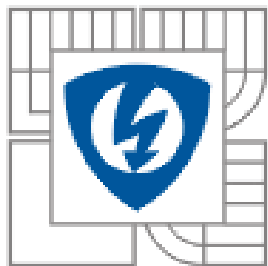


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

## **Kompozitní elektrodové materiály pro lithium-iontové akumulátory na bázi LiFePO<sub>4</sub>**

*Composite electrode materials for lithium-ion batteries based on LiFePO<sub>4</sub> prepared using GAC method*

*DIPLOMOVÁ PRÁCE*

*DIPLOMA THESIS*

*AUTOR PRÁCE*

AUTHOR

*Bc. Ondřej Vilhelm*

*VEDOUcí PRÁCE*

SUPERVISOR

*Ing. Ondřej Čech*

BRNO 2011

## Abstrakt:

Předložená práce se zabývá studiem problematiky sekundárních Li-ion článků a různých dostupných katodových materiálů. Připravili jsme vzorky  $\text{LiFePO}_4$  s přidáním různých druhů uhlíkových materiálů jako je Super P, vulcan a expandovaný grafit. Vytvořili jsme vždy vzorek s a bez použití surfaktantu. Vytvořené vzorky jsme porovnali měřícími elektrochemickými metodami (cyklická voltametrie, nabíjecí vybíjecí cykly a impedanční spektroskopie). Dále jsme namodelovali třibodovou elektrochemickou celu pro měření elektrodových materiálů.

## Abstract:

Presented work investigates the problem of secondary lithium-ion cells and the different available cathode materials. We have prepared samples of  $\text{LiFePO}_4$  with the addition of different kinds of carbon materials such as Super P, Vulcan and expanded graphite. We have always created the sample with and without surfactant. Developed samples were compared by measuring electrochemical methods (cyclic voltammetry, charge and discharge cycles and impedance spectroscopy). We also modeled the three-point cell for measuring electrochemical electrode materials.

## Klíčová slova:

Li-ion, uhlík, elektrolyt, cyklická voltametrie, impedanční spektroskopie, nabíjení vybíjení, kladná elektroda, záporná elektroda, separátor, vulkan, Super P, expandovaný grafit, kapacita, olivín, spinel

## Keywords:

Li-ion battery, carbon, electrolyte, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, charge-discharge, positive electrode, negative electrode, separator, Vulcan, Super P, expanded graphite, capacity, olivine, spinel

## Bibliografická citace díla:

VILHELM, O. *Kompozitní elektrodové materiály pro lithium-iontové akumulátory na bázi  $LiFePO_4$* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech.

## 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 26. 5. 2011

.....

## Poděkování:

V úvodu práce bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Čechovi, za metodické a cílené vedení při plnění cílů diplomové práce a za cenné podněty.

## OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	5
SEZNAM TABULEK .....	6
SEZNAM ZKRATEK .....	7
<b>1 ÚVOD .....</b>	<b>9</b>
<b>2 LI-ION BATERIE .....</b>	<b>10</b>
2.1 MATERIÁLY PRO Kladnou ELEKTRODU .....	12
2.1.1 Kobaltitan lithný ( $\text{LiCoO}_2$ ) .....	13
2.1.2 Lithium mangan oxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) .....	14
2.1.3 Lithium železo fosfát ( $\text{LiFePO}_4$ ) .....	15
2.1.4 Lithium nikl-mangan kobalt oxid ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) – NMC .....	17
2.1.5 Lithium Nikl Kobalt oxid hlinitý ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) .....	18
2.1.6 Uhlíkové materiály jako příměs kladné elektrody.....	18
2.2 MATERIÁLY PRO ZÁPORNou ELEKTRODU .....	19
2.2.1 Grafit.....	20
2.2.1 Měkké a tvrdé uhlíkové materiály .....	21
2.2.2 Uhlíkové nanotrubičky .....	22
2.2.3 Lithium titanite ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) .....	23
2.3 ELEKTROLYTY.....	23
2.4 SEPARÁTORY.....	24
<b>3 MĚŘÍCÍ METODY.....</b>	<b>26</b>
3.1 CYKlická VOLTAMETRIE - CV .....	26
3.2 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	28
3.2.1 Elektrická dvojitost .....	29
3.3 XRD - RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE .....	29
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>30</b>
4.1 TŘÍBODOVÁ ELEKTROCHEMICKÁ CELA .....	30
4.1.1 Zhotovení a následné úpravy .....	31
4.2 PŘÍPRAVA JEDNOTLIVÝCH MATERIÁLŮ .....	32
4.2.1 Proces výroby.....	33
4.3 VYHODNOCENÍ NABÍJECÍCH A VYBÍJECÍCH CHARAKTERISTIK.....	36
4.3.1 Průběhy impedanční spektroskopie.....	36
4.3.2 Průběhy nabíjení / vybíjení (charge/discharge) .....	38
4.4 VYHODNOCENÍ PRŮBĚHŮ CYKlické VOLTAMETRIE.....	41
4.4.1 Porovnání cyklů pro každý materiál.....	42
4.4.2 Porovnání všech cyklů pro jednotlivé materiály.....	44
<b>5 ZÁVĚR .....</b>	<b>48</b>
<b>6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>50</b>

## **Seznam obrázků**

Obr. 1	Struktura materiálu $\text{LiCoO}_2$ [6].....	14
Obr. 2	Struktura materiálu $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [6] .....	14
Obr. 3	Struktura materiálu $\text{LiFePO}_4$ (olivínová) .....	17
Obr. 4	Vlevo zobrazení červa expandovaného grafitu (vlevo) a průřez flexibilním grafitem (vpravo).....	19
Obr. 5	Vyobrazení principu vkládání materiálu při interkalaci.....	21
Obr. 6	Vyobrazení vlevo měkkého uhlíku a vpravo tvrdého uhlíku .....	21
Obr. 7	Vlevo zobrazení na základě konfigurace a vpravo na základě počtu stěn .....	22
Obr. 8	Struktura materiálu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .....	23
Obr. 9	Katodicko anodická křivka volramogramu .....	27
Obr. 10	Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely ( $R$ – odpor elektrolytu, $C_{dl}$ – kapacita dvojvrstvy, $R_{ct}$ – reakční odpor (charge-transfer resistance), $Z_w$ – Warburgova impedance). .....	28
Obr. 11	Nyquistův graf (závislost imaginární složky impedance na reálné složce pro různé frekvence) pro různé náhradní obvody. ....	29
Obr. 12	Řez tří elektrodovou celou.....	31
Obr. 13	Vliv oxidujícího lithia na separátor.....	32
Obr. 14	Nalevo použit Triton X a napravo bez .....	33
Obr. 15	Trubicová pec .....	34
Obr. 16	Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP.....	35
Obr. 17	Průběhy EIS všech materiálů necyklováno .....	36
Obr. 18	Průběhy EIS všech materiálů necyklováno detail.....	36
Obr. 19	Průběhy EIS všech materiálů cyklováno .....	37
Obr. 20	Průběhy EIS všech materiálů cyklováno detail .....	37
Obr. 21	Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 1 .....	39
Obr. 22	Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 2.....	39

Obr. 23 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 3 .....	40
Obr. 24 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 4 .....	40
Obr. 25 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 5 .....	41
Obr. 26 Průběh prvního cyklu pro všechny materiály .....	42
Obr. 27 Průběh třetího cyklu pro všechny materiály .....	42
Obr. 28 Průběh sedmého cyklu pro všechny materiály .....	43
Obr. 29 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeA.....	44
Obr. 30 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeB.....	44
Obr. 31 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeC.....	45
Obr. 32 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeD.....	45
Obr. 33 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeE .....	46
Obr. 34 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeF .....	46

### ***Seznam tabulek***

Tab. 1 Přehled materiálů pro kladnou elektrodu [6] .....	13
Tab. 2 přehled hmotnosti jednotlivých složek na molární hmotnosti.....	32
Tab. 3 Tabulka použitých materiálů .....	33
Tab. 4 Tabulka procentuálního poměru jednotlivých složek zjištěného pomocí metody XRD .....	35
Tab. 5 Tabulka hodnot napětí pro nabíjecí a vybíjecí plata čtvrtého cyklu všech materiálů ...	38
Tab. 6 Tabulka kapacit ve všech cyklech pro všechny materiály.....	38
Tab. 7 Tabulka porovnání maximálních a minimálních proudů pro 3tí cyklus všech materiálů .....	41

## **Seznam zkratek**

PVDF	Polyvinyliden difluorid
NMP	Methylpyrrolidone (N-methyl-2-pyrrolidon)
UNP	Napětí nabíjecího plata
UVP	Napětí vybíjecího plata
LiFeA	LiFePO <sub>4</sub> + Super P
LiFeB	LiFePO <sub>4</sub> + Super P + Triton X
LiFeC	LiFePO <sub>4</sub> + Vulcan
LiFeD	LiFePO <sub>4</sub> + Vulcan + Triton X
LiFeE	LiFePO <sub>4</sub> + EG
LiFeF	LiFePO <sub>4</sub> + EG + Triton X
EG	Expandovaný grafit
XRD	Rentgenová difrakční spektroskopie
EIS	Impedanční spektroskopie
C1-C7	Označení pro jednotlivé cykly cyklické voltametrie
SEI	Solid electrolyte interface
NMC	Zkratka pro materiál LiNiMnCoO <sub>2</sub>

# 1 Úvod

V předložené vypracované diplomové práci jsem se zabýval materiálem  $\text{LiFePO}_4$  pro kladné elektrody li-ion baterií. Baterie založené na tomto materiálu jsou čím dál více populární z důvodu svých dobrých vlastností, jako je stabilita a nízké pořizovací náklady. Díky svým dobrým vlastnostem baterie založené na tomto materiálu postupně nahrazují baterie založené na kobaltitou lithném. I když mají nižší počáteční kapacitu oproti bateriím založených na kobaltitanu lithném, tak po roce používání mají baterie založené na lithiu železo fosfátu stejnou nebo vyšší kapacitu. Co se týče životnosti, která je udávána výrobcem ta má hodnotu 1000-1200 cyklů, ale to jen pro pokles kapacity na 80%. Z tohoto důvodu, komu nebude vadit pokles kapacity, může docílit životnosti i 20 000 cyklů. Díky tomuto se velmi dobře hodí tam kde je požadována dlouhodobě stálá kapacita jako mobilní telefony, notebooky a další přenosná zařízení.

Baterie li-ion díky své konstrukci a složení poskytují oproti svým předchůdcům, jako jsou NiCd a NiMH akumulátory až trojnásobnou kapacitu při stejné velikosti, ale i přesto si NiCd a NiMH baterie uchovávají své místo na trhu a to díky tomu, že poskytují i velké proudy na rozdíl od li-ion baterií. Jedna z dalších věcí co staví do popředí li-ion baterie je to, že baterie samotné mají jen minimální samovybití, nemají paměťový efekt a mohou se opětovně nabít i když nejsou úplně vybité.

Dalším klonem li-ion baterií jsou baterie Li-Pol kde byl tekutý elektrolyt nahrazen tuhým. Díky této náhradě odpadlo hodně problémů s konstrukcí kde nám místo masivního ochranného obalu stačí jen pokovená plastová fólie. Ubudou zde i některé konstrukční části jako separátor a to díky tomu že tuhý elektrolyt plní i tuto funkci. Jinak jsou tyto baterie totožné s bateriemi li-ion.



## 2 Li-ion baterie

Lithium-iontové baterie jsou druh nabíjecích baterií, v nichž kladná elektroda je z materiálu, který obsahuje ionty lithia a záporná elektroda je vyrobena z porézního typu uhlíku. Při vybíjení teče proud od anody ke katodě, jako ve všech typech baterií. Proces probíhající uvnitř baterie je pohyb kladných Li iontů přes elektrolyt a oddělovací membránu pro uhlíkové katody. Lithiové ionty jsou hluboce zakořeněné v materiálu katody v procesu známém jako interkalace. Při nabíjení proud prochází v opačném směru než při běžném provozu, kladný pól z nabíjecího obvodu musí být napojen na katodu Li-baterie a anoda musí být připojena k záporné svorce ve vnějším obvodu. Při procesu dobíjení probíhá interní změna, která je zvrtná a díky tomu se lithiové ionty uvolní z katody. V tomto ději se lithiové ionty za pomoci elektrolytu dostávají zpět přes membránu na anodu.

Poptávka po Lithium-iontových bateriích vzrostla hlavně na konci devadesátých let. V roce 1999 byla poptávka prodejců přes 400 miliónů kusů. Tato nová technologie se rychle rozšířila a stala se standardním elektrickým zdrojem v širokém množství komponentů a baterie byly nadále vylepšovány. Nyní je nalezneme v mobilních telefonech, noteboocích, a přístrojích pro uchovávání osobních dat, stejně tak i ve vojenské elektronice, zahrnující rádia, detektory min a termální zbraně. Dále se nachází v letadlech, kosmických lodích, družicích, a elektrických nebo hybridních elektrických vozidlech. Vylepšují se i nadále, aby se daly použít v různorodém rozsahu aplikací. Výhody a nevýhody Li-ion baterií jsou uvedeny níže. Mají vysokou specifickou energii (150 Wh/kg) a koncentraci energie (400 Wh/L), a to z nich dělá velmi atraktivní zboží. Navíc se používají s ohledem na jejich hmotnost a uplatnění v citlivých aplikacích. Li-ion baterie nabízejí nízké samočinné vybíjení (2% až 8% měsíčně), dlouhý cyklický život (větší než 1000 cyklů) a široký teplotní rozsah (nabíjení 20°C až 60°C, vybíjení 40°C až 65°C), umožňující jejich užívání v různorodých aplikacích. Nyní je k dispozici široké pole různých velikostí a tvarů baterií od různorodých výrobců. Jednotlivé články typicky pracují v rozsahu od 2.5 - 4.2 V, což je přibližně třikrát více než u NiCd nebo NiMH baterií, a tím pádem vyžadují méně článků pro dané napětí. Li-ion baterie mohou nabízet vysokou hodnotu kapacity. [1]

Čisté lithium je, jako sodík, velmi reaktivní. Oba alkalické kovy energicky reagují s vodou ve formě hydroxidu a uvolněného vodíku. Z tohoto důvodu se používají bezvodé elektrolyty, pro zajištění nepřístupu vody se používají uzavřené nádoby.

Tři základní funkční složky lithium-iontové baterie jsou anoda, katoda a elektrolyt, který se liší dle použitého materiálu. Komerčně, nejoblíbenějším materiálem pro anodu je grafit. Pro katodu je obvykle použit jeden z těchto materiálů: vrstevnatá struktura oxidu (jako oxid lithia a kobaltu ( $\text{LiCoO}_2$ ) známý jako kobaltitan lithný), elektrodové materiály založené na polyanionu (jako lithium železnatý fosfát s olivínovou strukturou) nebo materiál se spinelovou strukturou (jako  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). V závislosti na volbě materiálu pro anodu, katodu a elektrolyt se může napětí, kapacita, životnost a bezpečnost lithium-iontových baterií dramaticky změnit. V nedávné době byly nové architektury zaměřeny na zlepšení výkonnosti těchto baterií. Lithium-ion baterie by neměly být zaměňovány s lithiovými bateriemi, kde zásadní rozdíl je v tom, že lithiové baterie obsahují kovové lithium, zatímco lithium-iontové baterie jsou sekundární články, které obsahují grafitové materiály pro anodu.

