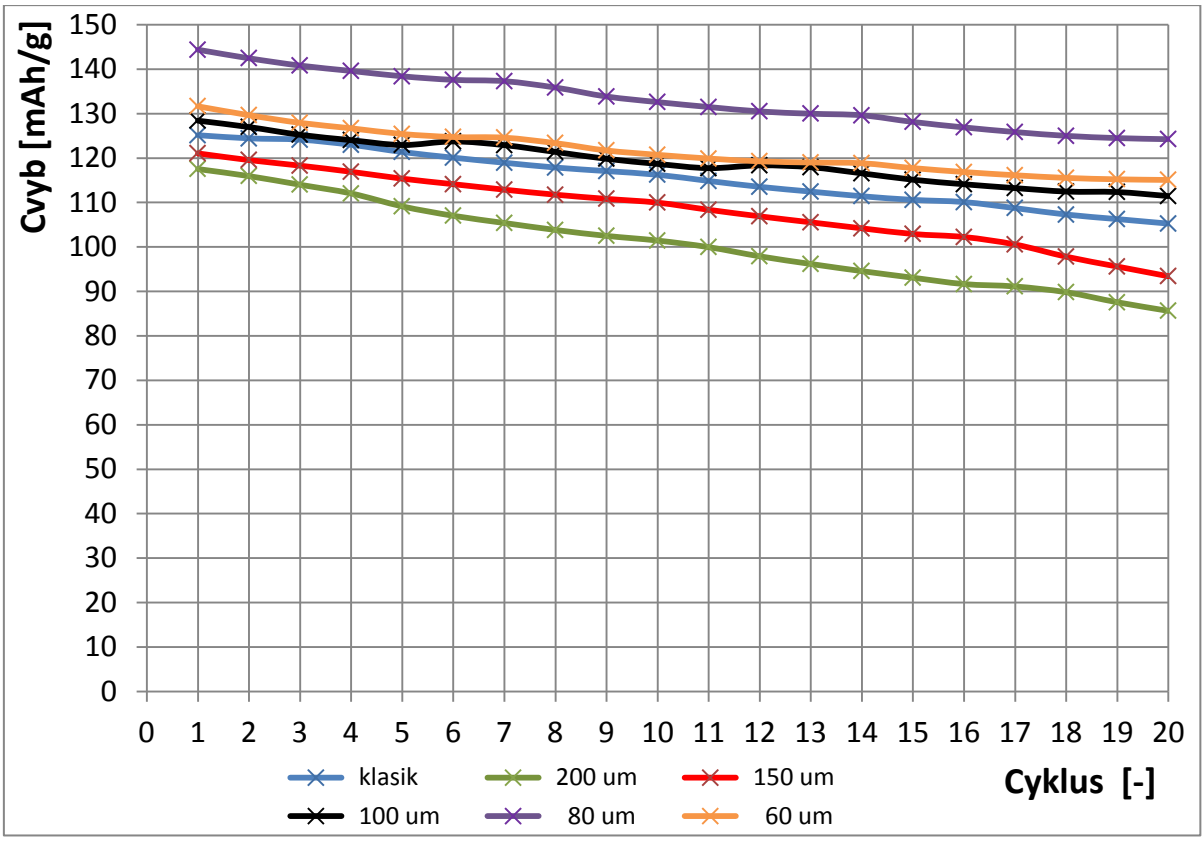


Obr.27: Závislost kapacity 200 µm vrstvy $LiCoO_2$ v průběhu cyklování



Obr.28: Závislost kapacity 150 μm vrstvy $LiCoO_2$ v průběhu cyklování

Po ověření funkčnosti elektrod (resp. jejich aktivních vrstev) bylo proměřeno dalších 20 cyklů. **Obr.26, Obr.27** a **Obr.28** ukazují vybíjecí průběhy potenciálu katody. Na obrázcích je znázorněna klesající kapacita katod v závislosti na počtu měřících cyklů nabíjení-vybíjení. Na první pohled je zřejmé, že ku příkladu 200 μm vrstva (**Obr.27**) či 150 μm vrstva (**Obr.28**) dosahuje znatelně prudšího poklesu kapacity v závislosti na cyklování v porovnání s klasickou vrstvou (uvedenou na **Obr.26**). Grafické vyjádření zaznamenaných výsledných kapacit dosažených po každém jednotlivém cyklu nabíjení-vybíjení je vykresleno v **Obr.29** a data v číselné formě jsou zapsána v **Tab.8.**



