



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## VLIV LISOVACÍHO TLAKU NA ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI ELEKTROD PRO AKUMULÁTORY LI-S

EFFECT OF COMPACTION PRESSURE TO THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE ELECTRODES  
FOR LI-S ACCUMULATORS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kamil Jaššo

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2016



# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Kamil Jaššo

**ID:** 134513

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2015/16

## NÁZEV TÉMATU:

**Vliv lisovacího tlaku na elektrochemické vlastnosti elektrod pro akumulátory Li-S**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou akumulátorů, především s principy funkce lithno-iontových akumulátorů. Prostudujte dosavadní vývoj katodových materiálů pro lithno-iontové akumulátory se zaměřením na systém Li-S. Připravte vzorky elektrod a ověřte jejich elektrochemické vlastnosti v závislosti na použitém lisovacím tlaku během jejich přípravy.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2016

**Termín odevzdání:** 26.5.2016

**Vedoucí práce:** Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

**Konzultant diplomové práce:**

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

## 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**

Cieľom tejto diplomovej práce je popísať vplyv lisovacieho tlaku na vlastnosti lítium-sírových akumulátorov. V teoretickej časti práce je stručne popísaná všeobecná problematika a terminológia batérií a ich delenie. Ku každému druhu batérií je bližšie popísaných pár konkrétnych typov. Samostatná kapitola je venovaná lítiovým druhom článkov a to hlavne lítium-iónovým akumulátorom. Vzhľadom k rozmanitosti zloženia lítium-iónových akumulátorov sú v tejto podkapitole hlbšie rozobrané najpoužívanejšie aktívne materiály elektród, používané elektrolyty a separátory. Vzhľadom k odlišnému elektrochemickému princípu akumulátorov Li-S a Li-O oproti Li-ion akumulátorom, sú tieto batérie novej generácie zahrnuté v samostatnej podkapitole.

V experimentálnej časti sú popísané metódy, ktoré boli zvolené pre zmeranie elektrochemických parametrov Li-S akumulátoru. Ďalej táto kapitola obsahuje popis prípravy jednotlivých elektród a ich zloženie. Zvyšok experimentálnej časti diplomovej práce je venovaný popisu jednotlivých experimentov a dosiahnutých výsledkov.

## **Kľúčové slová**

Batéria, Akumulátor, Článok, Primárne články, Sekundárne články, Palivové články, Rezervné články, Lítium-iónové akumulátory, Li-ion, lisovací tlak, Li-S, lítium-sírové akumulátory, Li-O, lítium-kyslíkové akumulátory, Cyklická voltametria, CV, Galvanostatické cyklovanie

## **Abstract**

The purpose of this diploma thesis is to describe the impact of compaction pressure on the electrochemical parameters of lithium-sulfur batteries. Theoretical part of this thesis contains briefly described terminology and general issues of batteries and their division. Every kind of battery is provided with a closer description of a specific battery type. A separate chapter is dedicated to lithium cells, mainly lithium-ion batteries. Considering various composition of lithium-ion batteries, this chapter deeply analyzes mostly used active materials of electrodes, used electrolytes and separators. Considering that the electrochemical principle of Li-S and Li-O batteries is different to Li-ion batteries, these accumulators of new generation are included in individual subhead.

In the experimental part of this thesis are described methods used to measure electrochemical parameters of Li-S batteries. Next chapter contains description of preparing individual electrodes and their composition. Rest of the experimental part of my thesis is dedicated to the description of individual experiments and achieved results.

## **Keywords**

Battery, Accumulator, Cell, Primary cells, Secondary cells, Fuel cells, Reserve cells, Lithium-ion batteries, Li-ion, Compaction pressure, Li-S, Lithium-sulfur batteries, Li-O, Lithium-oxygen batteries, Lithium-air batteries, Cyclic voltammetry, CV, Galvanostatic cycling

### **Bibliografická citácia:**

JAŠŠO, K. *Vliv lisovacího tlaku na elektrochemické vlastnosti elektrod pro akumulátory Li-S*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 70 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda, Ph.D..

## Prehlásenie

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému „*Vliv lisovacího tlaku na elektrochemické vlastnosti elektrod pro akumulátory Li-S*“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zázname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto diplomovej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, hlavne som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa: **26. mája 2016**

.....  
podpis autora

## **Pod'akovanie**

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce Ing. Tomášovi Kazdovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej diplomovej práce. Ďalej by som sa chcel poďakovať Ing. Pavlovi Čudkovi, Ph.D., za pomoc s analýzou pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom a za cenné rady pri spracovaní nameraných hodnôt.

V Brne dňa: **26. mája 2016**

.....  
podpis autora

# Obsah

Úvod .....	9
1 Problematika batérií .....	10
1.1 Terminológia .....	10
1.2 Delenie batérií .....	12
1.2.1 Primárne články .....	13
1.2.2 Sekundárne články .....	16
1.2.3 Rezervné články (Záložné články) .....	19
1.2.4 Palivové články .....	20
2 Lítiové batérie .....	22
2.1 Lítium-iónové akumulátory (Li-ion) .....	23
2.1.1 Elektrolyty Li-ion akumulátorov .....	25
2.1.2 Separátory Li-ion akumulátorov .....	26
2.1.3 Anódové materiály Li-ion akumulátorov .....	27
2.1.4 Katódové materiály Li-ion akumulátorov .....	28
2.2 Perspektívne lítiové akumulátory .....	33
2.2.1 Lítium-kyslíkový akumulátor (Li-O <sub>2</sub> ) .....	33
2.2.2 Lítium-sirový akumulátor (Li-S) .....	34
3 Experimentálna časť .....	36
3.1 Použité metódy merania .....	36
3.1.1 Cyklická voltametria CV .....	36
3.1.2 Galvanostatické cyklovanie .....	38
3.2 Priebeh merania .....	38
3.2.1 Príprava článku .....	38
3.2.2 Postup merania .....	39
3.3 Elektróda č.1 - nelisovaná .....	40
3.4 Elektróda č.2 - lisovací tlak 2,5 tony (406 kg/cm <sup>2</sup> ) .....	45
3.5 Elektróda č.3 - lisovací tlak 5 ton (812 kg/cm <sup>2</sup> ) .....	50
3.6 Elektróda č.4 - lisovací tlak 7,5 tony (1218 kg/cm <sup>2</sup> ) .....	54
3.7 Elektróda č.5 - lisovací tlak 10 ton (1624 kg/cm <sup>2</sup> ) .....	58
3.8 Porovnanie nameraných výsledkov .....	62
4 Záver .....	64