### **Výhody Li-ion baterií:**

- Může být vyrobena v různých tvarech.
- Velmi vysoká hustota energie - 200 Wh/kg, 530 Wh/l - třikrát vyšší hodnota než starší typy jako Ni-MH.
- Díky tomu můžeme mít baterii s relativně vysokou kapacitou a malý poměr objemu/hmotnosti.
- Téměř žádné samovybíjení (od 2 do 8%).
- Nemá paměťový efekt.
- Vysoké nominální napětí
- Životnost 500-2000 nabíjecích cyklů.
- Nevyžadují žádnou údržbu, z hlediska uživatele velmi příjemné

Když se podíváme, čím jsou napájeny prakticky všechny nové elektronické přístroje (kamery, mobilní telefony, notebooky) jsou to dnes výhradně Li-ion akumulátory. Jejich přednosti jsou nesporné.[1]

### **Nevýhody Li-ion baterií:**

- Baterie stárne/ztrácí kapacitu nehledě na to, jestli je nebo není používána (již od výroby). Rychlost tohoto stárnutí se zvyšuje s teplotou, vyšším stavem nabití, a vyšším vybíjecím proudem/zatížením.
- Baterii vadí, pokud se vybijí pod 2V, ve většině případů ji není možné znovu nabít
- Nebezpečí výbuchu nebo vznícení.
- Proto baterie, která je dlouhou dobu ponechána vybitá může "umřít". (Samo-vybijí se pod přípustnou hodnotu)
- vyšší cena

Nejčastěji je vytýkána nízká životnost Li-ion akumulátoru. Většinou se udává životnost něco kolem 1000 – 1200 cyklu, to je ale ovšem jen počet cyklů po, kterých klesne kapacita článku na 80% původní kapacity. Článek je potom stále funkční. Tato hodnota platí samozřejmě jen pro proudy povolené výrobcem. Co se týče funkčnosti baterií tak i po cyklech udaných výrobcem jsou stále funkční a jejich reálná životnost je kolem 5 let.[1]

### **2.1 Materiály pro kladnou elektrodu**

Mezi nejznámější materiály patří  $\text{LiCoO}_2$  (Kobaltitan lithný) a to z toho důvodu, že byl na trh uveden jako jeden z prvních firmou SONY. Postupem času se objevovaly, další a další materiály pro kladnou elektrodu jako  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (spinel), a dále materiály s vyšší kapacitou uvedené v tabulce (Tab. 1). Každý z materiálů uvedených v tabulce má své specifické vlastnosti, které jim přiřazují jejich možnost uplatnění od mobilních telefonů, až po hnací jednotky, ať už hybridních automobilových jednotek tak elektromobilů.

Tyto materiály by měly splňovat mnoho požadavků na vlastnosti, ať už vysokou kapacitu, vysokou kulombickou účinnost a vysokou energetickou účinnost, tak i minimální strukturální změny při výměně lithia a z toho plynoucí dlouhou dobu životnosti. Dále musí mít vysokou elektrickou vodivost kladně nabitých lithných iontů  $\text{Li}^+$  a také by neměl být rozpustný v elektrolytu. Jeden z důležitých faktorů, jsou také náklady na jeho přípravu, které

musí být přijatelné, a proto se upřednostňuje příprava materiálů pro kladnou elektrodu z levných materiálů.

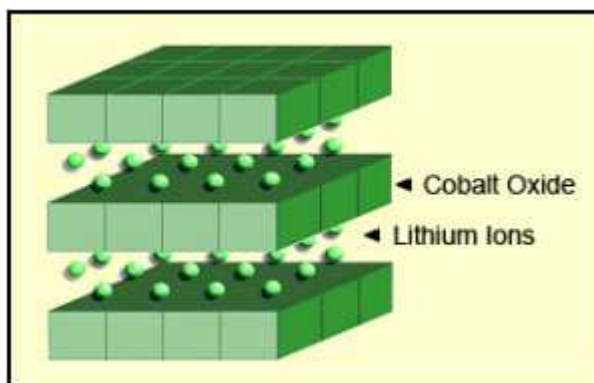
Tab. 1 Přehled materiálů pro kladnou elektrodu [6]

Chemický název	Materiál	Zkratka	Zkrácený název	Doplňující informace
<b>Kobaltitan lithný</b> (1)	$\text{LiCoO}_2$ (60% Co)	LCO	Li-cobalt	<i>Vysoká kapacita: pro mobilní telefony, notebooky, fotoaparáty</i>
<b>Oxid dimanganatolithný</b> (1)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	LMO	Li-mangan, nebo spinel	<i>Nejbezpečnější, nižší kapacita než Li-kobalt, ale vysoký měrný výkon a dlouhá životnost. Elektrické nářadí, e-kola, EV, lékařství, zábavná elektronika.</i>
<b>Lithium železo fosfát</b> (1)	$\text{LiFePO}_4$	LFP	Li-phosphate	
<b>Oxid lithno-nikelnato-hořečnato-kobaltnatý</b> (1)	$\text{LiNiMnCoO}_2$ (10-20% Co)	NMC	NMC	<i>Získává na významu v elektrických pohonech.</i>
<b>Oxid lithno-nikelnato-kobaltnato-hlinitý</b> (1)	$\text{LiNiCoAlO}_2$ (9% Co)	NOK	NOK	

pzn. (1) katodové materiály, (2) anodové materiály

### 2.1.1 Kobaltitan lithný ( $\text{LiCoO}_2$ )

Tento materiál se stal díky jeho vysoké měrné energii populární pro využití v mobilních telefonech, notebookech a digitálních fotoaparátech. Při použití tohoto materiálu v bateriích je jejich složení takové, že kladná elektroda se skládá z  $\text{LiCoO}_2$  a záporná obsahuje grafit. Při podrobnějším studování struktury kladné elektrody bychom zjistili, že se skládá z několika rovin jak je patrné na (Obr. 1) a při vybíjení proudí ionty lithia od anody ke katodě. Nevýhodou tohoto materiálu je, že má relativně krátkou životnost a nízkou zatížitelnost.

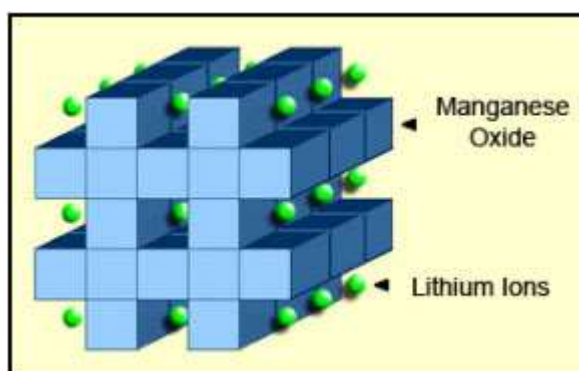


Obr. 1 Struktura materiálu  $\text{LiCoO}_2$  [6]

Tento materiál nesmí být nabíjen a vybíjen vyšším proudem než 1C. Při nabíjení vyšším než jmenovitým proudem dochází k nadměrnému zahřívání. Pro optimální rychlé nabíjení baterií s tímto materiálem se doporučuje stanovit maximální hodnotu nabíjecího proudu na 0,8C. [6]

### 2.1.2 Oxid dimanganatolithný ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

Spinelový materiál  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  byl poprvé publikován v roce 1983, ale Li-ion články na bázi tohoto materiálu byly uvedeny na trh o 13 let později. Na obrázku (Obr. 2) je trojrozměrná spinelová vnitřní struktura, která zlepšuje přesun iontů mezi elektrodami a to má za následek menší vnitřní odpor, a zatížitelnost. Další výhody spinelové struktury jsou její vysoká tepelná stabilita a zvýšená bezpečnost, ale její nevýhodou je omezená životnost a množství cyklů.



Obr. 2 Struktura materiálu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [6]

Nízký vnitřní odpor je klíčem k rychlému nabíjení a zároveň k vybíjení vysokými proudy. Baterie založené na tomto materiálu mohou být vybíjeny vyšším vybíjecím proudem, ale s tím rizikem že se mohou zahřívat. Při nadměrném zatížení může stoupnout teplota i nad 80°C, ale tato teplota je nepřipustná. Tohoto materiálu se používá pro akumulátory pohánějící elektrické nářadí, lékařské nástroje, ale také u hybridních a elektrických vozidel.

Olivínové materiály používané pro Li-ion baterie mají rozložení mřížky odvozené od hořčíko-železnatého křemičitanu. Toto uspořádání je vhodné především díky robustní krystalické struktuře a stabilnímu chování i při vysokých teplotách. Kombinace nového materiálu katody a vylepšené technologie designu částic umožňuje výrobcům přijít s hustotou energie 1800 wattů na kg. Prodloužena byla díky nové technologii především životnost článků, které si i po 2000 nabíjecích cyklech uchovávají 80 % původní kapacity, což je zhruba čtyřnásobná doba oproti běžným dosavadním bateriím.

Tento materiál má kapacitu přibližně o jednu třetinu nižší než LiCoO<sub>2</sub>, ale zároveň pořád poskytuje o 50% více energie než baterie založené na chemii niklu. Flexibilita tohoto materiálu umožňuje inženýrům, aby maximalizovali baterie buď na optimální životnost, maximální proudové zatížení (měrný výkon) nebo na vysokou kapacitu (měrnou energii). Podle těchto kritérií se liší baterie svou kapacitou. Například pro dlouhý život mají baterie kapacitu 1100mAh a vysokokapacitní 1500mAh ale za cenu omezené životnosti. [6]

### **2.1.3 Lithium železo fosfát (LiFePO<sub>4</sub>)**

Variantou lithium iontových nabíjecích baterií jsou i akumulátory postavené na lithium železo fosfátu (LiFePO<sub>4</sub>). Toto označení získaly díky katodě vyrobené z tohoto materiálu. Anoda je jako u ostatních li-ion baterií vyrobena z uhlíku. Mezi jejich hlavní přednosti oproti klasickým lithium iontovým akumulátorům patří především schopnost dodat vyšší proud a jejich bezpečnost. Na druhou stranu mají o něco nižší napětí a také nižší hustotu energie (při stejném objemu udrží menší výkon). LiFePO<sub>4</sub> technologie vznikla v roce 1997 na texaské univerzitě a zaujala hlavně díky svým benefitům jako jsou nízké výrobní náklady, je zcela netoxická (na rozdíl od klasických li-ion), má vyjímečnou teplotní stabilitu, velmi dobrý elektrochemický výkon a vysokou teoretickou kapacitu až 170 mAh/g.

Nominální napětí LiFePO<sub>4</sub> článků je zhruba 3,2 V (mezi 3,0 až 3,3 V), maximální nabíjecí napětí je 3,6V. Minimální napětí na, které je možné článek vybit je obvykle 2,8V. Některé akumulátory jsou schopny dodat pracovní proud i 40C a životnost je udávána více jak 500 cyklů. Lze je použít v rozmezí teplot -20°C až 70°C. Samovybíjecí efekt u těchto akumulátorů prakticky neexistuje a je možné je nabíjet v jakémkoliv stavu vybití (nemají paměťový efekt).

#### **Nevýhody:**

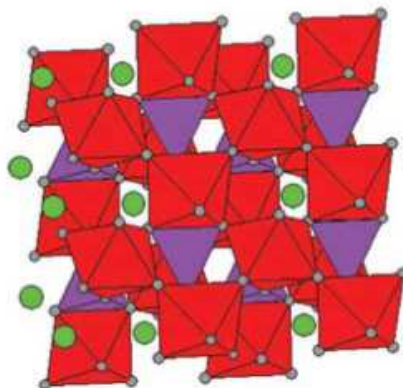
- Uváděná energetická kapacita nové LiFePO<sub>4</sub> baterie je o něco nižší než u nových LiCoO<sub>2</sub> baterií. Výrobci baterií na celém světě v současné době pracují na nalezení způsobů, jak maximalizovat výkon a energetickou kapacitu, snížit velikost a hmotnost.
- U zcela nových LiFePO<sub>4</sub> bylo zjištěno, že předčasně selžou, pokud jsou "hluboko cyklovány" (vybity pod úroveň 33%). Pauza po 20 nabíjecích cyklech je v současné době doporučována některými distributory.
- Rychlé nabíjení zkrátí životnost lithium-iontové baterie (včetně LiFePO<sub>4</sub>) v porovnání s tradičním neustálým dobíjením.
- Rezervy lithia jsou odhadovány na 30000 tun v roce 2015.

Zatímco články využívající LiFePO<sub>4</sub> mají nižší napětí a energetickou hustotu v porovnání s obvyklými LiCoO<sub>2</sub> lithium-iontovými akumulátory, je tato nevýhoda časem vykompenzována pomalejším snižováním maximální kapacity. Uvádí se, že LiFePO<sub>4</sub> článek má už po roce používání zhruba stejnou energetickou hustotu jako obvyklý LiCoO<sub>2</sub> lithium-iontový akumulátor.

V porovnání bezpečnosti LiFePO<sub>4</sub> a LiCoO<sub>2</sub> vyplývá že LiFePO<sub>4</sub> je podstatně bezpečnější, než LiCoO<sub>2</sub>. Fe-P-O, vazba je silnější než Co-O. V případě zkratů, přehřátí a jiných nesprávných způsobech použití, je výrazně těžší odstranit kyslíkové atomy. Tato stabilizace redoxní reakce také napomáhá rychlému přemísťování iontů. K havárii dochází teprve při extrémním přehřátí (800 °C a výše). Při přemísťování lithia z katody u LiCoO<sub>2</sub> článku, CoO<sub>2</sub> prochází nelineární expanzí, která ovlivňuje strukturální integritu článku. Plně

lithiovaný a nelithiovaný stav  $\text{LiFePO}_4$  jsou strukturálně podobné, z čehož vyplývá lepší strukturální stabilita  $\text{LiFePO}_4$  než má  $\text{LiCoO}_2$ .

U plně nabitého akumulátoru s  $\text{LiFePO}_4$  nezůstává žádné lithium na katodě — u akumulátoru s  $\text{LiCoO}_2$  zůstává okolo 50% v katodě.  $\text{LiFePO}_4$  je vysoce houževnatý při ztrátě kyslíku, která ústí v exotermickou reakci u jiných typů lithiových akumulátorů.



Obr. 3 Struktura materiálu  $\text{LiFePO}_4$  (olivínová)

#### **2.1.4 Oxid lithno-nikelnato-hořečnato-kobaltnatý ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) – NMC**

Tento materiál podobně jako oxid dimanganatolithný může být přizpůsoben jak vysoké měrné energii, tak vysokému měrnému výkonu, ale nemohou nastat oba tyto stavy. Materiál NMC pro spotřebitelský trh může mít kapacitu až 2250mAh, ale je-li baterie optimalizovaná pro maximální výkon má kapacitu jen 1500mAh.

Tajemství materiálu NMC spočívá v kombinaci niklu a manganu, kde nikl je známý svou vysokou měrnou energií a nízkou stabilitou a mangan, který má spinelovou strukturu při nižší měrné energii vyniká stabilitou. Díky tomu jsme schopni dosáhnout nízkého vnitřního odporu. Kombinací těchto dvou kovů se do výsledného materiálu přináší jen ty nejlepší vlastnosti z každého z nich. Tento typ materiálu má v porovnání s  $\text{LiCoO}_2$  o něco menší provozní napětí, ale zase mnohem větší nabíjecí kapacitu. Pokud je použit grafit jako materiál pro zápornou elektrodu tak tento materiál dosahuje buď stejných, nebo vyšších hodnot energie než  $\text{LiCoO}_2$ . [6]



### **2.1.5 Oxid lithno-nikelnato-kobaltnato-hlinitý (LiNiCoAlO<sub>2</sub>)**

Materiál LiNiCoAlO<sub>2</sub> je sice méně známý materiál a méně používaný, ale je možné se s ním setkat na spotřebitelském trhu, kdy díky jeho vysoké měrné energii a energetické hustotě a zároveň dlouhé životnosti si získal oblibu v automobilovém průmyslu. Méně lichotivé vlastnosti jsou stabilita a cena. [6]

### **2.1.6 Uhlíkové materiály jako příměs kladné elektrody**

#### **Uhlíkový materiál Super P, Super P Li**

Tento materiál jsou vodivé saze používané jako vodivé aditivum do primárních zinko-uhlíkových a lithiových baterií, zatímco Super P Li je používán v sekundárních (nabíjecích) bateriích jako jsou Li-ion baterie. Mezi hlavní charakteristiky těchto dvou materiálů patří jejich vysoká čistota, o které svědčí malý obsah popela, vlhkosti, síry a těžkých látek. Super P je vynikající alternativa k uhlíkovým sazím v zinko-uhlíkových bateriích. Je považován za materiál s vyšším výkonem, vysokou čistotou a optimálním vstřebáváním elektrolytů. Pro dosažení dostatečné vodivosti u katodového materiálu stačí přidat jen malé množství Super P.