Obr.29: Závislost kapacity na počtu cyklování

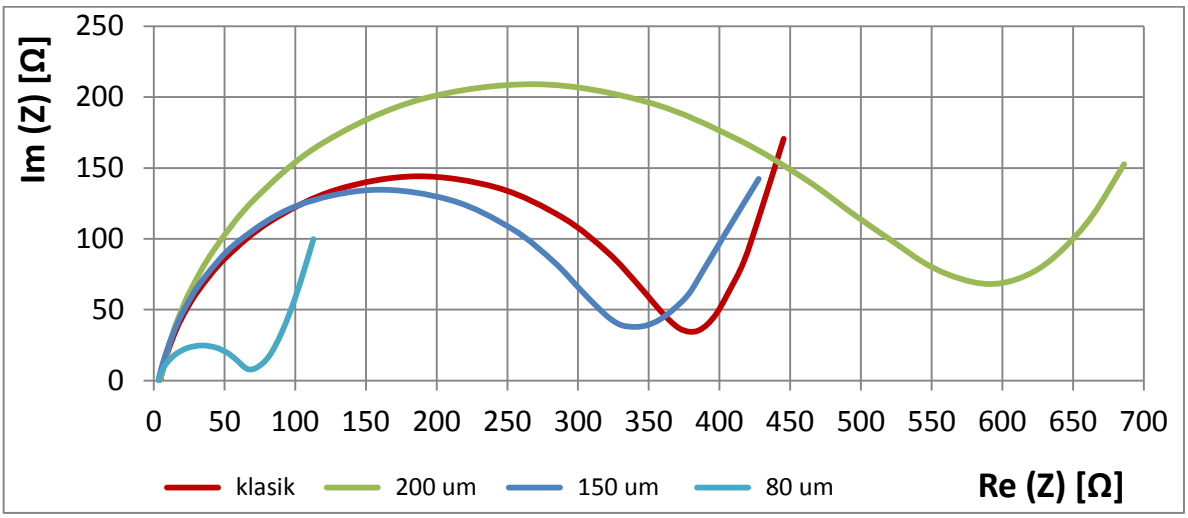
Tab.8: Hodnoty maxim vybíjecích kapacit při jednotlivých cyklech nabíjení-vybíjení

Cyklus	klasik	200 μm	150 μm	100 μm	80 μm	60 μm
	C_{vyb} [mAh/g]					
1	125,1	117,5	121,1	128,4	144,4	131,6
2	124,4	115,9	119,6	127,0	142,4	129,6
3	124,1	114,0	118,3	125,2	140,8	127,9
4	123,0	112,0	116,9	124,0	139,6	126,7
5	121,4	109,1	115,4	122,9	138,4	125,4
6	120,1	107,0	114,1	123,7	137,6	124,7
7	119,0	105,4	112,9	122,9	137,3	124,6
8	117,9	103,8	111,8	121,4	135,9	123,4
9	117,1	102,5	110,8	119,8	133,9	121,7
10	116,2	101,4	110,0	118,7	132,6	120,7
11	114,9	100,0	108,4	117,7	131,5	119,9
12	113,5	97,9	106,9	118,4	130,5	119,3
13	112,5	96,2	105,5	117,9	130,0	119,0
14	111,4	94,6	104,2	116,6	129,6	118,8
15	110,6	93,1	102,9	115,1	128,1	117,7
16	110,1	91,7	102,2	114,1	126,9	116,9
17	108,7	91,1	100,6	113,2	125,9	116,1
18	107,3	89,8	97,8	112,5	125,0	115,5
19	106,3	87,6	95,6	112,4	124,5	115,2
20	105,3	85,6	93,4	111,5	124,2	115,1
Pokles kapacity [%]	***15,9***	***27,1***	***22,8***	***13,2***	***13,9***	***12,6***

Z **Tab.8** lze vyčíst, že po prvním cyklu a dokonce i na konci posledního dosahuje 80 μm vrstva nejlepších hodnot kapacity. Nicméně neméně podstatným aspektem sledovaným u těchto vrstev je strmost, s jakou vybíjecí kapacita klesá po každém cyklu nabití-vybití. Když se podíváme na 60 μm vrstvu, můžeme pozorovat, že co do velikosti kapacity se svými hodnotami je druhá nejlepší v pořadí hned po 80 μm vrstvě. 60 μm vrstva však rovněž vykazuje nejnižší rozdíl ve snížení kapacity po jednotlivých cyklech a její celkový pokles kapacity dosahuje 12,6 %. Na základě těchto poznatků lze říci, že z hlediska poklesu kapacity v závislosti na cyklování se 60 μm vrstva chová nejstabilněji. Parametr stability kapacity je důležitým faktorem, který nám ve výsledku výrazně ovlivňuje životnost Li-ion akumulátoru.