# ÚVOD

Odjakživa sa ľudstvo snažilo využiť a uchovať energiu z blesku. V minulosti preto prebehlo mnoho pokusov uskladniť elektrickú energiu. V novoveku sa prvé pokusy odohrávali okolo roku 1660, kedy Otto von Guericke vytvoril zariadenie na tvorbu elektrických nábojov. Na jeho pokusy naviazali výskumy Luigiho Galvaniho a Alessandra Volty. Za prvú modernú batériu možno pokladať práve Voltov stĺpec skonštruovaný Voltom v roku 1800, ktorý čerpal z Galvaniho objavu „živočíšnej elektriny“. Jednotlivé články Voltovej batérie sa skladali zo zinkového pliešku, medeného pliešku a plsti. Plst' bola namočená v roztoku kyseliny sírovej  $H_2SO_4$ . Voltov stĺpec tak využíval princíp elektrochemických reakcií. Voltov stĺpec je obecné označovanie ako galvanický článok, na počesť jeho priateľa Galvaniho. Od doby Voltovho stĺpca po súčasnosť prešli batérie veľkým vývojom.

V súčasnosti, v dobe nositeľných zariadení, sú kladené veľké požiadavky práve na batérie ktoré ich poháňajú. Za posledné desaťročie sa dopyt po batériách mnohonásobne zvýšil práve vďaka nositeľným zariadeniam a elektrickým autám. Súčasným trendom vo všetkých odvetviach priemyslu je znižovanie veľkosti a hmotnosti batérií a zvyšovanie ich kapacity. Dopyt po stále výkonnejších batériách sa ale často stretáva s teoretickými a praktickými limitami danej technológie. Akumulátorový priemysel, oproti ostatným druhom priemyslu mierne zaostáva a práve batérie sa stávajú limitujúcim faktorom nositeľných zariadení a hlavne elektrických áut.

Od uvedenia na trh v roku 1991 sa Li-ion akumulátory postupne stali najpoužívanejším typom akumulátorov. S rozvojom nových technológií sú nároky kladené na Li-ion akumulátory stále vyššie a používané technológie výroby Li-ion akumulátorov sa blížia k svojim fyzikálnym limitom. Z tohto dôvodu sú predmetom výskumov nové materiály pre Li-ion akumulátory a to najmä materiály pre kladné elektródy týchto akumulátorov. Jedným z perspektívnych materiálov kladných elektród pre Li-ion akumulátory je síra vďaka svojej nízkej cene, vysokej dostupnosti a veľkej teoretickej kapacite. Takéto typy Li-ion akumulátorov sú konverzným typom akumulátorov a súhrnne sa označujú ako lítium-sírové akumulátory (Li-S).

V mnohých odborných publikáciách zameraných na lítium-sírové akumulátory je pritom veľakrát popísané zloženie elektród, elektrolytu aj separátoru a postup a účel merania, ale takmer všetky odborné publikácie absentujú hodnotu lisovacieho tlaku, ktorým bola použitá elektróda zalisovaná. Pritom veľkosť lisovacieho tlaku použitého na zalisovanie danej elektródy výrazne ovplyvňuje vlastnosti elektródy a ich ukazatele. Cieľom tejto práce je preto zhodnotiť vplyv lisovacieho tlaku na elektrochemické parametre kladnej sírovej elektródy a určiť ideálny lisovací tlak pre zvolené zloženie.

# 1 PROBLEMATIKA BATÉRIÍ

Všetky batérie fungujú na princípe elektrochemických reakcií, čo znamená že v nich dochádza k samovoľnej alebo riadenej chemickej reakcii. Batéria je teda zariadenie, ktoré mení chemickú energiu obsiahnutú v aktívnych materiáloch na energiu elektrickú pomocou elektrochemických oxidačno-redukčných (redoxných) reakcií. V prípade že je možná reverzná reakcia jedná sa o dobíjateľnú batériu. [1]

Základnou stavebnou jednotkou batérie je článok. Článok je základným elektrochemickým zdrojom dodávajúcim elektrickú energiu pomocou priamej premeny chemickej energie. Spojením jednotlivých článkov sériovo alebo paralelne vzniká batéria ako celok. Každý článok je tvorený dvoma elektródami (katódou a anódou), vodivým roztokom (elektrolytom) a separátorom. [1] [3]

- **Anóda** – je záporná elektróda odovzdávajúca záporne nabité častice a počas elektrochemickej reakcie dochádza k jej oxidácii
- **Katóda** – je kladná elektróda prijímajúca záporne nabité častice a počas elektrochemickej reakcie dochádza k jej redukcii
- **Elektrolyt** – je roztok iónov, ktorý slúži ako médium na prenos náboja medzi anódou a katódou.
- **Separátor** – je perforovaný alebo pórovitý izolant schopný zadržovať niektoré ióny vyskytujúce sa v článku a nosič elektrolytu.

Elektródy sú časťou významne vplývajúcou na výkon a životnosť článku. Obecne sa skladajú z nosnej časti, kolektoru a z aktívneho materiálu, ktorý sa participuje na redoxnej reakcii. Separátor je tvorený zvyčajne pórovitou membránou umiestnenou medzi elektródami, ktorá slúži k voľnému prechodu iónov a k zabráneniu vnútorným skratom v dôsledku priameho elektrického kontaktu oboch elektród. V prípade dostatočnej elektrickej izolácie elektród vďaka ich veľkej vzdialenosti nie je nutné separátor použiť. Elektrolyt vyplňa vnútorné prostredie článku a jeho úlohou je transport iónov medzi oboma elektródami. Vo väčšine prípadov sa jedná o elektrolyty v kvapalnom skupenstve, avšak môžu sa v článkoch nachádzať aj v gélovej, pastovitej alebo tuhej konzistencii. [3]

## 1.1 Terminológia

Pre popis a porovnanie batérií existujú určité pojmy ustálené v terminológii batérií:

- **Kapacita batérie:**

Kapacita batérie udáva množstvo elektrického náboja (energie), ktoré je batéria schopná pri svojom vybíjaní dodať (prípadne prijať pri nabíjaní) a jej jednotkou je ampérhodina ( $Ah$ ), alebo pri menších batériách častejšie používaná miliampérhodina

(mAh). Kapacita batérie je závislá na použitých materiáloch, veľkosti batérie a zapojení článkov.