Materiál Super P Li je v porovnání se Super P prvotřídní materiál z ohledu čistoty a analýzy mřížky. Tento materiál se používá jak pro kladné, tak pro záporné elektrody v Li-ion sekundárních bateriích, u primárních lithiových baterií se používá jen pro zápornou elektrodu.[7]

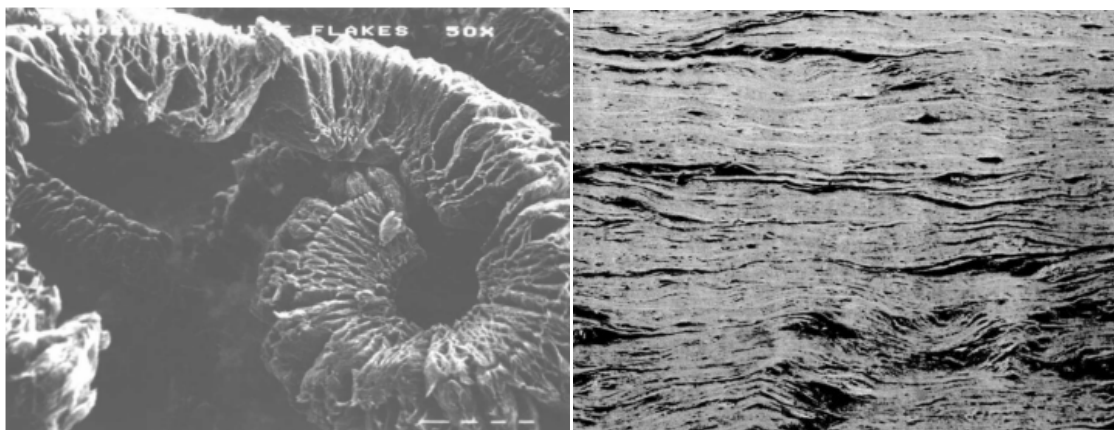
#### **Expandovaný grafit**

Expandovaný grafit se získává interkalací specifických aniontů do grafitové vrstvy a postupným odlupováním nadbytečných chemických sloučenin za vysokých teplot. Jednotlivé částičky expandovaného grafitu mají tvar červa, který podél c-směru může mít až o dva řády větší velikost jen pokud je interkalát zahřát na vysokou teplotu. Struktura těchto červů se může popsat různými způsoby:

- Červ sám (délka, poměr: délka/průměr) (Obr. 4)
- Zploštělé „balónky“ ze kterých jsou částice udělané
- Základní grafitové listy

Částice expandovaného grafitu obsahují mnoho multipórů a to v rozsahu 2 ÷ 10 nm. Vlastnosti těchto multipórů, funkčních kyselin a OH skupin zajišťují dobré vlastnosti ve

vztahu k organickým sloučeninám a polymerům. Z tohoto důvodu může expandovaný grafit absorbovat monomery, iniciátory a polymery mající za následek vodivé polymery/grafitové nanosloučeniny. Červy expandovaného grafitu mohou být lisovány do flexibilních fólií.[5]



Obr. 4 Vlevo zobrazení červa expandovaného grafitu (vlevo) a průřez flexibilním grafitem (vpravo)

## **VULCAN XC72R**

Jedná se o materiál na základě sazí s vynikající vodivostí při nízké zatěžovací úrovni a díky tomu se uplatňuje v celé řadě aplikací nejen u Li-ion článků. Mezi jeho velké přednosti patří jeho velmi dobrá jak chemická tak fyzikální čistota, dobrá zpracovatelnost, ale i nízký obsah síry a iontové kontaminace. V porovnání s ostatními druhy sazí se vulcan mnohem jednodušeji rozptýluje. Tento materiál také umožňuje dosažení lepšího odstínu černé. [9]

## **2.2 Materiály pro zápornou elektrodu**

Jako první materiál pro zápornou elektrodu se používal materiál z kovového lithia a to pro jeho vysokou kapacitu, ale z důvodů nízké bezpečnosti se průmysl zaměřil na interkalaci lithia do uhlíkových materiálů a to z toho důvodu, že elektrody zhotovené z těchto materiálů jsou mnohem stabilnější.

První Li-ion baterie, které nevyužívaly kovové lithium a byly uvedeny na trh, měly místo lithia na záporné elektrodě koks. Materiály na tomto základu nabízely velmi dobrou kapacitu a to přibližně (180 mAh/g) a hlavně jsou stabilní v přítomnosti propylen karbonátu PC (základ elektrolytů), na rozdíl od grafitových materiálů a přesto v polovině devadesátých let byla záporná elektroda Li-ion článků z grafitu, zejména Mesocarbon Microbead (MCMB) carbon. Materiál MMCB nabízí větší kapacitu a to až 300 mAh/g při malé povrchové ploše a tím

zajišťuje menší ztráty kapacity a dobrou bezpečnost. V dnešní době se pro záporné elektrody se používá široká škála uhlíkových materiálů. Některé články využívají přírodní grafit pro jeho nízkou cenu a na druhé straně jiné využívají tvrdé uhlíkové materiály, které nabízejí vyšší kapacitu než materiály na bázi grafitu. [5]

### **2.2.1 Grafit**

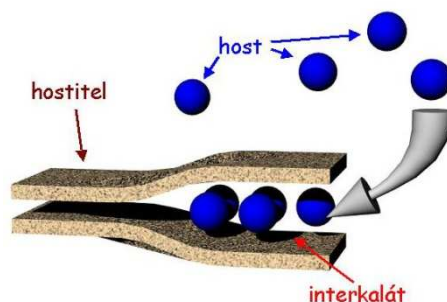
Obecně lze grafit rozdělit podle strukturálního uspořádání na dva základní typy a ty jsou 2H a 3R grafit. Tyto dva typy se liší od sebe posunutím vlastních vrstev. U 2H grafitu se střídají dvojice vzájemně posunutých vrstev a u 3R (klencového) se střídají tři vrstvy. Při interkalaci lithných iontů do struktury grafitu se implementuje lithný iont do středu šestiúhelníkové sady a z toho lze odvodit poměr iontů lithia k atomům uhlíku na 1:6 ve prospěch uhlíku. Díky této úměře se dá odvodit i odpovídající kapacita, která má přibližnou hodnotu 372 mAh/g. Kromě 2H a 3R fáze grafit také obvykle obsahuje ještě přechodnou turbostratickou fázi. Turbostratické vrstvy jsou sice rovnoběžné s vrstvami 2H resp. 3R, ale jsou náhodně natočené či posunuté oproti ostatním vrstvám ve struktuře grafitu čímž ve výsledku tyto turbostratické vrstvy snižují výrazně měrnou kapacitu.

U uhlíkových materiálů není ireversibilní kapacita (1) spojena s tvorbou iontově vodivého, ale s tvorbou elektronově nevodivého polymerního filmu SEI (solid-electrolyte-interface), který se nachází na povrchu uhlíkové elektrody. Polymerní film (SEI) se skládá z produktů elektrolytu jako je EC. Stabilita polymerního filmu (SEI) určuje stabilitu uhlíkové elektrody.

(1) ireversibilní kapacita je nezvratná kapacita, o kterou se zmenší kapacita článku po prvním proběhlém nabíjecím a vybíjecím cyklu.

### **Interkalace**

Pojem interkalace označuje proces, při němž je molekula nebo iont, umístěn do mřížky hostitelského materiálu. Struktura hostitelského materiálu zůstává buď nezměněna, a nebo jen nepatrně od původního materiálu. Tento výsledný materiál se nazývá interkalační sloučenina (interkalát). Probíhající interkalace je většinou buď chemicky, nebo termálně reverzibilní. V jiných literaturách bychom se mohli dočíst že interkalace je nazývána i jinými názvy a to inzercí, inkluzí, nebo topotaktickou reakcí, ale všechny popisují stejný děj.



Obr. 5 Vyobrazení principu vkládání materiálu při interkalaci

### 2.2.1 Měkké a tvrdé uhlíkové materiály

Měkký uhlík a tvrdý uhlík je tvořen téměř stejně jako grafit z grafénových vrstev, které jsou na rozdíl od grafitu náhodně navrstveny (turbostraticky). Měkký uhlík je možné přeměnit na grafit při teplotách nad 2000 °C. Avšak tvrdý uhlík není možné grafitizovat ani při teplotách nad 3000 °C. Na základě surového materiálu se rozhoduje o tom, jestli vznikne měkký nebo tvrdý uhlík. Měkký uhlík může být připraven pyrolýzou např. z ropy, uhlí, zatímco tvrdý uhlík se připravuje např. z rostlinných vláken či různých pryskyřic. Měkký uhlík je mechanicky měkký. Příklady měkkého uhlíku mohou být petrolejový koks a olej. Struktura obou materiálů je zobrazena na obrázku (Obr. 6).



Obr. 6 Vyobrazení vlevo měkkého uhlíku a vpravo tvrdého uhlíku

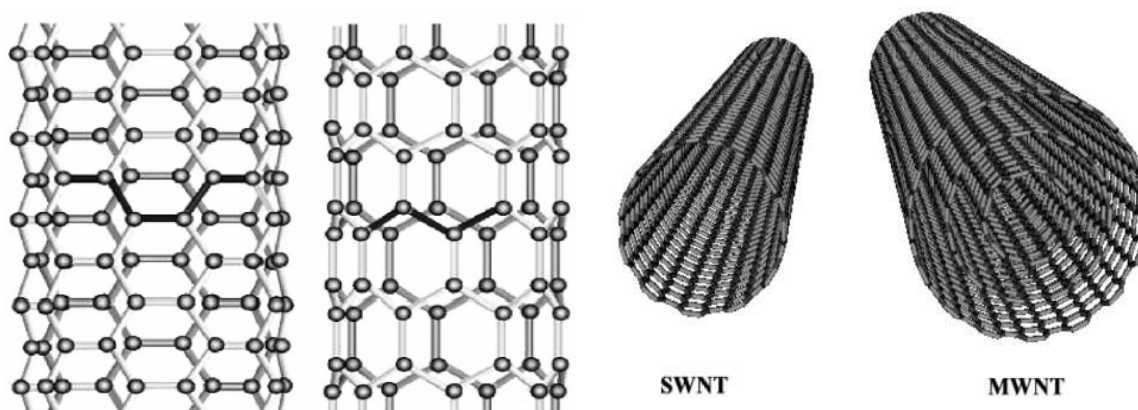
Měkký uhlík vzhledem ke své nízké reversibilní kapacitě (kolem 300 mAh/g) a vysokému napětí během vybíjení, nenabízí v podstatě žádné výrazné výhody oproti grafitu a jeho použití je proto pouze sporadické či individuální. Nově vyvinuté materiály sice vykazují

vysokou reversibilní kapacitu (600 mAh/g), ale bohužel i vysokou ireversibilní kapacitu (800 mAh/g). Podobné elektrochemické vlastnosti má i tvrdý uhlík, avšak je velice kompatibilní s atraktivním, mrazu vzdorným (bod tání  $-55^{\circ}\text{C}$ ) a levným elektrolytem na bázi PC.

### 2.2.2 Uhlíkové nanotrubičky

Jedná se o nejmodernější uhlíkové materiály, u kterých jsou v praxi téměř dosahovány teoretické hodnoty. Mají schopnost zachycovat velké objemy plynu, iontu, vyztužovat polymerní vlákna a sloužit jako základní materiál v nanotechnologiích. Nejnověji jsou připravovány materiály, které mají ve své stavbě i jiné atomy např. bór a dusík. Objemová výroba vychází z katalytického rozkladu plynu, který obsahuje vhodně vázaný uhlík na vhodných podložkách (katalyzátory obsahují Ni, Fe apod.). Nanotrubičky mají téměř po celé své délce stejnou tloušťku.

Uhlíkové nanotrubičky se dělí podle několika hledisek, buď-to na základě konfigurace: křeslo a cikcak a potom podle počtu stěn na jedностěnné a víceštěnné.

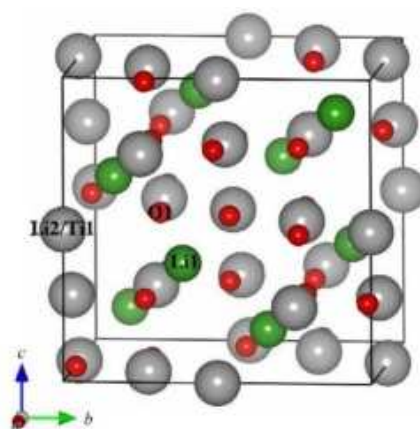


Obr. 7 Vlevo zobrazení na základě konfigurace a vpravo na základě počtu stěn

Klasická nanotrubička má obvykle průměr 1-10 nm a délku několik mikrometrů, může to být výhoda i nevýhoda mají totiž velmi velký povrch a to 100-2000  $\text{m}^2/\text{g}$  a ten vede k velké ireversibilní kapacitě způsobené vytvořením polymerní vrstvy na povrchu.

### 2.2.3 Lithium titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )

Baterie využívající tento materiál pro zápornou elektrodu jsou známy již z osmdesátých let minulého století. Tento materiál nahradí grafit na záporné elektrodě a články založené na tomto materiálu mají nominální napětí 2,4V. Baterie obsahující tento materiál na anodě je možné velmi rychle nabít a vybíjecí proud může mít hodnotu až 10C. Co se týče počtu cyklů, je udáváno, že mají větší počet než běžné Li-ion baterie dále vyniká svou bezpečností a kapacitou při nízkých teplotách, která má hodnotu 80% při  $-30^\circ\text{C}$ , při nízké specifické energii 65Wh/kg.[5]



Obr. 8 Struktura materiálu  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

## 2.3 Elektrolyty

V li-ion bateriích se používají čtyři druhy elektrolytů:

- Kapalně elektrolyty (roztoky lithné soli v organických rozpouštědlech)
- Gelové elektrolyty (iontově vodivý materiál, rozpouštědlo rozpuštěné nebo smíšené s molekulovou hmotností polymeru, patří sem obvykle fólie PVDF-HFP,  $\text{LiPF}_6$  nebo  $\text{LiBF}_4$ )
- Keramické elektrolyty (anorganické pevné látky s iontovou vodivostí)

Jedna z hlavních výhod polymerních elektrolytů jsou jejich zlepšené bezpečnostní vlastnosti v závislosti na nízké energetické závislosti a vysoké viskozitě a také proto že neobsahují žádné hořlavé nebo těkavé látky. Vlivem vstřebávání kapaliny do polymeru zde

vzniká menší riziko úniku z akumulátoru. V povědomí se spíše uchytily po názvem gel-polymerové nebo polymerové elektrolyty. [1]

V dnešní době se u většiny Li-ion baterií používají elektrolyty v podobě soli  $\text{LiPF}_6$  z toho důvodu, že nabízí vysokou iontovou vodivost a to až  $10 \text{ mS/cm}$  a vysoký pohyb iontů a přijatelné bezpečnostní vlastnosti. Dále se používají i jiné soli o některé se zajímá průmysl zejména o  $\text{LiBF}_4$ . Soli jsou však velmi nákladné tudíž se musí jak zpracovávat tak skladovat v suchém prostředí. Také existují organické soli, které jsou oproti solím normálním mnohem více stabilní vůči vodě, což usnadňuje jejich manipulaci.

Elektrolyty se v dnešní době používají s karbonátovým rozpouštědlem. Jsou také kompatibilní s elektrodovými materiály přes široké spektrum dalších prvků. Ze začátku se průmysl zaměřoval hlavně na propylen karbonát (PC), ale rozvojem se dále staví na dalších materiálech jako ethylenkarbonát(ES), dimethylkarbonát (DMC), ethyl-methyl-karbonát (EMC) a diethylkarbonát (DEC). Při použití s PC docházelo k degradaci u uhlíkových elektroda u interkalátu docházelo k drolení. [1]

## **2.4 Separátory**

Separátory samy o sobě se žádné chemické reakce v Li-ion bateriích neúčastní, ale je její nedílnou součástí, a to proto, že jeho hlavním úkolem je elektricky oddělovat kladnou elektrodu od záporné. Ve většině článků se používá kapalný elektrolyt a z toho důvodu je důležité, aby separátor měl vynikající mechanické vlastnosti, chemickou stabilitu a v neposlední řadě i přijatelnou cenu.

Jelikož jsou na separátory kladeny vysoké nároky, měly by tyto materiály splňovat tyto vlastnosti:

- Vysoká pevnost
- Odolná vůči proražení elektrodovými materiály
- Velmi tenký materiál  $10\text{-}30 \mu\text{m}$
- Efektivní velikost pórů menší než  $1 \mu\text{m}$
- Snadno smáčivý povrch elektrolytem
- Kompatibilní a stabilní v kontaktu s elektrolytem a materiály elektrod

Materiály, které jsou nyní používané, jsou vyrobeny z polyetylénu a polypropylenu. K dispozici jsou nyní povrchově potažené materiály, které nabízejí dobré smáčivé vlastnosti elektrolytem. Tyto materiály jsou vyráběny buďto suchou nebo mokrou metodou. Jako základní vlastnosti byly určeny pórovitost a propustnost. Dostupné materiály nabízejí šířku póru od 0,03  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  a 30 až 50% pórovitosti.