6.3.2 Impedanční spektroskopie aktivních hmot

Na **Obr.30** je vykresleno porovnání impedančních charakteristik vybraných elektrod. Z obrázku je patrné, že se snižující se tloušťkou vrstvy aktivní hmoty dochází rovněž ke snižování impedance těchto vzorků. Zaměříme-li se na zobrazené průběhy, můžeme říci, že impedance (a současně i hodnota vnitřního odporu zkoumané vrstvy) směrem od největší hodnoty k nejnižší je v pořadí: 200 μm, klasik, 150 μm a 80 μm. Toto pořadí odpovídá pořadí dosažených hodnot vybíjecích kapacit příslušných vrstev uvedených graficky na **Obr.29**.a číselně v **Tab.8**.



Obr.30: Impedanční charakteristika vybraných vzorků $LiCoO_2$

6.4 Proměření tloušťky vrstev jednotlivých elektrod

Elektrody s vytvořenými vrstvami a samotná hliníková folie byly proměřovány digitálním diskovým mikrometrem. Jelikož měřící diskové plochy mikrometru byly větší než plocha elektrody, bylo provedeno jedno měření, při kterém byla obsažena celá plocha elektrody. Naměřené údaje jsou uvedeny v **Tab.9**.

Tab.9: Tloušťky elektrod a jejich hmotnost

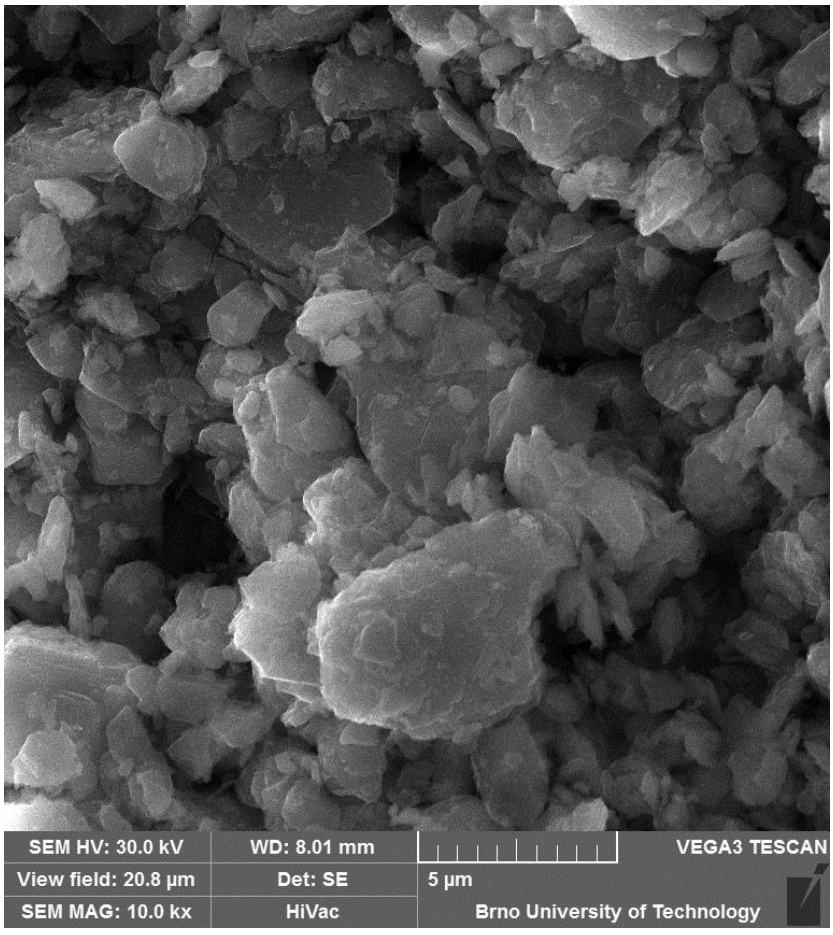
Přesnost mikrometru 1 μm, l_{Al} = 20 μm						
Elektroda	**klasik**	**200 μm**	**150 μm**	**100 μm**	**80 μm**	**60 μm**
l_{EL} [μm]	***51***	***31***	***33***	***30***	***32***	***27***
l_{AV} [μm]	***31***	***11***	***13***	***10***	***12***	***17***
m_C [g]	*0,0259*	*0,0219*	*0,0183*	*0,0192*	*0,0161*	*0,0169*
Δ [g]	*0,0121*	*0,0081*	*0,0045*	*0,0054*	*0,0023*	*0,0031*