- a) Skutočná kapacita – reálna kapacita batérie meraná v určitých podmienkach a môže sa v závislosti na zmene vonkajších faktorov meniť
- b) Menovitá kapacita – kapacita udávaná výrobcom, nameraná pri stanovenom vybíjacom čase, vybíjacom prúde a teplote okolia.
- c) Merná kapacita – množstvo elektrického náboja na jednotku hmotnosti aktívneho materiálu. Udáva sa v  $Ah/g$  alebo  $mAh/g$ . Ide o teoreticky spočítanú kapacitu závislú na množstve a type použitého aktívneho materiálu v článku. [1]

- **Napätie batérie:**

- a) Skutočné napätie – napätie merané na svorkách batérie závislé na aktuálnych podmienkach
- b) Menovité napätie – napätie udávané výrobcom podľa stanovenej normy. Určuje sa ako priemerné napätie jednotlivých článkov batérie.
- c) Merné napätie – teoretické napätie vyrátané z oxidačného potenciálu anódy a redukčného potenciálu katódy [1]

- **Vnútorý odpor:**

Vnútorý odpor batérie v praxi udáva aktuálnu impedanciu. Hodnota vnútorného odporu sa môže s teplotou, vekom batérie a inými faktormi meniť. Vplýva na veľkosť vybíjacieho prúdu (čím nižší je vnútorý odpor, tým vyšší prúd možno odobrať). Je závislý na type použitého materiálu, konštrukcii batérie a i. Podľa veľkosti vnútorného odporu delíme batérie na:

- a) Mäkké batérie – batérie s veľkým vnútorným odporom
- b) Tvrdé batérie – batérie s malým vnútorným odporom

- **Nabíjací/Vybíjací prúd:**

Ide o prúd, ktorým by sa mal článok správne nabíjať/vybíjať a jeho veľkosť závisí na kapacite batérie – označuje sa ako C (napr. pre batériu s kapacitou 1600mAh je  $1C=1,6 A$ ).

- **Energia batérie:**

Kapacita batérie môže byť vyjadrená taktiež vo wathodinách (Wh). Ide o násobok ampérhodinovej kapacity a aktuálneho napätia batérie. Udáva koľko wattov energie dokáže batéria za hodinu vydať.

- a) Energetická hustota – množstvo energie vo wathodinách na jednotku hmotnosti alebo objemu. Udáva sa vo  $Wh/kg$  alebo  $Wh/l$ . V zahraničnej literatúre sa v prípade použitia  $Wh/kg$  nazýva tiež aj ako „merná energia“.
- b) Výkonová hustota – udáva výkon batérie na jednotku objemu, alebo hmotnosti. Udáva sa vo  $W/kg$  alebo  $W/l$ .

- **Interval pracovnej teploty**

Ide o rozsah pracovných teplôt batérie. Tento interval môže byť rôzny pri vybíjaní a nabíjaní batérie a závisí najmä na použitých aktívnych materiáloch.

Pri vybíjaní sa môžu batérie v dôsledku prudkého vybíjacieho prúdu otepľovať, čo môže mať za následok zničenie batérie, vytečenie elektrolytu alebo v lepšom prípade len zhoršenie vlastností či zníženie životnosti.

Pri nabíjaní pri vysokej teplote môže dôjsť k lavínovému javu, čo môže mať za následok samovoľnú chemickú reakciu aktívnych látok, ktorá zničí batériu. Čím vyšší je nabíjací prúd, tým nižšia by mala byť maximálna povolená nabíjacia teplota.

- **Životnosť batérie**

Vyjadruje sa počtom nabíjajúcich a vybíjajúcich cyklov, ktoré by teoreticky mala batéria zvládnuť. Je garantovaná výrobcom a normovaná. Je nemožné ju presne určiť, pretože je závislá na spôsobe nabíjania a vybíjania.

- **Skladovateľnosť batérie**

Udáva dobu po ktorú je teoreticky možné batériu skladovať bez toho aby došlo k výraznému alebo nevratnému zhoršeniu jej parametrov. U každej aktivovanej batérie dochádza počas jej nepoužívania k samovoľnému vybíjaniu v dôsledku nezastaviteľných chemických procesov. Výnimkou sú tzv. rezervné alebo záložné batérie, ktoré sú počas skladovania chemicky neaktívne.

- **Plynovanie**

Pri nabíjaní/prebíjaní niektorých typov batérií môže dochádzať k rozkladu vody  $H_2O$  na vodík a kyslík. V prípade uzavretej nádoby tak dochádza k natlakovaniu, čo môže viesť k porušeniu nádoby a k vytečeniu elektrolytu. V mnohých batériách sú preto inštalované vetracie otvory a je nutné chýbajúcu vodu (súčasť elektrolytu) dopĺňať. Typickým príkladom batérií trpiacim plynovaním sú olovené akumulátory.

- **Pamäťový efekt**

Ide o jav, kedy plne vybitú batériu dobijeme a pri opätovnom vybíjaní sa vybije len do predchádzajúcej úrovne (článok si zapamätá stav pred začiatkom dobíjania) a potom dochádza k predčasnému poklesu napätia. Posledné výskumy tvrdia že tento jav je založený na náraste odporu nevybitej aktívnej hmoty. Riešením je nechať článok občasne úplne vybitý. Vhodné je pri nabíjaní *NiCd* článkov použiť nabíjačku, ktorá najprv články vybije a obmedzí tak vznik usadenín.

## 1.2 Delenie batérií

Hlavné a základné delenie batérií sa týka schopnosti nabíjania. Batérie, ktoré dokážu vydať elektrickú energiu len raz a sú nenabíjateľné sa nazývajú primárne batérie a batérie, ktoré sú schopné pomocou reverznej reakcie opätovného nabitia sa nazývajú sekundárne batérie alebo tiež akumulátory. Špeciálnym typom batérií sú palivové články, v ktorých pri tvorbe elektrického prúdu prebieha tzv. „studené spaľovanie“ paliva.

Ďalšie možné druhy delenia sú napr. podľa tvaru, podľa napätia, podľa elektrochemického systému, počtu článkov, alebo veľkosti. Tieto delenia sú normalizované podľa IEC (International Electrotechnical Commission) a ANSI (American

National Standards Institute) a majú svoje kódovanie, pričom lítium-iónové batérie majú vlastný špecifický typ kódovania, ktorý sa týka bateriek aj jednotlivých článkov.