### 3 Měřicí metody

Pro práci bude možné použít následující měřicí metody, a to cyklická voltametrie, impedanční spektroskopie a nabíjecí a vybíjecí charakteristiky charakteristiky.

#### 3.1 Cyklická voltametrie - CV

Cyklická voltametrie je metoda při níž proud prochází elektrodami. Při voltametrické analýze se sleduje závislost elektrického proudu tekoucího mezi elektrodami na potenciálu pracovní elektrody, který se mění časem. Potenciál pracovní elektrody se řídí z externího zdroje. Je-li v roztoku látka, která při určitém potenciálu oxiduje nebo redukuje, dojde k depolarizaci elektrody a teče jí proud. Velikost odpovídajícího anodického nebo katodického proudu je mírou koncentrace tohoto depolarizátoru – analitu.

Existují dvě metody zapojení obvodu pro cyklickou voltametrii. Jedná se o dvoubodové a třibodové zapojení. Ve dvoubodovém zapojení je napětí ze zdroje vkládané na pracovní a referenční elektrodu a je měřeno voltmetrem, a proud tekoucí vzniklým článkem mezi referenční a pracovní elektrodou je měřen ampérmetrem. Z důvodu, že referenční elektroda je nepolarizovaná a její potenciál je konstantní, mění se změnou vloženého napětí pouze potenciál pracovní elektrody.

V běžné praxi se většinou používá třibodové zapojení, které je doplněno o pomocnou elektrodu. Proud teče pouze mezi pomocnou a pracovní elektrodou a skutečný potenciál pracovní elektrody se měří mezi pracovní a referenční elektrodou, za stavu kdy neprotéká žádný proud.

Zdrojem napětí v tříelektrodovém zapojení je potenciostat, který udržuje hodnotu potenciálu pracovní elektrody tak, že porovnává požadovaný potenciál s aktuálním změřeným potenciálem a případný rozdíl dorovná změnou napětí na pomocné elektrodě.

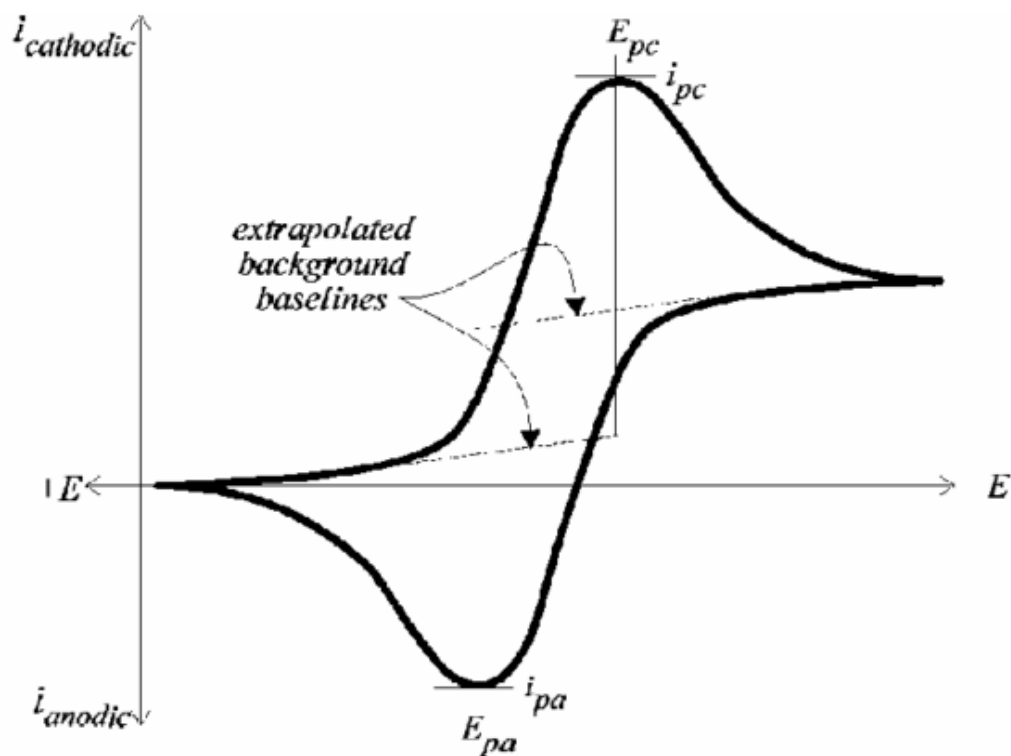
Všechny elektrody třibodového zapojení mají jiné vlastnosti a jsou z různých materiálů (Pt, Au nebo rtuť). Každá elektroda může mít svůj specifický tvar, ale většinou se dodržují

vžité rozměry a to takové, že pomocné elektrody mají podstatně větší plochu, než pracovní a z toho důvodu jsou prakticky nepolarizovatelné. Referenční elektrody jsou většinou elektrodami II druhu.

Výsledkem cyklické voltametrie je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí tzv. voltamogram.

Pracovní elektrody

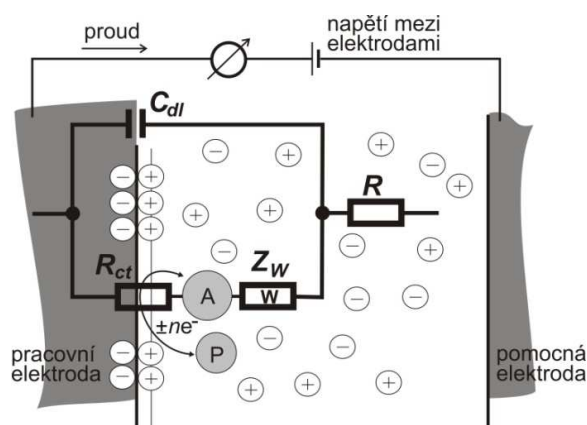
- Pracovní (working – např. skleněný uhlík, uhlíková pasta, uhlíkové vlákno, Pt, Au, Hg apod.)
- Referenční (reference – kalomelová, argentochloridová elektroda nebo kupříkladu lithium)
- Pomocné (auxiliary – zpravidla Platina)



Obr. 9 Katodicko anodická křivka voltamogramu

### 3.2 Impedační spektroskopie

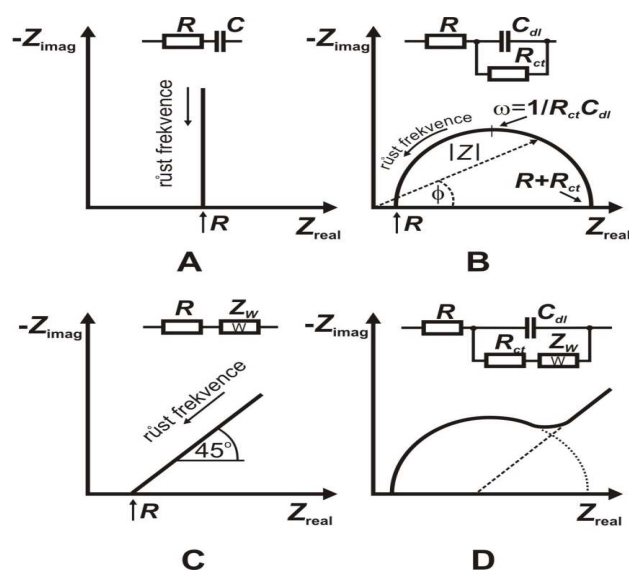
Elektrochemické cely lze popsat náhradními obvody, v nichž vystupují rezistory (představující ohmické odpory) a kondenzátory (představující kapacity). Při průchodu proudu sinusového průběhu celou, chová se cela jako impedance obsahující reálnou a imaginární složku. Studium závislosti imaginární a reálné složky impedance na frekvenci střídavého proudu umožňuje odhalit a charakterizovat jednotlivé složky náhradního obvodu elektrochemické cely. Na obrázku je znázorněn Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely.



Obr. 10 Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely ( $R$  – odpor elektrolytu,  $C_{dl}$  – kapacita dvojvrstvy,  $R_{ct}$  – reakční odpor (charge-transfer resistance),  $Z_w$  – Warburgova impedance).

Jednotlivé impedance obvodu se projevují při různých frekvencích a z toho důvodu se frekvence mění od mHz po kHz. Co se týče celkové impedance ta se skládá ze dvou složek a to složky imaginární  $Z_{IMG}$ , která je frekvenčně závislá a složky reálné  $Z_{REAL}$ , která je frekvenčně nezávislá. Graf tohoto měření se nazývá Nyquistův graf který je vyobrazený na obrázku (Obr. 11).

Jedná-li se o paralelní zapojení kapacity a odporu tak se impedance vyobrazí v grafu jako polokružnice. Naopak při sériovém propojení je výsledný graf rovnoběžný s imaginární osou. Při vysokých frekvencích se impedance kondenzátoru neprojevívá a výsledná impedance je dána pouze odporem  $R$ .



Obr. 11 Nynquistův graf (závislost imaginární složky impedance na reálné složce pro různé frekvence) pro různé náhradní obvody.

### 3.2.1 Elektrická dvojvrstva

Útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev, který se vytváří při styku nabitého povrchu tuhé látky s roztokem elektrolytu. Nabitý povrch tuhé látky tvoří tzv. vnitřní vrstvu, k níž jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány ionty v převážné míře opačného znaménka (proti ionty), jejichž náboj na povrchu neutralizuje náboj iontů – tzv. vnější vrstva. Pro popis uspořádání byly vytvořeny různé modely elektrické dvojvrstvy (Helmholtzův, Gouyův-Chapmanův, Sternův model). Vnitřní vrstva elektrické dvojvrstvy je nabitý povrch tuhé látky, který se vyznačuje buď součástí tuhé fáze, nebo jej tvoří na povrchu adsorbovaná vrstva o tloušťce jednoho iontu (lze jej považovat za plochu, která nese elektrický náboj  $Q_0$ ).

### 3.3 XRD - Rentgenová difrakční spektroskopie

Rentgenová difrakční spektroskopie je na principu difrakce rentgenového záření. Tato metoda slouží k prozkoumávání krystalických látek a jejich mřížky. Touto metodou je možné určit velikost krystalů jednotlivých vzorků. Tato technika přináší mnohonásobně více informací o zkoumaném materiálu ve všech oblastech jak elektronová mikroskopie, která se zaměřuje jen na malé oblasti.

## 4 Experimentální část

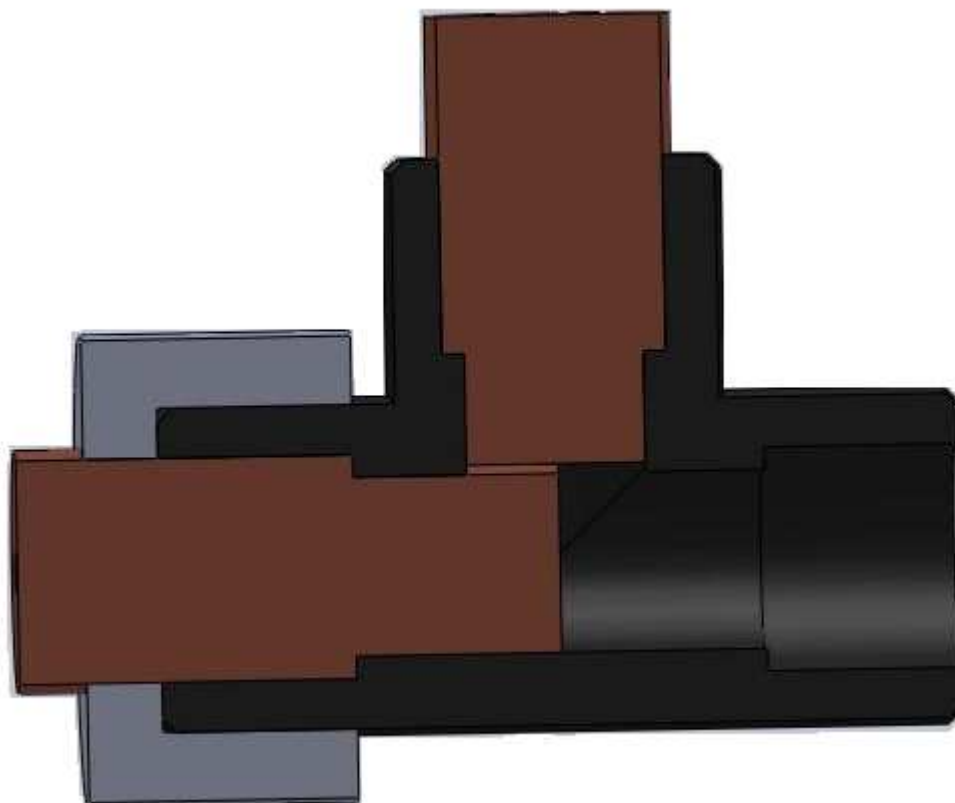
Jedním z úkolů této diplomové práce je namodelovat a zhotovit tříbodovou elektrochemickou celu pro měření elektrodových materiálů. V dalších částech je za úkol zhotovit a proměřit změnu vlastností elektrodového materiálu  $\text{LiFePO}_4$  s různými příměsemi uhlíku. Tyto materiály budou proměřeny měřicí metodou nabíjení a vybíjení a cyklickou voltametrií proto abychom zjistily, jak se změní chování zkoumaného materiálu v závislosti na druhu použitého uhlíku a změně jejich povrchového napětí po přidání smáčedla.

### 4.1 Tříbodová elektrochemická cela

Pro tříbodovou elektrochemickou celu jsme zvolili, tvar T, kde tělo samotné bude tělo elektrochemické cely. Tělo cely by mělo být ze stálého nekorozivního materiálu, který nebude vytvářet reakce s používanými materiály v cele i při elektrochemické výměně. Z tohoto důvodu jsme zvolili pro prvotní vyhotovení již existující spojovací díl od firmy Swagelok, tento spojovací díl jsme vybrali nejen pro to, že má vhodný tvar, ale i způsob připevňování do obvodu. V našem případě v místech vyústujících otvorů budou vystupovat konce elektrod s možností připojení na měřicí systém.

Pro jednodušší představu o tom, jak celá cela bude vypadat, je vhodné si ji namodelovat v některém z programů umožňujících 3D modelaci. Tento model bude sloužit jak pro lepší pochopení jejího složení, tak pro možnost vytvoření její dokumentace pro její případnou konstrukci.

Na obrázku je dobře patrné, jak cela vypadá a jaké je její vnitřní uspořádání:



Obr. 12 Řez tří elektrodovou celou

#### **4.1.1 Zhotovení a následné úpravy**

Jak je patrné z obrázku, bylo potřeba nechat zhotovit elektrodu s potřebným vnějším průměrem tak, aby i s vnitřní izolací se daly jednoduše zasunout do těla cely. Materiály na elektrody byly použity čistá elektrovedná měď a čistý hliník. Tyto materiály byly použity proto, aby při měření nedocházelo k ovlivňování vlivem jednotlivých příměsí v každém materiálu.

U referenční hliníkové elektrody byl v místě kontaktu se separátorem vyvrtán otvor pro vložení lithia. Díky této vnitřní konstrukci by bylo nejspíše možné v této cele měřit i charakteristiky cyklické voltametrie.

Dále je třeba se zaměřit na možnosti a způsoby izolace elektrod od těla cely, kde je nutné zvolit vhodné elektrické odizolování elektrod materiálem který je odolný vůči elektrolytu,

nebo odizolovat tělo cely a elektrody tak, že zhotovíme celé tělo z nevodivého materiálu a tím zjednodušíme celou konstrukci.

Pro správně utěsnění vnitřní části cely se starají teflonové ferule, které díky svému tvaru a mírnému zkosení vstupu cely lze tímto způsobem dosáhnout řádného odizolování a zabránění vnikání vzduchu, a to proto, aby nám lithium v cele neoxidovalo a nevznítlo se.

Při pokusném měření jsem zjistil, že se bude muset více zaměřit na těsnost cely, aby nedocházelo k již výše zmíněnému hoření lithia za přístupu kyslíku. Na následující obrázku (Obr. 13) je patrné, že separátor byl propálen lithiem.



Obr. 13 Vliv oxidujícího lithia na separátor

Díky tomuto nezdařilému měřicímu pokusu, který skončil zkratem elektrolytu na tělo cely, byly zjištěny nedostatky, na které se bude třeba zaměřit.