Tloušťka elektrod l_{EL} byla měřena po zalisování mezi hliníkovými foliemi pomocí válcového přípravku při tlaku 800kg/cm^2. Z hodnot vypsaných v **Tab.9** je vidět, že elektroda, jejíž aktivní hmota byla nanesená klasickou metodou, vykazuje tloušťku 51 μm a tloušťky elektrod, jejichž aktivní hmota byla nanesena tyčí, vykazují přibližně stejnou hodnotu a sice 30 μm. Po odečtení tloušťky hliníkové folie l_{Al} dostaneme tloušťku aktivní vrstvy l_{AV}. Pro srovnání je rovněž uvedena hmotnost elektrod m_C a hmotnost aktivních vrstev Δ.

6.5 Analýza práškového $LiCoO_2$

6.5.1 SEM

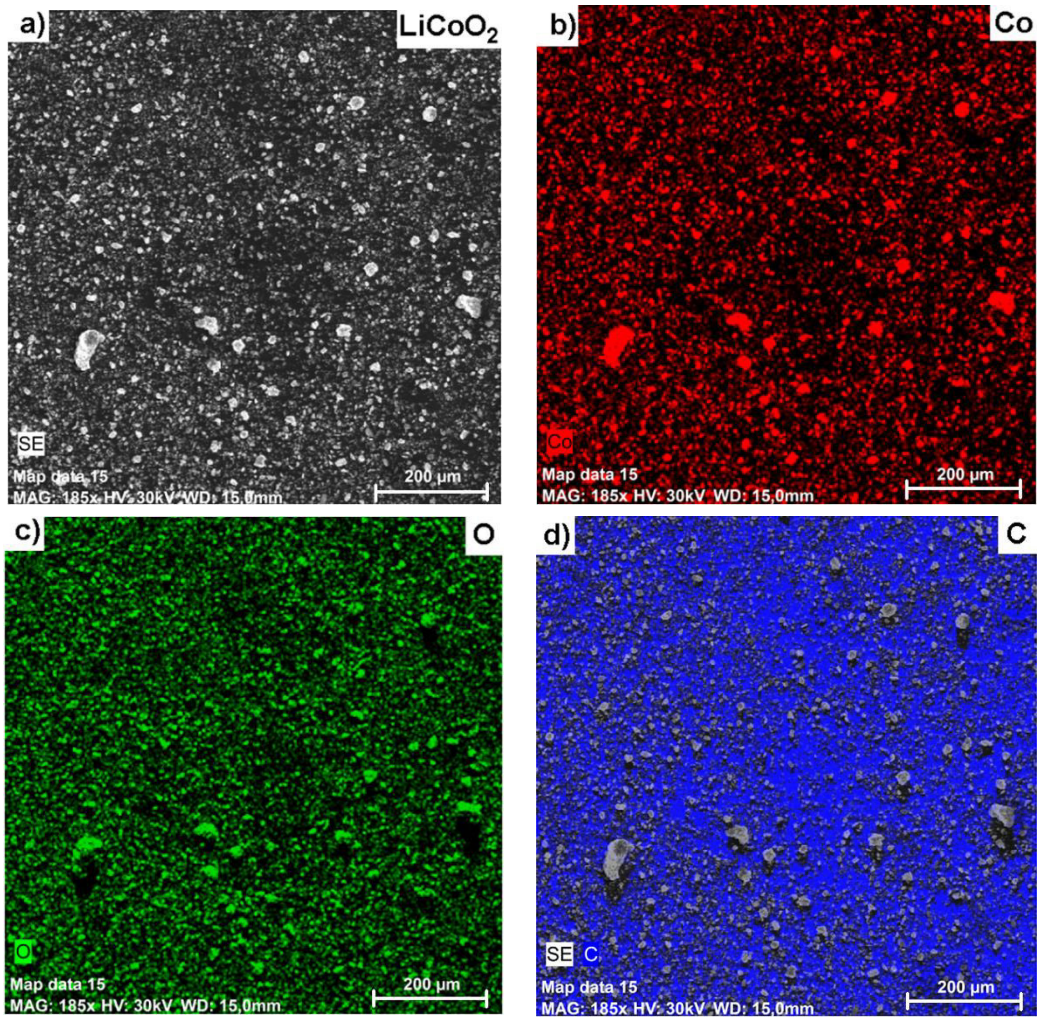
Na **Obr.31** je zobrazen snímek povrchové struktury práškového $LiCoO_2$ získaný z detektoru sekundárních elektronů. Sekundární elektrony poskytují jednak informace o povrchové struktuře, ale také informace o materiálu vzorku. Snímek ze SEM je typicky interpretován ve stupních šedi. Plochy či částice stejného materiálu pak mají stejnou úroveň na této stupnici. V případě, že je pozorován vzorek ze známých materiálů, lze tyto materiály od sebe rozeznat. V případě, že se však jedná o neznámé sloučeniny, je lépe provést prvkovou analýzu materiálu. Na **Obr.31** lze ve struktuře pozorovat částice v podobě drobných destiček či šupinek z čehož můžeme vyvodit, že se skutečně jedná o vrstevnatý materiál. Podle velikosti částic můžeme říci, že materiál byl rozemlet na hrubost pod 10 μm.