Čo sa týka rôznych druhov batérií, každý druh má svoje špecifické využitie, výhody a nevýhody.

### 1.2.1 Primárne články

Tento druh batérií nemožno dobíjať a sú určené len na jednorazové použitie a vybitím sa znehodnotia. Pri elektrochemickej reakcii dochádza k spotrebúvaniu chemických látok a oxidačno-redukčné reakcie sú nevratné. Pri pokuse o ich opätovné nabitie môže dôjsť v článku k plynovaniu a k presakovaniu elektrolytu. [1] [3]

Výhodou primárnych batérií býva nízka cena, ľahká váha a vysoká hustota energie. V blízkej minulosti boli hojne rozšírené, ale postupne bývajú nahradzované v mnohých zariadeniach dobíjateľnými batériami. Napriek tomu sú ešte stále využívané vo fotoaparátoch a v mnohých nízkoenergetických prenosných zariadeniach, hodinkách, hračkách a i.

Veľké množstvo primárnych článkov sú tzv. „suché články“. Suché články sú primárne články, ktorých elektrolyt je vo forme pasty alebo gélu a je obsiahnutý v absorpčnom materiály alebo v separátore a teda neobsahujú žiadny voľný elektrolyt. Väčšina suchých článkov má gombíkový alebo valcový tvar s anódou zo zinku, prípadne v menšej miere z horčíku alebo kadmia. Katóda je najčastejšie vyrobená z oxidu manganičitého  $MnO_2$  (burel). Veľká časť suchých článkov behom vybijania produkuje plyny, ktorým musí byť umožnené unikať aby nedošlo k poškodeniu článku. [1] [3]

Medzi najčastejšie využívané suché články v súčasnosti patria alkalické články valcovitého tvaru s katódou z  $MnO_2$ . Ich výroba je v súčasnej dobe ekologicky nezávadná a cenovo nie príliš nákladná. [3]

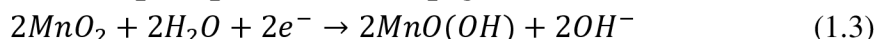
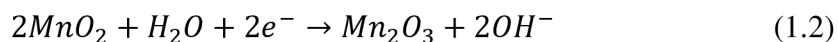
#### 1.2.1.1 Leclanchéov (suchý) článok

Jedná sa o zinkovo-uhlíkový článok. Skladá sa zo zinkovej nádoby, ktorá tvorí anódu, oxidu manganičitého  $MnO_2$  rozpusteného v elektrolyte tvoriaceho katódu a uhlíkovej tyčinky, ktorá slúži ako kolektor katódového prúdu. Elektrolyt je tvorený roztokom salmiaku  $NH_4Cl$  a grafitového prášku. Elektrolyt spolu s  $MnO_2$  je zahustený do pastovitej alebo gélovej konzistencie. K jeho zahusteniu sa používa pšeničná múka, papier, sadra, či iné škrobové látky.  $MnO_2$  je aktívny materiál katódy, ale kvôli svojej vysokej rezistivite sa mieša s grafitovým práškom, ktorý zvyšuje vodivosť. Napätie naprázdno Leclanchéovho článku sa pohybuje okolo 1,5 V a jeho energetická hustota dosahuje 80 Wh/kg. Jedná sa o v minulosti často využívaný, relatívne spoľahlivý a lacný zdroj elektrickej energie. [1] [3]

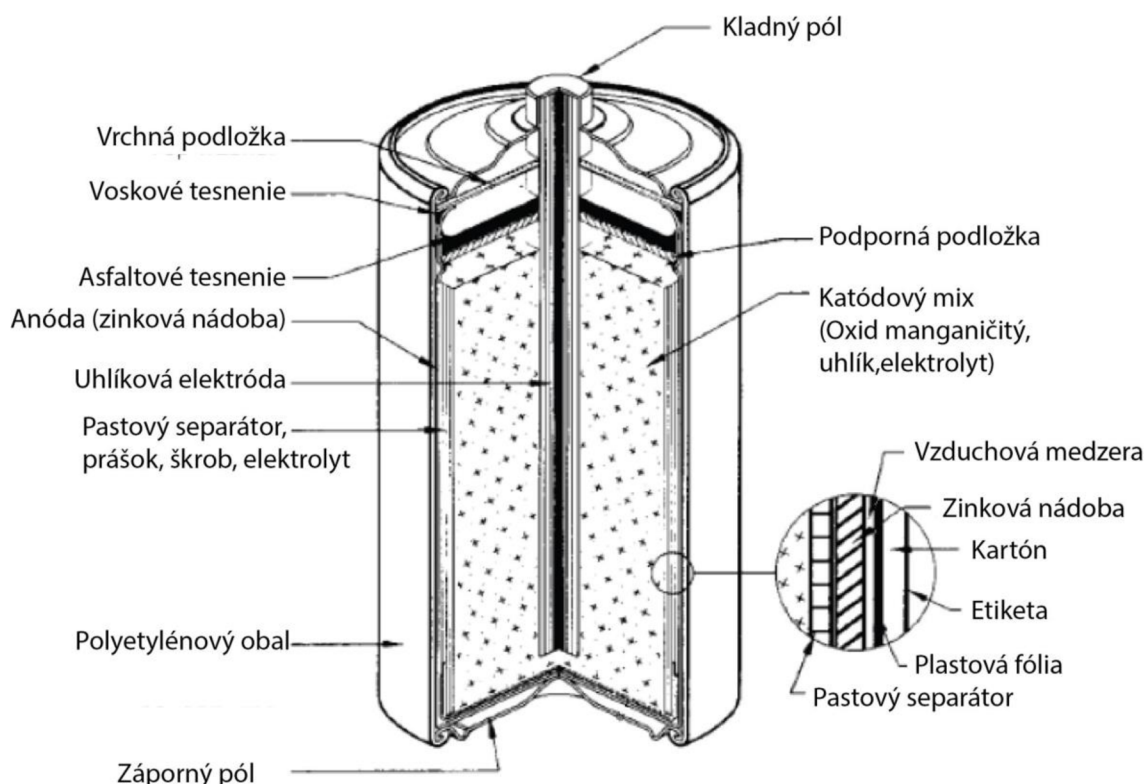
Na anóde prebieha oxidácia zinku:



, pričom  $Zn^{2+}$  sa rozpúšťa v elektrolyte a elektróny putujú ku katóde, kde sa zúčastňujú redukčnej reakcie ktorá je podstatne zložitejšia:



Niektoré zo vznikajúcich látok nie sú dobre elektricky vodivé, čo spôsobuje nárast vnútornej rezistivity článku a pokles napätia. Článok sa pokladá za vybitý, ak napätie klesne pod 0,9 V. Problémom týchto článkov je častý únik agresívneho elektrolytu (najmä v prípadoch kedy kvôli nižšej cene bola zinková nádoba zároveň obalom) a rýchly pokles napätia, čo skracuje jeho životnosť. [3]



Obr. 1 Zloženie valcovitého zinkovo-uhlíkového článku [1]

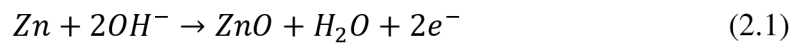
### 1.2.1.2 Zinkovo-chloridový článok

Jedná sa o vylepšenú náhradu zinkovo-uhlíkového článku. Elektrolyt v prípade zinkovo-chloridového článku tvorí chlorid zinočnatý  $ZnCl_2$  ( v prípade niektorých výrobcov zmiešaný s  $NH_4Cl$ ), anóda je tvorená opäť zinkom a katóda burelom obohateným o uhlík, kvôli lepšej vodivosti. Tento typ elektrolytu je menej náchylný k úniku čo predlžuje životnosť a skladovateľnosť batérie, ale na úkor vyššej ceny. [1]

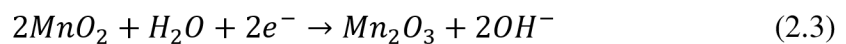
### 1.2.1.3 Alkalický článok

Ide o variantu suchého článku. Anóda je opäť tvorená zinkom a katóda oxidom manganičitým zmiešaným s práškovým grafitom alebo sadzou. Kyslý roztok  $\text{NH}_4\text{Cl}$  je nahradený koncentrovaným zahusteným roztokom hydroxidu draselného  $\text{KOH}$  či hydroxidu sodného  $\text{NaOH}$ . Uhlíková tyčinka je nahradená oceľovou tyčinkou alebo mosadznou trubičkou. [3]

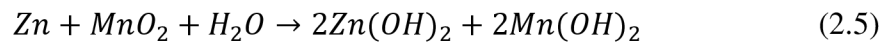
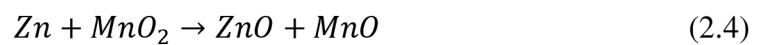
Anódová reakcia:



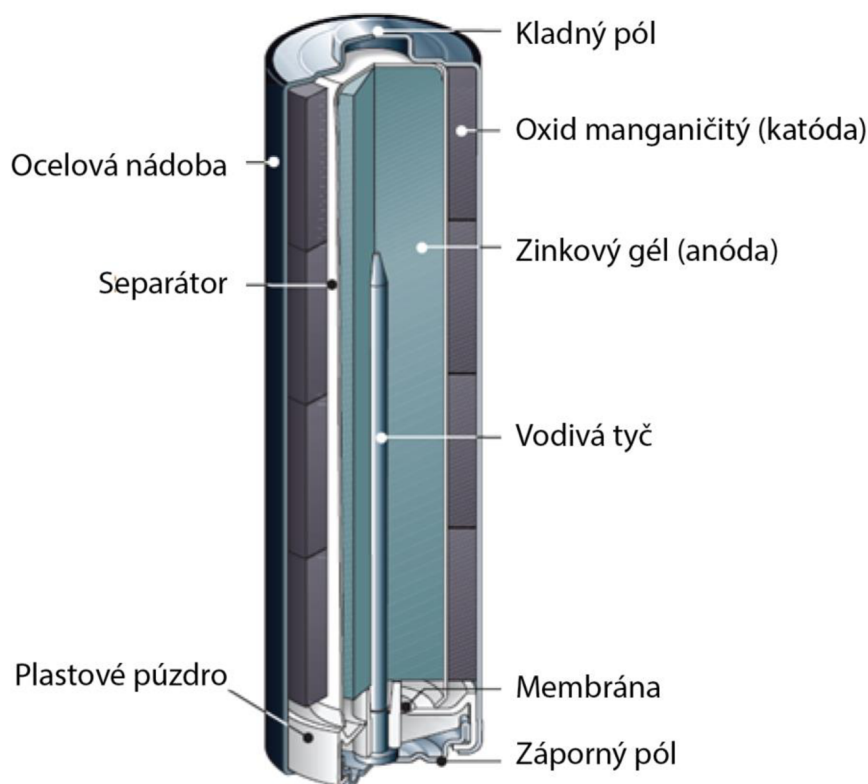
Katódová reakcia:



Celková rovnica:



Podobne ako u zinkovo-uhlíkového článku sa napätie naprázdno pohybuje okolo 1,5 V, ale energetická hustota sa v prípade valcových typov pohybuje okolo 150 Wh/kg a 80 Wh/kg u gombíkového typu. Oproti zinkovo-uhlíkovému článku sú alkalické články síce drahšie ale bezpečnejšie a parametricky prijateľnejšie. V súčasnosti patria medzi najpoužívanejšie primárne články. [3]



Obr. 2 Zloženie valcovitého alkalického článku s  $\text{MnO}_2$  [3]

## 1.2.2 Sekundárne články

Jedná sa o opakovateľne dobíjateľné batérie. Dobíjanie takýchto batérií prebieha prechodom elektrického prúdu v opačnom smere než pri vybíjaní, kedy dochádza k reverznej reakcii. Sekundárne batérie bývajú tiež označované ako akumulátory. Využívajú sa najmä v elektrických zariadeniach, v ktorých po vybití batérie je nežiadúce alebo nemožné batériu vymeniť a je výhodnejšie ju radšej znova dobiť. Uplatnenie nachádzajú v mnohých elektrických prenosných zariadeniach ako sú mobilné telefóny, alebo elektrické náradie. V súčasnej dobe ich využitie stúpa taktiež vďaka zvyšujúcemu sa trendu využívania elektromobilov, kde je výhodnejšie batérie opäť dobiť než ich vymeniť. Sekundárne batérie sa vyznačujú vysokou hustotou energie, plochými vybíjacími krivkami a dobrým výkonom pri nízkych teplotách. [1]