#### 4.2 Příprava jednotlivých materiálů

V první řadě je nutné upozornit na to, že všechny připravované materiály byly zpracovány stejným technologickým postupem uvedeným níže.

V následující tabulce je vyobrazeno zjištění potřebného množství jednotlivých složek pro vytvoření 2,5g  $\text{LiFePO}_4$  a přepočítání z molárních hmotností jednotlivých materiálů.

Tab. 2 přehled hmotnosti jednotlivých složek na molární hmotnosti

Chemická značka/molární hmotnost	$\text{LiFePO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{LiNO}_3$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$
	g/mol	g/mol	g/mol	g/mol	g/mol
2,5g	157,757	132,06	68,946	179,89	75,07
	0,016	2,093	1,093	2,851	2,379

#### 4.2.1 Proces výroby

- Odvážení potřebného množství jednotlivých složek viz. (Tab. 3)

Tab. 3 Tabulka použitých materiálů

Název vzorku	Výsledný materiál	Jednotlivé složky jejich chemické značky a hmotnost jednotlivých látek					
LiFeA	LiFePO <sub>4</sub> +SuperC	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	(LiNO <sub>3</sub> )	(Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*2H <sub>2</sub> O)	(H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P)	Super C	
LiFeB	LiFePO <sub>4</sub> +SuperC	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	(LiNO <sub>3</sub> )	(Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*2H <sub>2</sub> O)	(H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P)	Super C	Triton X
LiFeC	LiFePO <sub>4</sub> +Vulcan	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	(LiNO <sub>3</sub> )	(Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*2H <sub>2</sub> O)	(H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P)	Vulcan	
LiFeD	LiFePO <sub>4</sub> +Vulcan	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	(LiNO <sub>3</sub> )	(Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*2H <sub>2</sub> O)	(H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P)	Vulcan	Triton X
LiFeE	LiFePO <sub>4</sub> +EG	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	(LiNO <sub>3</sub> )	(Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*2H <sub>2</sub> O)	(H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P)	EG	
LiFeF	LiFePO <sub>4</sub> +EG	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	(LiNO <sub>3</sub> )	(Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*2H <sub>2</sub> O)	(H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P)	EG	Triton X
<b>Hmotnost jednotlivých složek v g:</b>		2,38	1,0923	2,85	2,093	0,05	2x0,1ml

- Rozpuštění krystalického glicinu ve vodě a přidání zvoleného typu uhlíku
- Zvolené množství uhlíku je 5% hmotnosti výsledného materiálu
- Přidání smáčedla Triton X jak do části glicinu s uhlíkem tak do ostatních složek v obou případech 0,1ml, na obrázku (Obr. 14) je viditelné jak Triton X změnil povrchové napětí kapaliny



Obr. 14 Nalevo použit Triton X a napravo bez

- Rozmíchání zbylých složek ve vodě zejména rozpuštění krystalků LiNO<sub>3</sub>
- Spojení obou roztoků a přivedení směsi k varu a vyvaření nadbytečné vody



- Vzniklou hmotu jsem v korundových vaničkách žíhal v trubicové peci vyobrazené na obrázku (Obr. 15) s ochrannou atmosférou proudícího dusíku
  - 6 hodin při 300°C
  - 8 hodin při 800°C



Obr. 15 Trubicová pec

### Po vyžhání a umletí v kulovém mlýně

- Vyhotovení materiálu pro kladnou elektrodu o hmotnosti 0,25g v poměru:
  - 80%  $\text{LiFePO}_4$  (0,2g)
  - 10% Super C (0,025g)
  - 10% PVDF (0,025g)
- Přidání NMP a dostatečně promíchat než se spojí všechny složky
- Nanesení na hliníkovou elektrodu a nechat zaschnout
- Po zaschnutí vylisováno v ručním lisu
- Následná montáž poločlánku probíhala v rukavicovém boxu MBRAUN Labmaster SP s argonovou atmosférou, který je vyobrazen na obrázku (Obr. 16)



Obr. 16 Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP

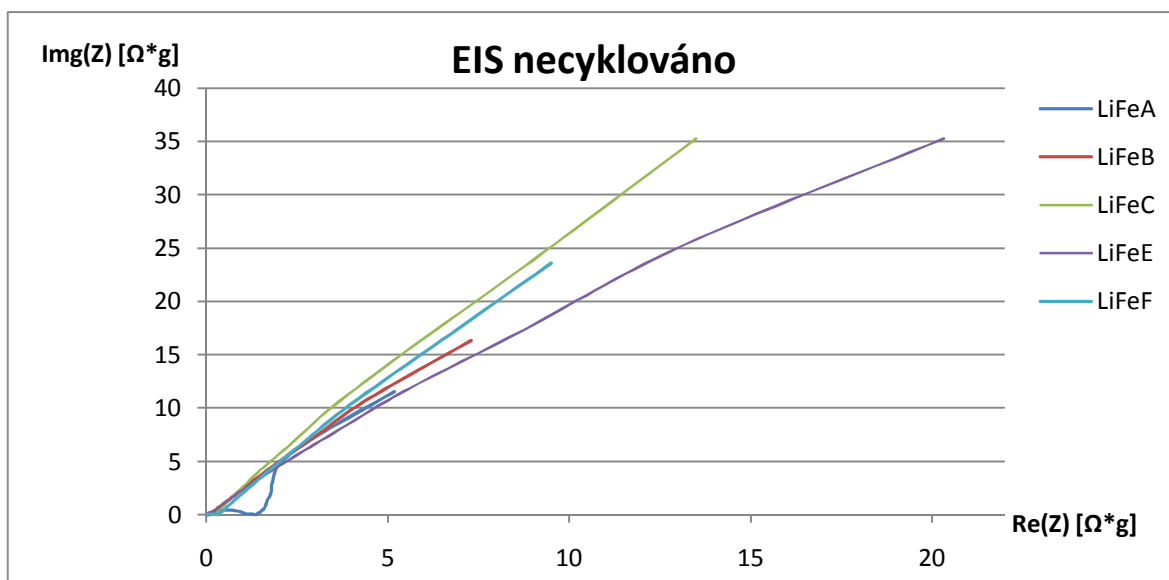
- Po zdárném zhotovení jsme poločlánek připojily k systému Biologic VSP a pomocí počítače se softwarovou nádstavbou EC-Lab v10.02
- Celé měření probíhalo v rozsahu napětí 2,5 - 4,3V

Tab. 4 Tabulka procentuálního poměru jednotlivých složek zjištěného pomocí metody XRD

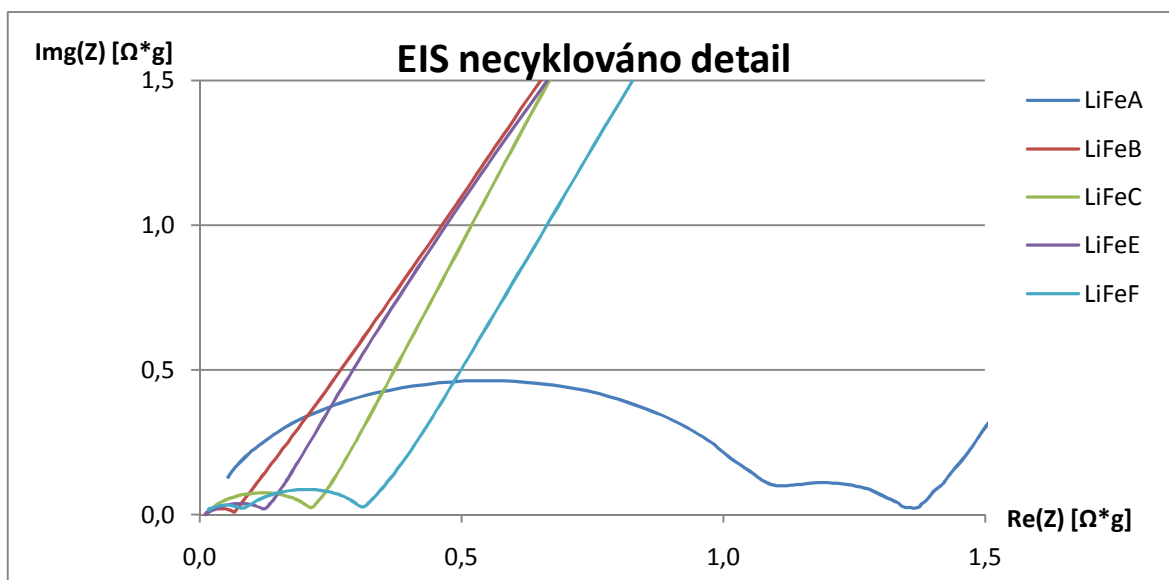
Materiál	Fe <sub>2</sub> P	FeP	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )	LiFe(PO <sub>4</sub> )
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
LiFeA	9,50				90,50
LiFeB	18,40	7,40	2,70	20,30	51,20
LiFeC	5,20	1,90	1,40	10,10	81,30
LiFeD	12,00	6,50	3,40	20,90	57,20
LiFeE	4,50	11,40			84,00
LiFeF	14,50	8,90		23,00	54,00

### 4.3 Vyhodnocení nabíjecích a vybíjecích charakteristik

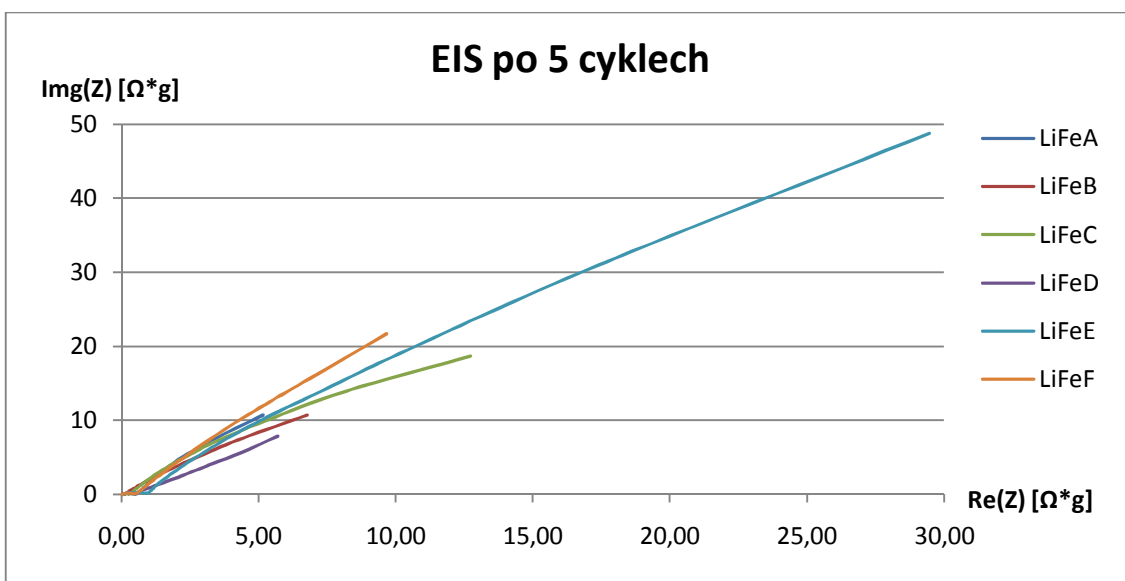
#### 4.3.1 Průběhy impedanční spektroskopie



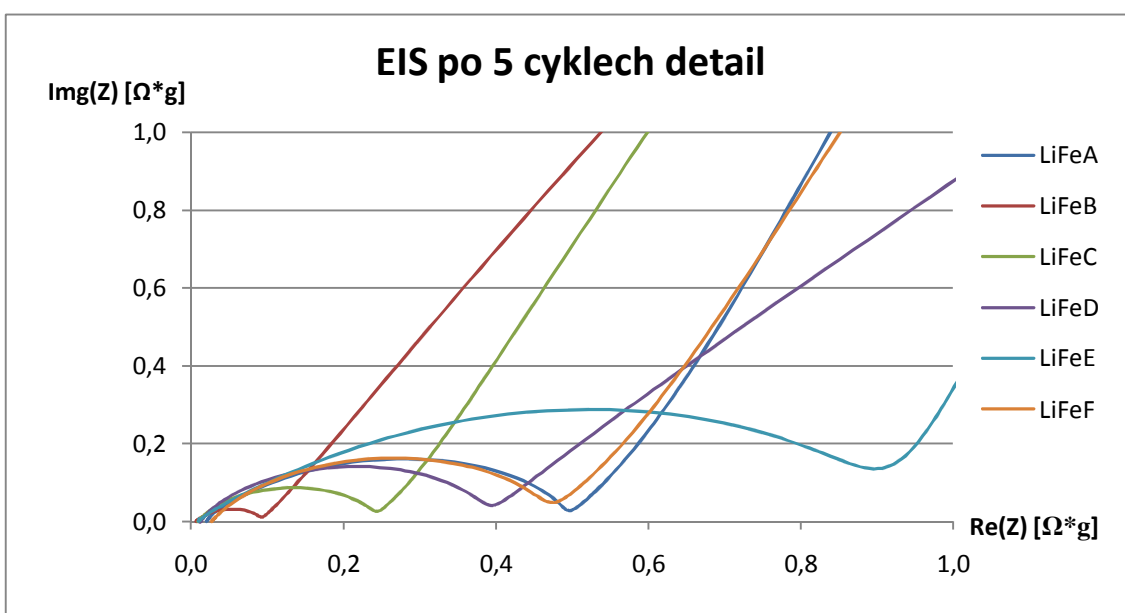
Obr. 17 Průběhy EIS všech materiálů nocyklováno



Obr. 18 Průběhy EIS všech materiálů nocyklováno detail



Obr. 19 Průběhy EIS všech materiálů cyklováno



Obr. 20 Průběhy EIS všech materiálů cyklováno detail

Průběhy impedanční spektroskopie ukazují, že zkoumaný materiál má až na malé výjimky materiály prokázaly, že mají velmi malý vnitřní odpor, který je žádoucí. Hodnotu vnitřního odporu ovlivňuje množství aktivního materiálu a příměsí. Z průběhů je patrné, že vnitřní odpor se u všech vzorků zvýšil jen nepatrně. Hodnota vnitřního odporu po proběhnutých cyklech nepřesáhla hodnotu  $0,5 \Omega \cdot g$ . Kromě materiálu LiFeA kdy vnitřní odpor před cyklováním měl hodnotu vyšší jak  $1 \Omega \cdot g$ , ale po proběhnutém cyklování jeho vnitřní odpor klesnul téměř na polovinu kdežto u materiálu LiFeE se zvýšil téměř 10-ti násobně.