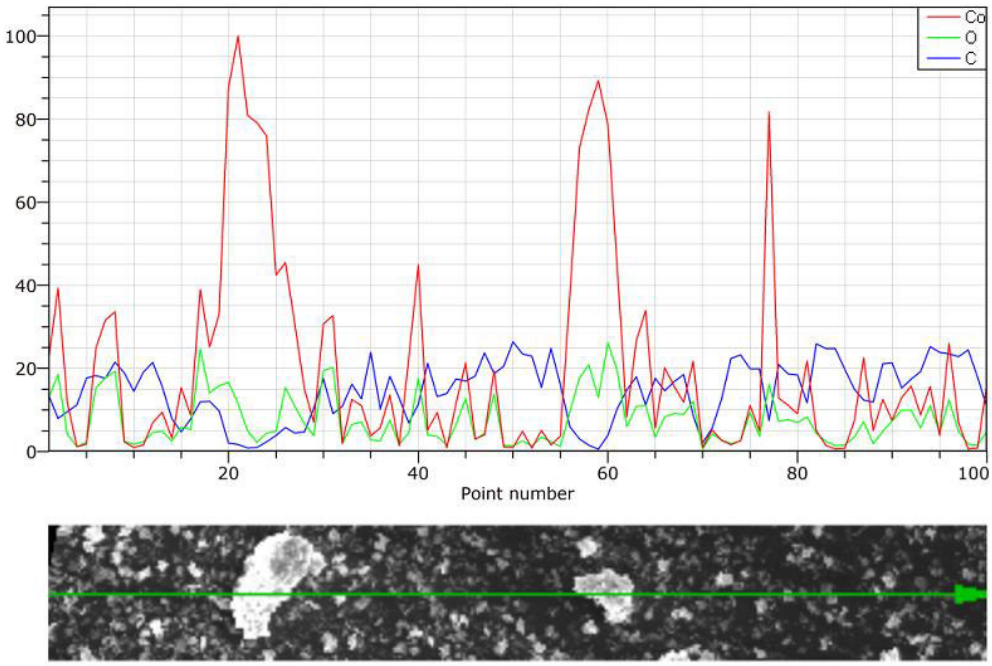
Obr.31: Snímek práškového $LiCoO_2$ ze SEM: Zvětšení 10 000x, U_{AK} = 30 kV, W_d = 8,01 mm

6.5.2 EDAX

Velkou výhodou EDAX analýzy je, že dokáže rozpoznat nejen samostatně se vyskytující prvky, ale rovněž místa, kde jsou tyto prvky součástí sloučenin (sloučeniny však EDAX nerozpozná) Na **Obr.32a** je zobrazen práškový materiál $LiCoO_2$. Světlá místa na obrázku vyznačují jednotlivé částice prášku, zatímco tmavé pozadí je dáno podkladovým uhlíkovým materiálem. **Obr.32b** až **Obr.32d** pak ukazují rozmístění jednotlivých prvků ve vzorku. Například u velké částice v levém dolním kvadrantu lze vyčíst, že obsahuje zároveň kyslík (vykreslený zelenou barvou) i kobalt (vykreslený červenou barvou). Z **Obr.32d** je jasně vidět, že se uhlík (zde zobrazený modrou barvou) nenachází v částicích prášku, nýbrž pouze na podkladu. Toto potvrzuje, že došlo k požadovanému vyžíhání materiálu a nezůstaly zde žádné zbytky uhlíku po uhličitanových prekurzorech.