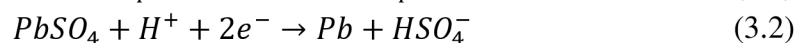
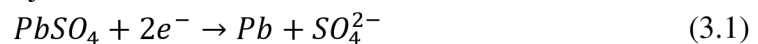
Niektoré špeciálne typy sekundárnych batérií sa dobíjajú vymenením ochudobnenej elektródy za novú. Takéto batérie sa nazývajú „mechanicky dobíjateľné“ batérie. [1]

### 1.2.2.1 Olovený akumulátor

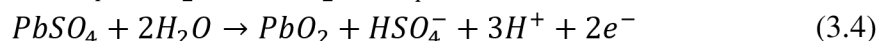
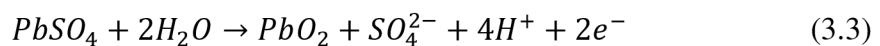
Najstarším a najpoužívanejším typom opakovateľne dobíjateľných batérií je olovený akumulátor vytvorený v roku 1859 francúzskym fyzikom Gastonom Plantém. Za posledných 150 rokov prešiel mnohými zmenami a je hojne využívaný dodnes. Olovené akumulátory sú lacné a majú dobrý výkon, dobrú spoľahlivosť a dostačujúci životný cyklus. Najznámejším využitím týchto typov batérií je využitie v automobilovom priemysle ako autobatérie.

Olovený akumulátor sa skladá z páru olovených dosiek, ponorených do nádoby s elektrolytom v podobe kyseliny sírovej  $H_2SO_4$  zriedenej s destilovanou vodou  $H_2O$ . Vo vodnom roztoku sú mnohé z molekúl  $H_2SO_4$  rozložené na anióny  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  a kationy  $H^+$ . Z olovených elektród sa uvoľňujú kationy olova  $Pb^{2+}$ , ktoré sa zlučujú s aniónmi  $SO_4^{2-}$  a pokrývajú elektródy vrstvou síranu olovnateho  $PbSO_4$ . Pred nabitím je elektrický potenciál medzi olovenými doskami nulový a nemožno povedať, ktorá z nich je anódou a ktorá katódou. Po pripojení akumulátoru na zdroj jednosmerného napätia dochádza k nabíjaniu a začne prebiehať elektrolýza. Kationy  $H^+$  sú priťahované k zápornej elektróde a anióny  $SO_4^{2-}$  a  $HSO_4^-$  ku kladnej elektróde. [4]

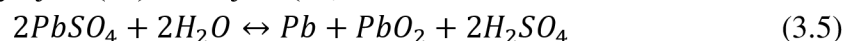
Na zápornej elektróde prebiehajú reakcie:



a na kladnej elektróde:



Celková reakcia pri vybíjaní ( $\leftarrow$ ) a nabíjaní ( $\rightarrow$ ) bude:



Po skončení nabíjania je elektróda pripojená na kladný pól pokrytá vrstvou bordového oxidu olovičitého  $PbO_2$  a záporná elektróda pokrytá vrstvou hubovitého



olova. Výhodou oloveného akumulátoru je, že v prípade správneho nabíjania nedochádza k degradácii či redukcii chemických látok a množstvo látok obsiahnutých v elektrolyte teda zostáva nezmenené. V prípade prílišného nabíjania oloveného akumulátoru dôjde k rozloženiu veľkého množstva  $PbSO_4$  a začne sa rozkladať voda na vodík a kyslík, čo spôsobí plynovanie článku. Mohutné plynovanie je však nežiadúce a môže znížiť životnosť akumulátoru. [1] [4]

Olovené akumulátory majú mnoho podôb a konštrukcií, ktoré závisia najmä na ich využití. Delíme ich napríklad na konvenčné, štartovacie, trakčné, staničné, špirálové, gélové a ventilom riadené (VRLA) akumulátory. [1] [4]

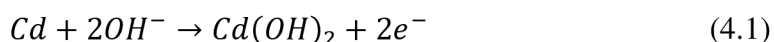
### 1.2.2.2 Niklokadmiový (NiCd) akumulátor

Aktívnym materiálom kladnej elektródy tohto typu batérii je oxyhydroxid niklu  $NiOOH$  a zápornej elektródy hubovité kadmium  $Cd$ . Aktívny materiál oboch elektród je nerozpustný v elektrolyte a tak majú obe elektródy dlhú životnosť. Elektrolyt je tvorený roztokom hydroxidu draselného  $KOH$ . Vyrábajú sa najmä v uzavretom prevedení. Výhodou týchto batérií je že sú kompletne uzavreté a nevyžadujú údržbu a ich dlhá životnosť a skladovateľnosť v akomkoľvek stave nabitia. Tieto články sa vyznačujú malým množstvom elektrolytu a elektródami konštruovanými tak, aby sa v ich blízkosti plyný vodík a kyslík menili opäť na vodu. Vďaka zvolenej konštrukcii nedochádza k plynovaniu a batéria tak môže byť prebieraná. Nevýhodou je toxicita a cena použitého kovu, kadmia. Tento typ batérií podlieha tzv. pamäťovému efektu. [1] [4]

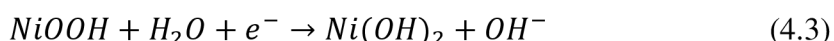
Niklokadmiové články sa využívajú v mnohých prenosných zariadeniach, ako štartovacie akumulátory, v satelitoch, v riadených strelách a i. V blízkej minulosti sa využívali najmä v prenosných elektronických zariadeniach ako sú notebooky či mobilné telefóny ale neskôr boli vytlačené modernejšími niklometalhydridovými a lítium-iónovými akumulátormi. [4]

Existuje mnoho modifikácií  $NiCd$  článkov, ale princíp a konštrukcia ostáva vždy takmer rovnaká. Elektródy sú tvorené mriežkou vyrobenou z niklu alebo poniklovanej oceli na ktorú je vo forme pasty, elektrochemicky alebo pomocou vákuovej techniky nanesený aktívny materiál. Vyrábajú sa ploché alebo sa zvíjajú spolu so separátorom. Separátor býva tvorený z nylonových alebo anorganických vlákien či z polypropylénu. Roztok  $KOH$  sa riedi destilovanou vodou. Uzavreté články obsahujú však len minimum elektrolytu. [4]

Anódová reakcia:



Katódová reakcia:



Celková reakcia pri vybíjaní ( $\rightarrow$ ) a nabíjaní ( $\leftarrow$ ) bude:

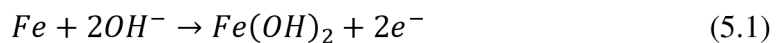


### 1.2.2.3 Edisonov (NiFe) akumulátor

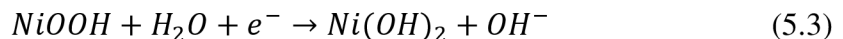
Táto batéria bola vytvorená v roku 1901 a nesie meno po Thomasovi Edisonovi, ktorý čerpal z výskumov Waldemara Jungnera (tvorca Ni-Cd akumulátoru). Edison vyrábala a využíval tento typ batérií vo svojich elektrických autách, pretože boli v mnohých ohľadoch lepšie než dovtedy používané olovené akumulátory. Princíp je úplne rovnaký ako pri NiCd batériách, ale kadmiová anóda bola nahradená železnou. Vzhľadom k nízkej rozpustnosti hydroxidu železnateho je nabíjanie a vybíjanie týchto typov článkov veľmi pomalé. Ich výhodou je nižšia cena použitého materiálu. Nevýhodou je ale nižšia efektívnosť nabíjania a plynovanie.

Tento typ batérií bol hojne využívaný najmä počas druhej svetovej vojny, kedy poháňal napríklad nemeckú raketu V2.

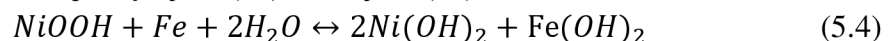
Anódová reakcia:



Katódová reakcia:



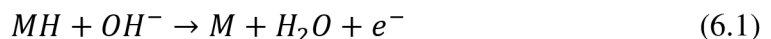
Celková reakcia pri vybíjaní ( $\rightarrow$ ) a nabíjaní ( $\leftarrow$ ) bude:



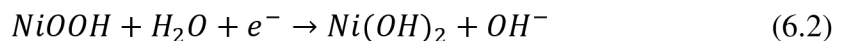
### 1.2.2.4 Niklometalhydridový (NiMH) akumulátor

Jedná sa o vylepšenie niklokadmiových akumulátorov. Ide o relatívne novú technológiu s podobnými charakteristikami aké majú niklokadmiové uzavreté batérie. Rozdielom je, že namiesto kadmia využívajú niklometalhydridové akumulátory zliatiny kovov schopné absorbovať vodík do svojej kryštalickej mriežky. Aktívny materiál kladnej elektródy je rovnako ako pri NiCd a NiFe akumulátoroch oxyhydroxid niklu NiOOH. Materiálom pre zápornú elektródu sú zliatiny kovov ako napr. Pd, V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Sn, Fe a i. Takáto elektróda má spravidla vyššiu hustotu energie než kadmiová elektróda, čo umožňuje použiť kladnú elektródu s väčším objemom. To má za následok navýšenie kapacity a životnosti článku. Ďalšou výhodou je ich dlhodobá skladovateľnosť a vďaka absencii kadmia ekologická nezávadnosť. [1] [4]

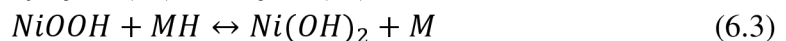
Anódová reakcia:

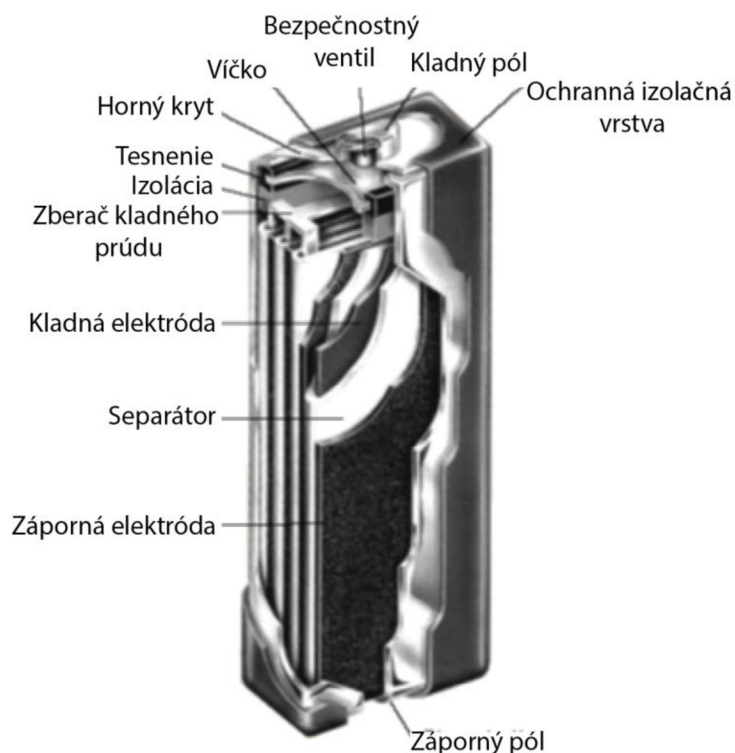


Katódová reakcia:



Celková reakcia pri vybíjaní ( $\rightarrow$ ) a nabíjaní ( $\leftarrow$ ) bude:





Obr. 3 Zloženie prizmatického niklometalhydridového článku [4]

Podobne ako niklokadmiové články aj *NiMH* trpia pamäťovým efektom. Na rozdiel od *NiCd* sú viac náchylné na prebíjanie. Vďaka vyššej kapacite a životnosti článku oproti *NiCd* a iným hodnotám porovnateľným s *NiCd* ich tieto batérie nahrádzajú v notebookoch, mobilných telefónoch, elektrických náradíach a iných zariadeniach, kde je prvoradá najmä nízka cena batérie vzhľadom na dlhú životnosť. No aj tieto batérie sú v mnohých zariadeniach postupne vytláčané lítium-iónovými batériami, ktoré sa vyznačujú ešte vyššou energetickou hustotou a špecifickou energiou. [1] [4]

#### 1.2.2.5 Lítium-iónový (Li-ion) akumulátor

Jedná sa o jeden z najnovších a v súčasnej dobe najperspektívnejších druhov opakovateľne nabíjateľných akumulátorov. Plne nabitý článok má napätie naprázdno okolo 3,7 V (v závislosti na aktívnych materiáloch elektród), hustotu energie od 150 do 200 Wh/kg (prípadne 250 až 530 Wh/l) a výkon 300 až 1500 W/kg. [1] [4]

Tomuto typu článku je venovaná samostatná kapitola (2.1 Lítium-iónové akumulátory).