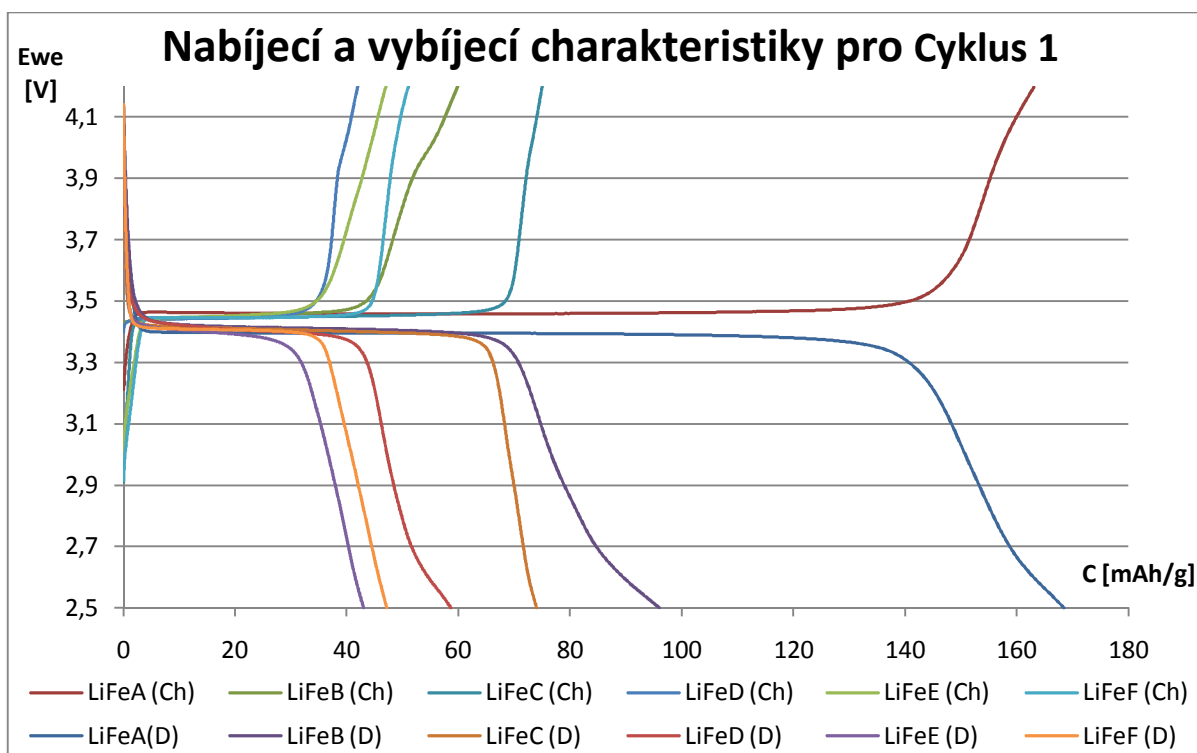
#### 4.3.2 Průběhy nabíjení / vybíjení (charge/discharge)

Tab. 5 Tabulka hodnot napětí pro nabíjecí a vybíjecí plata čtvrtého cyklu všech materiálů

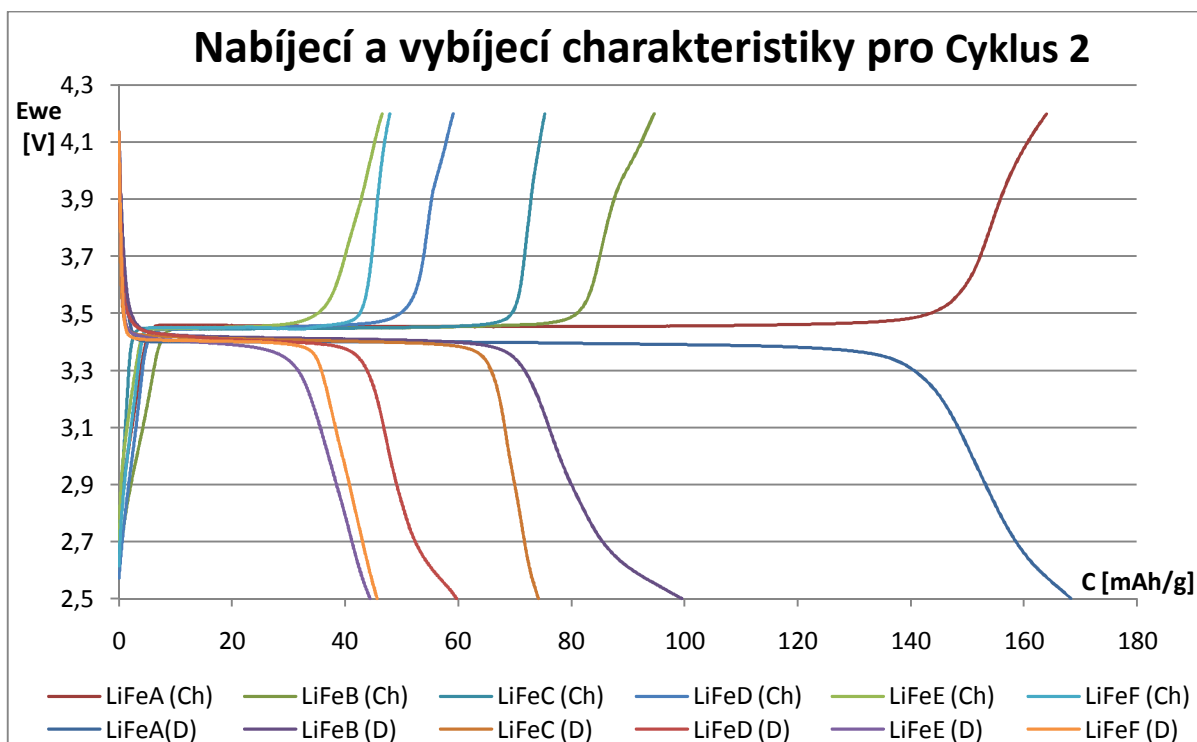
Materiál		LiFeA	LiFeB	LiFeC	LiFeD	LiFeE	LiFeF
$U_{NP}$	[V]	3,454	3,445	3,449	3,448	3,454	3,447
$U_{VP}$		3,397	3,412	3,411	3,405	3,397	3,407

Tab. 6 Tabulka kapacit ve všech cyklech pro všechny materiály

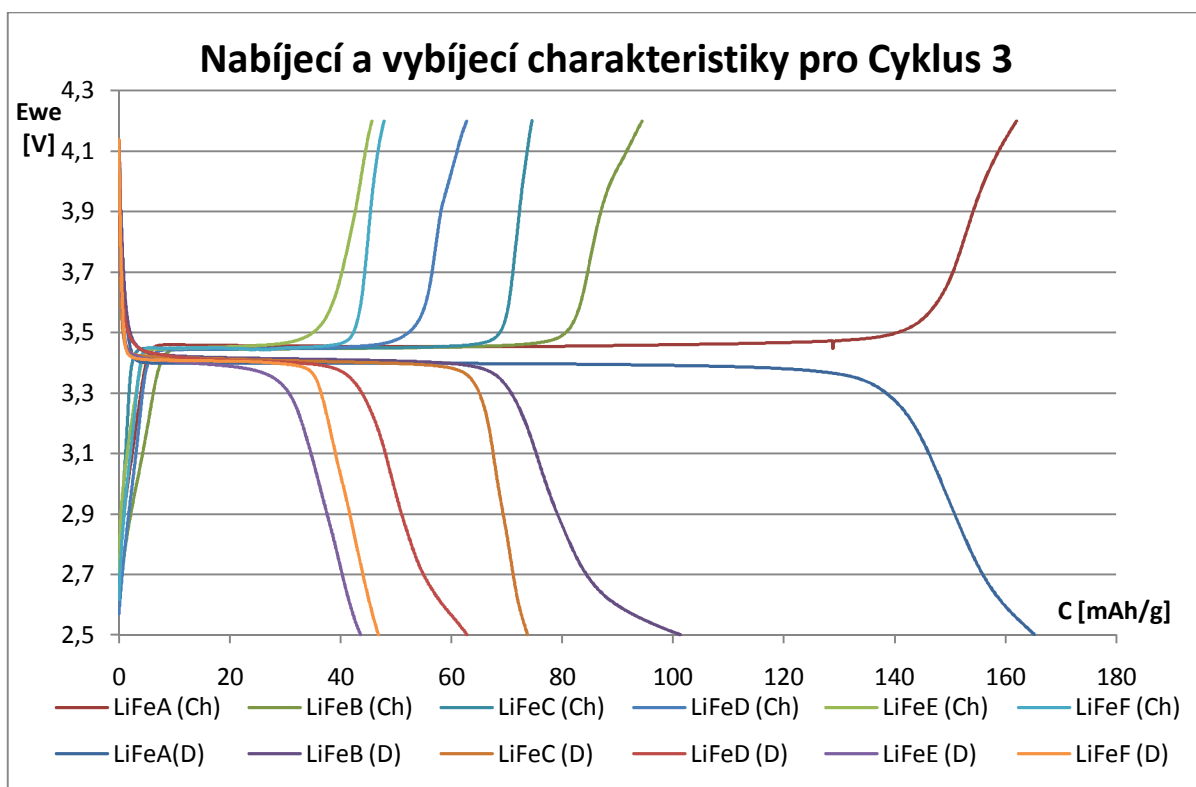
Materiál	Cyklus 1		Cyklus 2		Cyklus 3		Cyklus 4		Cyklus 5	
	$C_{nab}$	$C_{vyb}$	$C_{nab}$	$C_{vyb}$	$C_{nab}$	$C_{vyb}$	$C_{nab}$	$C_{vyb}$	$C_{nab}$	$C_{vyb}$
	[mAh/g]		[mAh/g]		[mAh/g]		[mAh/g]		[mAh/g]	
LiFeA	163,21	168,50	164,00	168,37	162,04	165,26	162,00	165,68	162,51	164,04
LiFeB	59,94	96,06	99,65	99,51	94,41	101,30	96,74	105,54		
LiFeC	75,01	73,99	75,24	74,19	74,53	73,73	72,94	73,19	72,84	72,90
LiFeD	42,00	58,64	59,13	59,63	62,81	62,75	63,30	62,79	61,49	61,79
LiFeE	47,01	43,05	46,58	44,41	45,70	43,61	45,76	43,56	46,65	42,61
LiFeF	51,08	47,14	47,95	45,64	47,84	46,81	48,94	47,27	48,69	47,10



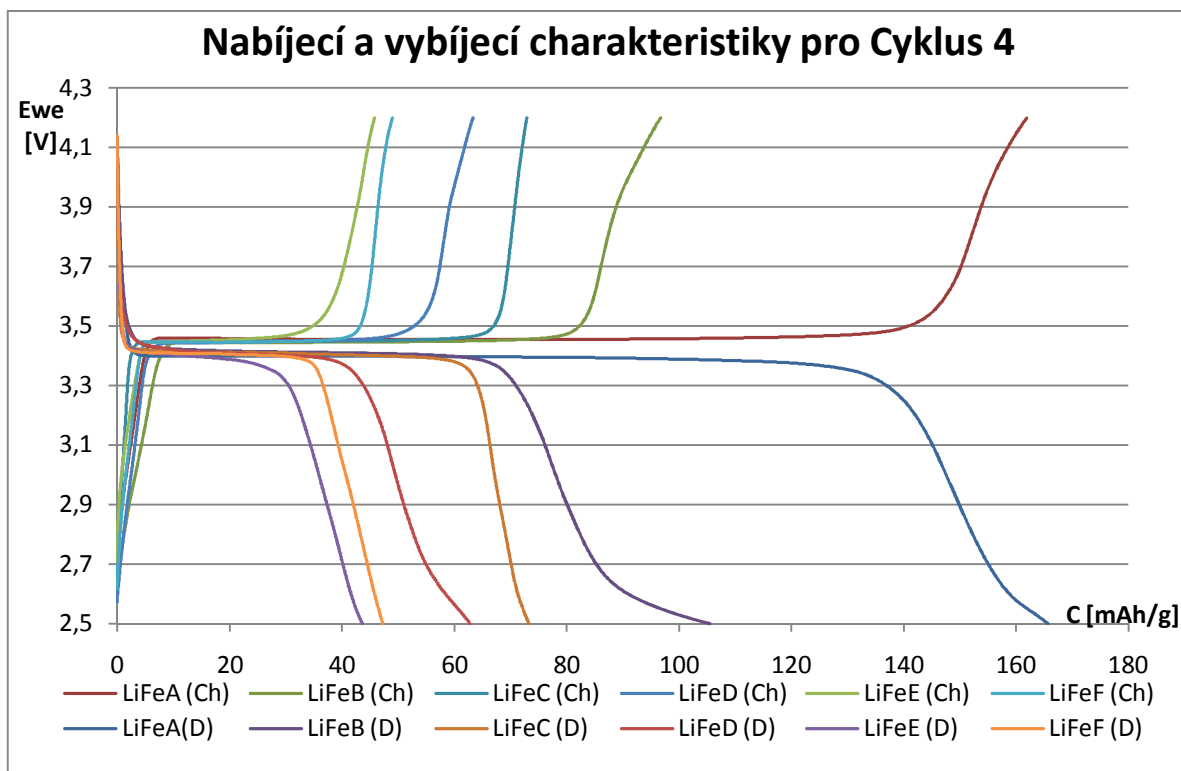
Obr. 21 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 1



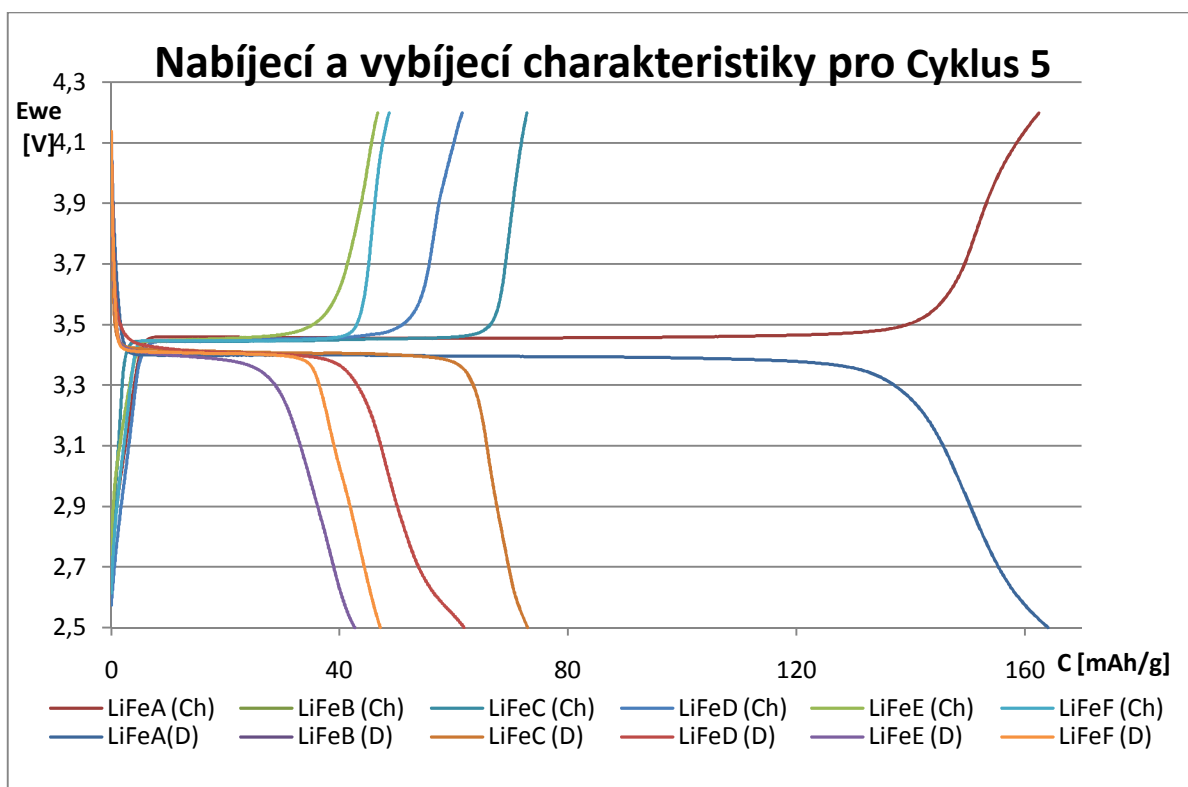
Obr. 22 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 2



Obr. 23 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 3



Obr. 24 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 4



Obr. 25 Porovnání průběhu nabíjení a vybíjení pro Cyklus 5

Při měření metodou nabíjení a vybíjení jsme zjistily hodnoty kapacit jednotlivých zkoumaných materiálů. Nejlépe vyšel materiál LiFeA, který měl výslednou kapacitu přes 160 mAh/g. Všechny ostatní materiály se pohybovaly v rozmezí kapacit 40-100 mAh/g. Z výše uvedených průběhů je patrné že jak nabíjecí tak vybíjecí část průběhů jednotlivých materiálů má svou stabilní část kde se napětí mění jen minimálně a hodnoty nabíjecích a vybíjecích plat se od sebe liší jen v setinách voltů.