Obr.32: Prvková analýza práškového LiCoO2 pomocí EDAX: Zvětšení 185x, UAK = 30 kV, Wd = 15 mm



Obr.33: Prvková analýza - rozložení prvků v práškovém LiCoO2 v místě vyznačeném zelenou úsečkou

Na **Obr.33** je zobrazena prvková analýza v místě vyznačeném zelenou úsečkou. Tato analýza zobrazuje kvantitativní obsah prvků v práškovém materiálu vzorku $LiCoO_2$. U velkých částic je vidět, že narůstají píky kobaltu a kyslíku, zatímco uhlík je jako podkladový materiál potlačen. Naopak v místech výskytu žádných nebo velmi jemných částic prášku dochází k tomu, že elektronový paprsek projde skrz tyto částice a vybudí rentgenové záření z podkladového uhlíkového materiálu.

7 Závěr

Tato práce se zabývala studiem charakteristiky aktivní hmoty pro lihno-iontové akumulátory na bázi oxidu kobaltolithného ($LiCoO_2$). Úkolem praktické části práce bylo nastudovat problematiku výroby aktivní hmoty $LiCoO_2$ z uhličitanových prekurzorů a porovnat charakteristické vlastnosti vzorků s aktivní hmotou nanesenou dvěma odlišnými metodami.

Jedna metoda byla klasická a spočívala v nanesení pasty aktivní hmoty $LiCoO_2$ skapáváním ze špičky lžičky. Druhou metodou byla pasta nanesena pomocí speciální tyče pro nanášení tenkých filmů materiálů. V tomto případě byly využity tyče pro filmy o tloušťkách 200μm, 150 μm, 100 μm, 80 μm a 60 μm. V další fázi byly z připravených vrstev vyseknuty katodové elektrody a byla sestavena měřící cela.

Po provedení prvních dvou cyklů nabíjení-vybíjení bylo zjištěno, že časové průběhy potenciálu jsou plynulé, neobsahují žádný prudký pokles (jenž by mohl naznačovat např. nehomogenitu vrstvy) a tvarem odpovídají průběhům pro materiál $LiCoO_2$ typickým. Z toho lze usuzovat, že materiál byl vyroben správně a elektrody (resp. aktivní hmoty) jsou funkční. Z vybíjecích charakteristik pak vyplývá, že katoda s 80 μm vrstvou dosahuje ze všech sledovaných vzorků po druhém cyklu nejvyšší kapacity a to přibližně 146,2 mAh/g, katoda s klasickou vrstvou dosahuje kapacity přibližně 126,6 mAh/g a nejnižší kapacity dosahuje 100 μm vrstva a to přibližně 101,9 mAh/g.

Za pomocí těchto kapacit byl přepočten vybíjecí/nabíjecí proud a bylo proměřeno dvacet cyklů vybíjecích charakteristik (charakteristiky vybraných vrstev jsou uvedeny na **Obr.26, Obr.27** a **Obr.28**). Na těchto charakteristikách je znázorněna klesající kapacita katod v závislosti na počtu proběhlých měřících cyklů.

Grafické vyjádření zaznamenaných výsledných kapacit dosažených po každém jednotlivém cyklu nabíjení-vybíjení je vykresleno v **Obr.29.** Data v číselné formě jsou zapsána v **Tab.8,** odkud lze vyčíst, že po prvním cyklu a dokonce i na konci posledního dosahuje 80 μm vrstva nejlepších hodnot kapacity. Nicméně neméně podstatným aspektem sledovaným u těchto vrstev je strmost, s jakou vybíjecí kapacita klesá po každém cyklu nabití-vybití. Když se podíváme na 60 μm vrstvu, můžeme pozorovat, že co do velikosti kapacity se svými hodnotami je druhá nejlepší v pořadí hned po 80 μm vrstvě. 60 μm vrstva však kromě toho rovněž vykazuje nejnižší záporný přírůstek kapacity po jednotlivých cyklech a její celkový pokles kapacity dosahuje přibližně 12,6 %. Na základě těchto poznatků lze říci, že z hlediska poklesu kapacity v závislosti na cyklování se 60 μm vrstva chová nejstabilněji. Parametr stability kapacity je důležitým faktorem, který nám ve výsledku výrazně ovlivňuje životnost Li-ion akumulátoru.

Po proměření vzorků impedanční spektroskopií bylo na **Obr.30** vykresleno porovnání impedančních charakteristik vybraných elektrod. Z obrázku vyplývá, že se snižující se tloušťkou vrstvy aktivní hmoty dochází rovněž ke snižování impedance těchto vzorků. Zaměříme-li se na zobrazené průběhy, můžeme říci, že impedance (a současně i hodnota vnitřního odporu zkoumané vrstvy) směrem od největší hodnoty k nejnižší je v pořadí: 200 μm, klasik, 150 μm a 80 μm. Toto pořadí odpovídá pořadí dosažených hodnot vybíjecích kapacit příslušných vrstev uvedených na **Obr.29**.