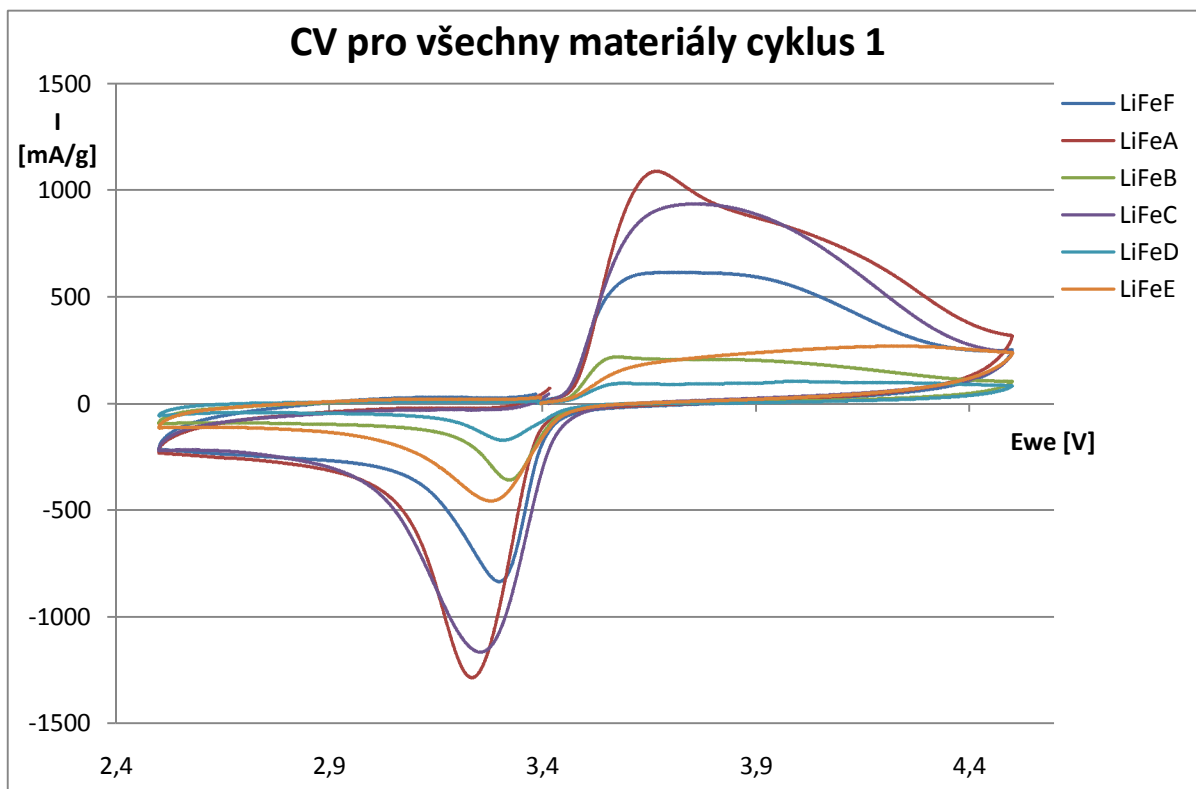
#### 4.4 Vyhodnocení průběhů cyklické voltametrie

Tab. 7 Tabulka porovnání maximálních a minimálních proudů pro 3tí cyklus všech materiálů

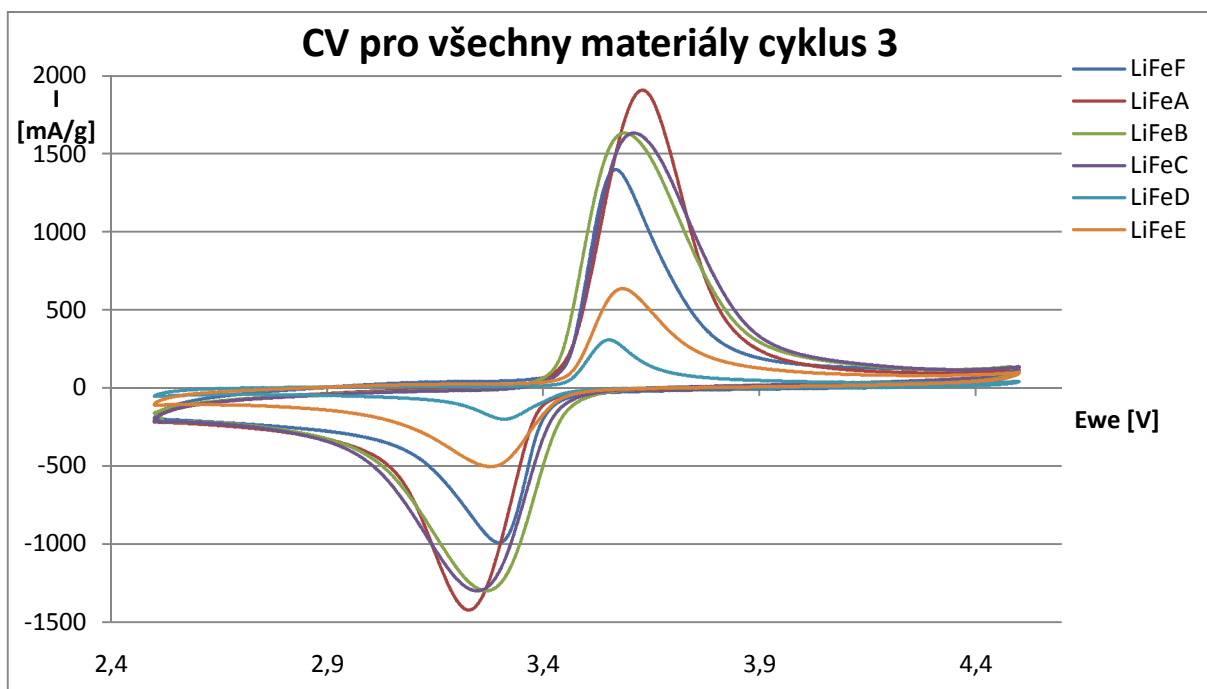
Materiál		LiFeA	LiFeB	LiFeC	LiFeD	LiFeE	LiFeF
$I_{MAX}$	[mA/g]	1907	656	1362	319	635	1568
$I_{MIN}$		-1424	-428	-1082	-210	-503	-1108



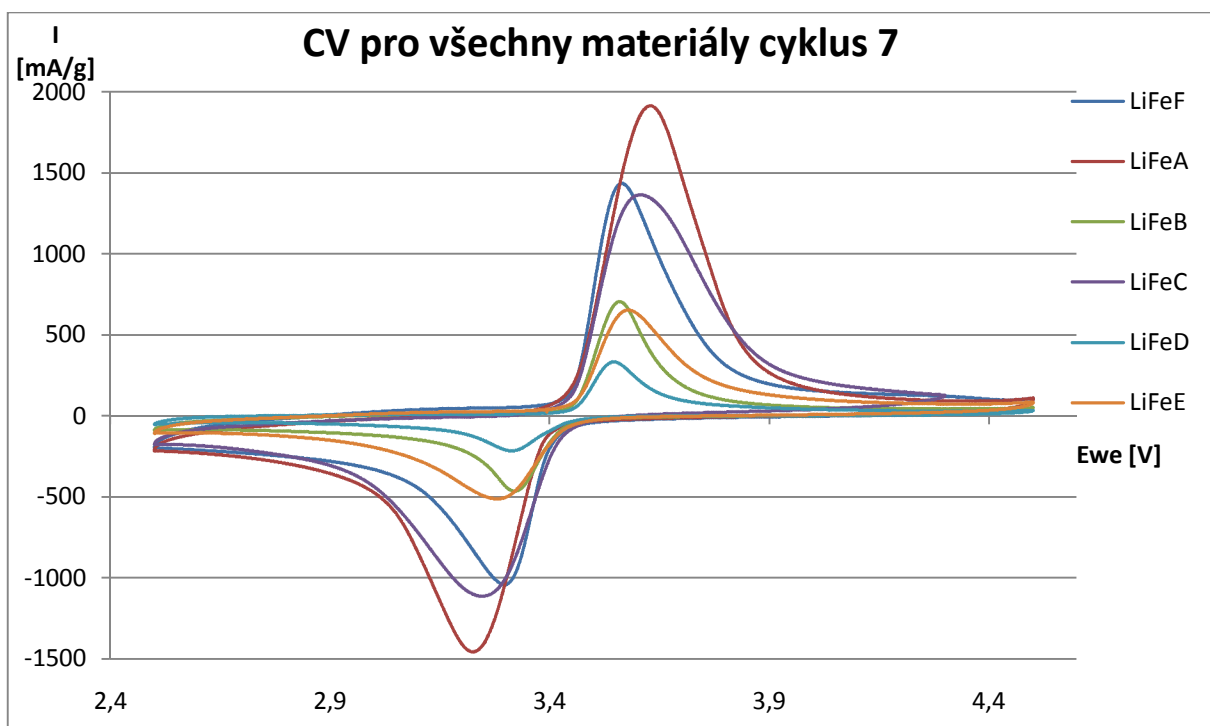
#### 4.4.1 Porovnání cyklů pro každý materiál



Obr. 26 Průběh prvního cyklu pro všechny materiály



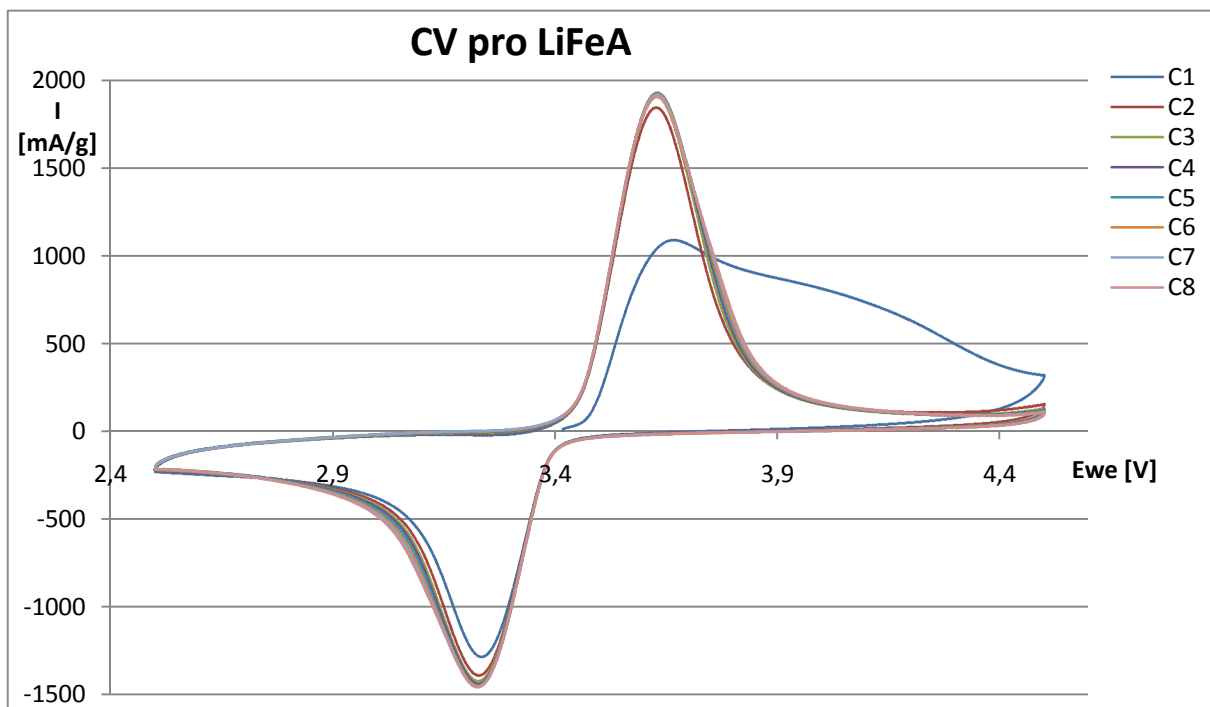
Obr. 27 Průběh třetího cyklu pro všechny materiály



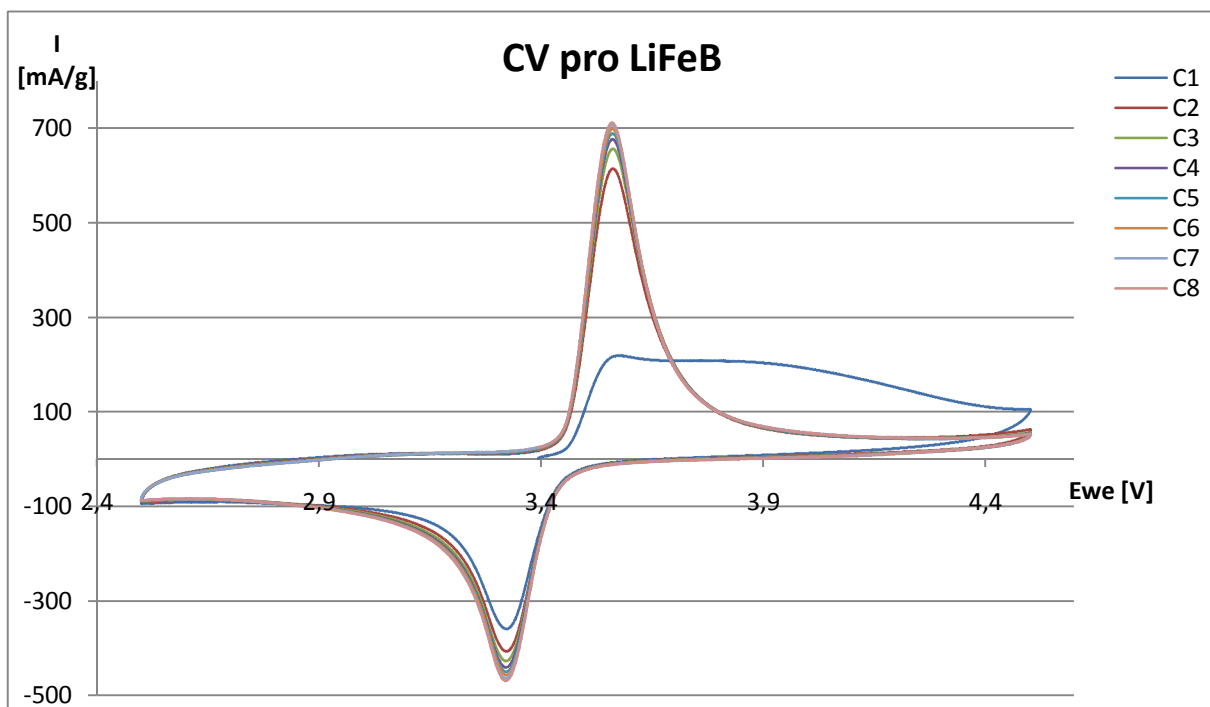
Obr. 28 Průběh sedmého cyklu pro všechny materiály

Zde je vidět porovnání vybraných jednotlivých cyklů cyklické voltametrie, kde je dobře patrné jak se od sebe jednotlivé materiály liší a jakou poskytují proudovou zatížitelnost. Porovnání jednotlivých cyklů všech materiálů nám ukáže, jak rychle se ustálí hodnota proudu, kterou může baterie poskytnout. Teoretické hodnoty všech materiálů by se měli blížit hodnotám proudu u vzorku LiFeA.