Poznatky týkající se uvedených tlouštěk vrstev aktivní vrstvy jsou však získány na základě provedení jedné série výroby a proměření těchto vrstev. Pro další práci by bylo vhodnějším řešením zaměřit se na jednotlivé tloušťky vrstev (resp. jednotlivé tyče) samostatně. Cílem by bylo provést sérii výroby a nanesení pasty a proměření vrstvy za účelem optimalizace pasty (optimalizace procesu její výroby), aby bylo dosaženo co nejlepších vlastností co se týče jak hodnot kapacity tak její stability.

Součástí praktické části bylo také provedení mikroskopické analýzy za pomoci SEM a EDAX. Na snímku ze SEM lze ve struktuře pozorovat částice v podobě drobných destiček či šupinek z čehož můžeme vyvodit, že se skutečně jedná o vrstevnatý materiál a podle velikosti částic můžeme říci, že materiál byl rozemlet na hrubost pod 10 μm. Bodem zájmu není pouze analýza struktury, ale rovněž složení zkoumaného práškového $LiCoO_2$. Zde přichází na řadu prvková analýza EDAX.

EDAX analýza zobrazuje barevně jednotlivé prvky nacházející se ve struktuře $LiCoO_2$. Můžeme tak zjistit, jestli jsou prvky ve struktuře rovnoměrně zastoupeny a z toho vyvodit, že se jedná o strukturu, kterou jsme požadovali. Z analýzy uhlíku je poznat, že se uhlík nenachází v částicích prášku, nýbrž pouze na podkladu. Toto potvrzuje, že došlo k požadovanému vyžíhání materiálu a nezůstaly zde žádné zbytky uhlíku po uhličitanových prekurzorech.

8 Použitá literatura

[1] PETR, J. *Nové materiály pro Li-iontové baterie pracující na principu konverze.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 71 stran.

[2] LINDEN, D., REDDY, T.B. *Handbook of batteries - third edition.* McGraw-Hill Handbooks, 2001. 1454 stran. ISBN 0-07-135978-8

[3] CENEK, M., JINDRA, J., JON, M., KAZELLE, J., KOZUMPLÍK, J., VRBA. J. *Akumulátory od principu k praxi.* Praha: FCC PUBLIC, 2003. 248 stran. ISBN 80-86534-03-0

[4] VANZWOL, J. *Use Li-ion Batteries In Your Next Mobile Computer.* Dostupné z: http://electronicdesign.com/content/content/63477/63477-fig2.jpg

[5] BRAIN, M. *How Lithium-ion Batteries Work.* Dostupné z: http://static.ddmcdn.com/gif/lithium-ion-battery-5.jpg

[6] OHZUKU, T., BRODD R. J. *An overwview of positive-electrode materials for advenced lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources 174, 2007. str. 449-456

[7] SANTIAGO, E. I., ANDRADE, A.V.C., PAIVA-SANTOS, C.O., BULHÕES, L.O.S *Structural and electrochemical properties of $LiCoO_2$ prepared by combustion synthesis.* Science Direct, Solid State Ionics 158, 2002. str. 91-102 Dostupné z: http://goo.gl/1hMJtB

[8] WHITTINGHAM, M.S. *Lithium Batteries and Cathode Materials.* Binghamton: State University of New York, Department of Chemistry and Materials Science, Chem. Rev. 2004, 104, str. 4271-4301

[9] Micro-Electronics: Dostupné z: http://www.mem.com.tw/news/images/N110316006420110316162832.jpg.

[10] MCKENZIE, M. *Madbull Airsoft's new LiFePO4 Batteries and Charger Now Available* Dostupné z: http://everything-airsoft.com/blog/wp-content/uploads/2009/09/image58.png

[11] JIRÁK, T. *Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120 stran.

[12] BANKOLE, O. E., GONG, C., LEI, L. *Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View.* Journal of Environment and Ecology. 2013, str. 14-28, ISSN 2157-6092, Vol. 4, No. 1

[13] XU, J., THOMAS, H.R., FRANCIS, R.W., LUM, K. R., WANG, J., LIANG, B. *An review processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries.* Journal of Power Sources 177, 2008. str. 512-527

[14] CONTESTABILE, M., PANERO, S., SCROSATI, B. *A laboratoř-scale lithium-ion battery recycling process.* Journal of Power Sources 92, 2001. str. 65-69
Dostupné z:
http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00523-1

[15] SHIN, S.M., KIM, N.H., SOHN, J.S., YANG, D.H., KIM, Y.H. *Development of metal recovery process from Li/ion battery wastes.* Hydrometallurgy 79, 2005, str. 172-181

[16] LEE, C.K., RHEE,K-I. *Preparation of $LiCoO_2$ from spent lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources 109, 2002. str. 17-21

[17] BAGHAT, M., FARGHALY, F.E., ABDEL BASIR, S.M., FOUAD, O.A. *Journal of Materials Processing Technology* 183, 2007. str. 117–121

[18] SAEKI, S., LEE, J., ZHANG, Q.W., SAITO, F., *Co-grinding LiCoO2 with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product.* International Journal of Mineral Processing 74 (1), 2004. str. 373-378

[19] ZHOU, X., HE, W-Z., LI, G-M., ZHANG, X-J., HUANG, J-W., ZHU, S-G. *Recycling of Electrode Materials from Spent Lithium-ion Batteries*, IEEE, 1-4, 2010. ISSN 2151-7614. Dostupné z:
http://dx.doi.org/10.1109/ICBBE.2010.5518015

[20] PIETRELLI, L., BELLOMO, B., FONTANA, D., MONTEREALI, M. *Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals*. Waste Management 25, 2005. str. 221-226.
Dostupné z:
http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.013

[21] SHIN, S. M., KIM, N. H., SOHN, J. S., YANG, D.H., KIM, Y. H. *Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes*. Hydrometallurgy 79, 2005. str. 172-181. Dostupné z:
http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004

[22] LEE, C. K., RHEE, K-I. *Preparation of LiCoO2from spent lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 109, 2002. str. 17-21.
Dostupné z:
http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00037-X

[23] MANTUANO, D.P., DORELLA, G., ELIAS, R.C.A., MANSUR, M.B. *Analysis of hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272.* Jornal of Power Sources 159, 2006. str. 1510-1518

[24] OU, X., SUN, X., ZHAO, Q., FAN, F. Chinese Inorganic Chemicals Industry 37, 2005. str. 11-14

[25] SHEN, Y. *Recovery Cobalt from discarded lithium ion cells.* Nonferrous Metals 54, 2002. str. 69-71.

[26] SUN, X., WEI, J., WANG, X., YE, M., YAN, J., GAO, X. Journal of Power Sources 28 (12), 2004, str. 794-797

[27] PAULINO, J. F., BUSNARDO, N. G., AFONSO, J. C. *Recovery of valuable elements from spent Li-batteries.* Journal of Hazardous Materials 150, 2008. str. 843-849.

[28] MAKOVIČKA, J. *Záporná elektroda lithných sekundárních článků - doktorská práce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 90 stran.

[29] *Linear Sweep and Cyclic Voltammetry: The principles.* University of Cambridge, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, 2013
Dostupné z:
http://www.ceb.cam.ac.uk/pages/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles.html

[30] NEJEDLÝ, L. *Elektrody pro lithno-iontové baterie na bázi kobaltitou lithného.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 61 stran.

[31] KAZELLE, J.; LIEDERMANN, K.; JIRÁK, J.; HAVLÍČEK, S.; VANĚK, J.; ROZSÍVALOVÁ, Z.; SEDLAŘÍKOVÁ, M. *Elektrotechnické materiály a výrobní procesy.* Skriptum VUT. 273 stran.
Dostupné z:
https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=22389

[32] 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 stran.

[33] KRYŠTOF, P. *Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi $LiCoO_2$.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 54 stran.

[34] GRYGAR, T., HRADIL, D., BEZDIČKA, P. *Moderní mikroanalytické metody identifikace pigmentů.*
Dostupné z:
http://www.techartis.cz/TA_2006/5_Grygar/5_Grygar.htm

[35] Fritsch - oficiální stránky, *Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line*.
Dostupné z:
http://www.fritsch-milling.com/fileadmin/Redakteur/Downloads/Reports_milling/PULVERISETTE_7_premium_line/Creation_of_Nano_Powders.pdf

[36] Fritsch - oficiální stránky, *Vibratory Micro Mill PULVERISETTE 0*.
Dostupné z:
http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-de-bolas/pulverisette-0/

[37] Bio-Logic Science Instruments - oficiální stránky, *Modular 16 Channels Potentiostat/Galvanostat/EIS*.
Dostupné z:
http://www.bio-logic.info/assets/brochures/20120925_VMP3_%2072dpi.pdf

[38] EL-CELL - oficiální stránky, *Electrochemical Test Cell ECC-STD manual*.
Dostupné z:
http://el-cell.com/wp-content/uploads/manuals/ECC_STD_manual.pdf