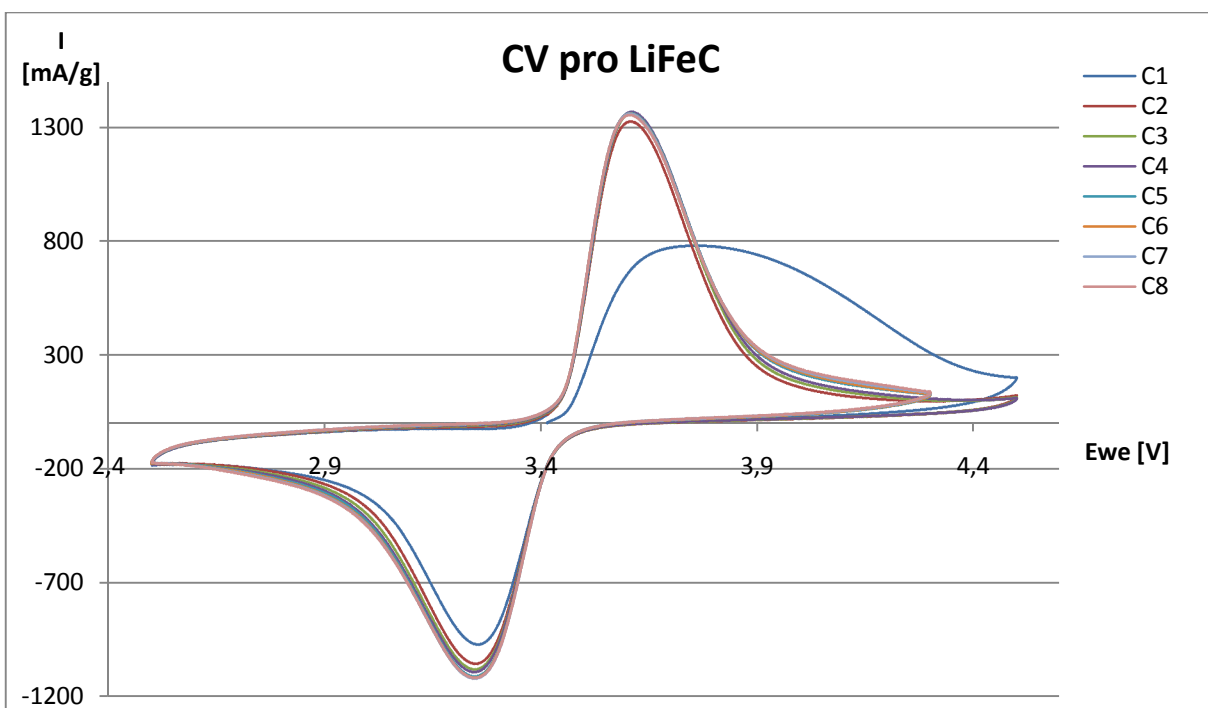
#### 4.4.2 Porovnání všech cyklů pro jednotlivé materiály



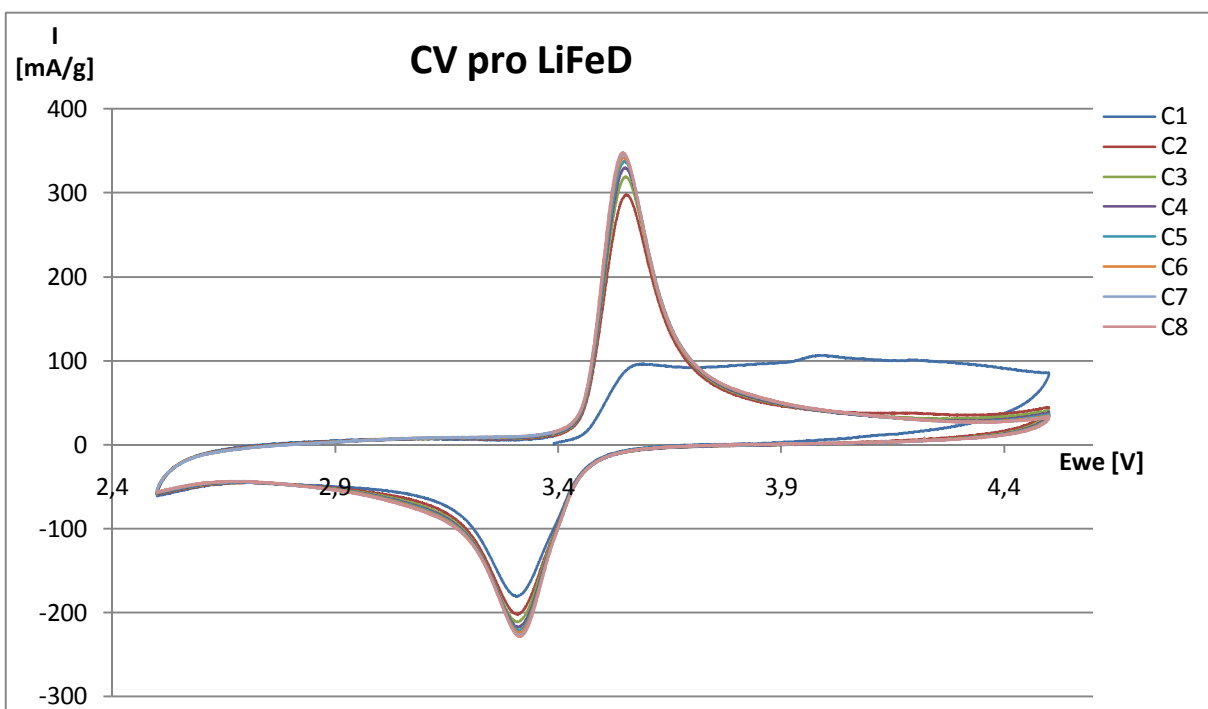
Obr. 29 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeA



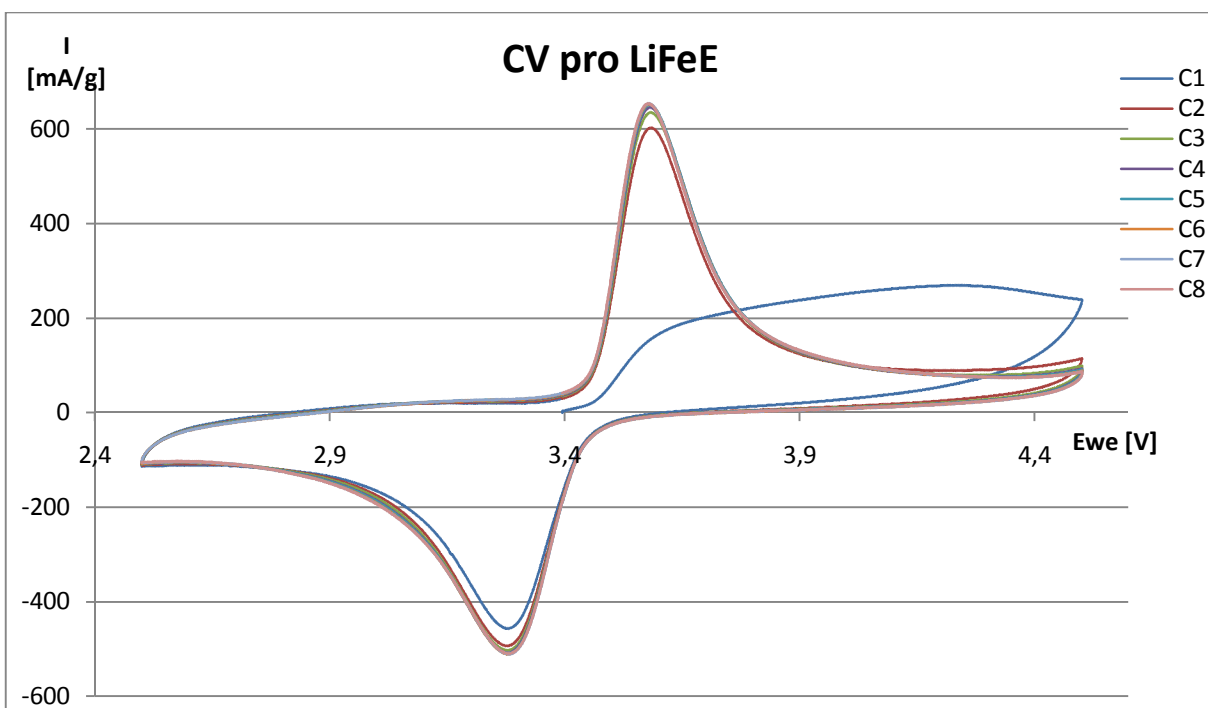
Obr. 30 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeB



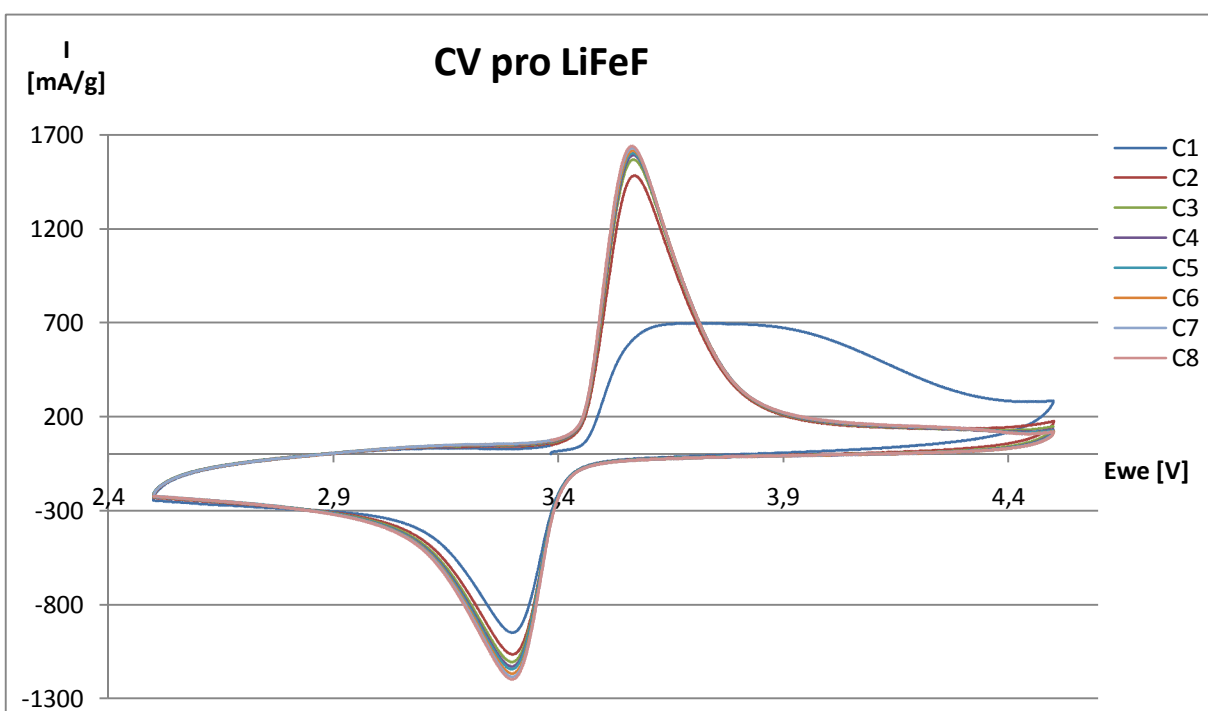
Obr. 31 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeC



Obr. 32 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeD



Obr. 33 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeE



Obr. 34 Průběh cyklické voltametrie pro materiál LiFeF

Porovnání všech cyklů pro každý materiál nám ukazuje, jak rychle se ustálí hodnota proudu v jednotlivých materiálech. Je zde dobře patrné, že už hodnoty proudu v druhém cyklu jsou jen minimálně odlišné od hodnot ustálených cyklů. Co se týče poskytovaného proudu tak nejlépe dopadly materiály LiFeA, LiFeC a LiFeF poskytují hodnotu proudu přes 1000 mA/g. Všechny materiály vykazují vysokou stálost v cyklování.

## 5 Závěr

Na začátku diplomové práce je seznámení s materiály jak pro kladnou tak pro zápornou elektrodu pro Li-ion baterie. Zejména materiály pro kladnou elektrodu jako je kobaltitan lithný a lithium železo fosfát, které se od sebe liší svými základními vlastnostmi jako je stabilita. V další části jsou popsány měřící metody, které jsou využité v této diplomové práci.

V první části experimentální části jsem se zabýval návrhem a konstrukcí třibodové elektrochemické cely pro měření elektrodových materiálů. Pro tělo cely byla vybrána spojovací část vakuové techniky od firmy Swagelok ve tvaru T. Pro zprovoznění a odzkoušení třibodové elektrochemické cely bylo zapotřebí nechat zhotovit jednotlivé elektrody z elektrovodného hliníku a mědi. Dalším úkolem bylo zajistit dostatečnou izolaci elektrod od těla cely což se povedlo jen částečně. Zde bude potřeba dále zdokonalovat možnosti izolace jednotlivých elektrod a, nebo nechat zhotovit celé tělo cely z elektricky nevodivého materiálu, který bude současně sloužit i jako izolace. Zde byla jako izolace použita běžná tenkostěnná smršťovací bužírka.

V další části jsme se zabývali zhotovením jednotlivých materiálů pro kladnou elektrodu na základě materiálu  $\text{LiFePO}_4$  s různými druhy uhlíkových příměsí. Jako příměse byly zvoleny materiály SuperP, Vulcan a Expandovaný grafit. Od každého typu uhlíku byly zhotoveny dva vzorky. V jednom vzorku bylo použito smáčedlo Triton X, které mělo za účel snížit povrchové napětí jednotlivých látek a zajistit jejich lepší promísení.

Při zhotovování vzorky C,D,E při prvotním vysoušení nakypěly. Vznikla pórovitá hmota, která díky své struktuře měla mít velmi dobré vlastnosti, ale ve výsledku se ukázalo, že výsledný materiál nebyl dostatečně chemicky zreagovaný a tudíž nemohl mít požadované vlastnosti. Tyto materiály měli obsah  $\text{LiFePO}_4$  jen něco málo přes 80% výjimkou byl materiál D u toho byla hodnota ještě nižší a to pouze 57%. Zatím co nejlepší vlastnosti měl materiál A ve kterém byl nejvyšší podíl aktivního materiálu a to 90,5%. Tento materiál vykazoval nejlepší vlastnosti nejen v čistotě, ale i v konečných měřeních kde jeho měrná kapacita měla hodnotu přesahující 160 mAh/g a to ve všech cyklech provedených v měřící metodě nabíjení a vybíjení. Za tímto vzorkem následoval vzorek B, který má stejné složení jen je s přidavkem Tritonu X zde je sice hodnota měrné kapacity nižší ale s každým proběhnutým cyklem se

hodnota měrné kapacity ve vybíjecí části průběhu zvyšovala a to až k hodnotě 105mAh/g, ale je zajímavé že tento materiál vykazoval relativně vysokou měrnou kapacitu i když podíl aktivního materiálu v tomto vzorku byl jen 51%. Zároveň všechny tyto materiály vykazovaly velmi malý vnitřní odpor kdy se, až na malé výjimky vždy pohyboval pod hodnotou 0,5  $\Omega$ \*g. Zajímavostí je to že u vzorku A měl vnitřní odpor hodnotu vyšší jak 1  $\Omega$ \*g a po proběhnuvším cyklování měl hodnotu vnitřního odporu přibližně 0,5  $\Omega$ \*g. Další zajímavostí je to že vzorek E měl na začátku velmi malý vnitřní odpor přibližně 0,1  $\Omega$ \*g, ale po proběhnuvším cyklování se jeho hodnota zvýšila téměř na desetinásobek.

Při proměření vzorků metodou cyklické voltametrie jsme zjistili, že si všechny vzorky i s příměsemi zachovaly vlastnosti aktivní složky a to svou stálost. U všech vzorků se ustálila hodnota proudu hned po prvních třech proběhnuvších cyklech. Hodnota proudu kterou byly jednotlivé vzorky schopné poskytnout se výrazně lišily. Jen vzorek A nezklamal a hodnota proudu se blížila ke 2000 mA/g. I další dva materiály dosáhly relativně slušných hodnot proudu a to vzorek C, který měl hodnotu proudu blížící se 1400mA/g a vzorek F ten se blížil k hodnotám proudu 1600mA/g.

Závěrem by stačilo říci, že pro opakovatelnost a transparentnost pokusných měření a tvorby jednotlivých vzorků by bylo vhodné tyto pokusy zopakovat ve větším počtu a pokud by to bylo možné zajistit dokonalejší technologický postup pro tvorbu vzorků.



## 6 Seznam použitých zdrojů

- [1] Kratochvíl, M. Diplomová práce, Výzkum elektrochemických a materiálových charakteristik nově vyvinutých vrstevnatých elektrodových materiálů pro lithno-iontové baterie. Brno, VUT 2008
- [2] Kavalek, O. Bakalářská práce, Elektrodové materiály na bázi lithium – titan – oxidu pro lithno- iontové akumulátory. Brno, VUT 2008
- [3] [http://cs.wikipedia.org/wiki/Lithium-%C5%BEelezofosf%C3%A1tov%C3%BD\\_akumul%C3%A1tor](http://cs.wikipedia.org/wiki/Lithium-%C5%BEelezofosf%C3%A1tov%C3%BD_akumul%C3%A1tor)
- [4] <http://m.cw.cz/technologie/sony-vyvinula-rychlou-nabijeci-li-ion-akumulatory-s-extra-dlouhou-zivotnosti-4506>
- [5] Nejedlý, L. Bakalářská práce, Studium vlivu příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů lithno-iontových baterií. Brno, VUT 2009
- [6] Batteryuniversity.com (online) [cit 2011-5-9] Dostupný z [www: http://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion)
- [7] <http://www.timcal.com/Scopi/Group/Timcal> [cit 2011-5-12] Dostupný z [www: http://www.timcal.com/Scopi/Group/Timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7EVDTT?Opendocument&lang=en](http://www.timcal.com/Scopi/Group/Timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7EVDTT?Opendocument&lang=en)
- [8] Jiráček, T. Disertační práce, Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu
- [9] <http://www.cabot-corp.com/> [cit 2011-5-12] Dostupné z [www: http://www.cabot-corp.com/Downloads/DL200808141419PM6371/](http://www.cabot-corp.com/Downloads/DL200808141419PM6371/)
- [10] <http://www.upce.cz/fcht> [cit 2011-5-11] Dostupné z [www: http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html](http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html)
- [11] KLOUDA, P.: Moderní analytické metody. Ostrava, Pavel Klouda, 2003, 132s. ISBN 80-86369-07-2