### 1.2.3 Rezervné články (Záložné články)

Rozdiel týchto typov článkov oproti ostatným článkom spočíva v separácii kľúčovej zložky batérie od jej zvyšku, čím sa zabráni aktivácii batérie. V takomto stave je takmer vylúčené samovybíjanie batérie alebo chemické opotrebenie batérie a batéria je

schopná dlhodobého skladovania. Obvykle býva separovaným prvkom elektrolyt. V tzv. „tepelných batériách“ býva tuhý elektrolyt, ktorý sa zahriatím na teplotu topenia stáva vodivým. Uplatňujú sa predovšetkým v zariadeniach s extrémnymi požiadavkami na skladovanie, ktoré aktívne batérie nedokážu splniť. Využívajú sa hlavne v raketách, torpédach a iných zbraňových systémoch. [1]

Najjednoduchším spôsobom ako záložné batérie aktivovať, je pridať pred použitím chýbajúci komponent. Podľa typu aktivačného média môžeme rezervné články rozdeliť na:

- Články aktivované vodou – voda môže byť buď súčasťou alebo rozpúšťadlom elektrolytu, alebo v prípade morskej vody samotným elektrolytom
- Články aktivované elektrolytom – aktivované rozpúšťadlom elektrolytu alebo pridaním aktivačnej časti elektrolytu
- Články aktivované plynom – plyn pridaný do článku môže byť katódovým materiálom alebo súčasťou elektrolytu
- Tepelne aktivované články – aktivované roztopením elektrolytu

## 1.2.4 Palivové články

Palivové články sú, rovnako ako batérie, elektrochemické galvanické články premieňajúce chemickú energiu na elektrickú energiu. Rozdiel spočíva v aktívnej látke, ktorá nie je v prípade palivových článkov súčasťou článku, ale je privádzaná do palivového článku z externého zdroja. Palivový článok teda dokáže vyrábať elektrickú energiu len v prípade že je doňho neustále privádzaná aktívna látka.

Materiály elektród nie sú počas elektrochemických reakcií spotrebovávané a majú katalytické vlastnosti zvyšujúce elektroredukciu alebo elektrooxidáciu aktívnych látok. V porovnaní s ostatnými batériami, ktoré majú pevné kovové anódy, sú anódy palivových článkov obvykle plynné alebo kvapalné materiály privádzané na anódovú časť článku. Pretože veľká časť týchto anódových látok sa konvenčne využíva v tepelných motoroch ako palivo, ustálil sa pre tieto typy článkov názov „palivové články“. Na katódovú stranu článku býva privádzaný prevažne kyslík alebo vzduch ako oxidant. [1]

Palivové články sú už dlhšiu dobu využívané v kozmickom priemysle (vo vesmírnych moduloch Apollo boli použité vodíkovo-kyslíkové články o výkone 7kW) a v súčasnosti sa využívajú aj v automobilovom priemysle a domácnostiach a experimentuje sa aj s ich využitím v mobilných telefónoch.

V prevažnej väčšine sa ako spotrebovávané palivo využíva čistý vodík, ale existujú aj tzv. nepriame palivá z ktorých je vodík uvoľňovaný reformovacím procesom. Medzi najznámejšie zdroje vodíku patrí čpavok, zemný plyn, metán, etanol a metanol. Metanol môže byť využitý aj ako priame palivo a takýto palivový článok je označovaný ako **DMFC** (Direct Methanol Fuel Cell). DMFC článok pracuje v teplotách od 120 do 150°C. [2]

V súčasnej dobe existuje niekoľko základných druhov palivových článkov odlišujúcich sa prevádzkovou teplotou alebo druhom použitého elektrolytu.

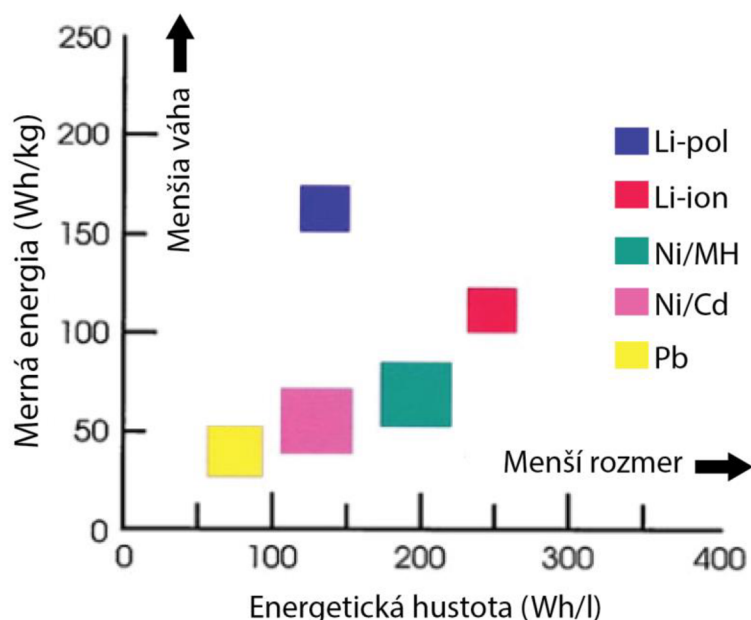
Podľa typu elektrolytu sa palivové články delia na [4]:

- a) **AFC** (Alkaline Fuel Cell) – sú palivové články s alkalickým elektrolytom zloženým z roztoku alkalického hydroxidu. Jedná sa o najstarší typ palivového článku. Prebieha v ňom vodíkovo-kyslíková reakcia a odpadovým produktom je voda. Elektrolytom je hydroxid draselný KOH, pretože má zo všetkých alkalických hydroxidov najvyššiu vodivosť. Ako okysličovadlo sa používa čistý kyslík O<sub>2</sub>, alebo vzduch zbavený oxidu uhličitého CO<sub>2</sub> (pretože by reagoval s KOH a znehodnocoval tým elektrolyt). Pre nízкотеплотné články (<120°C) sa používa 35% až 50% KOH. Pre články pracujúce vo vyššej teplote (okolo 260°C) sa používa 85% KOH.
- b) **PEMFC** (Polymer Electrolyte/ Proton Exchange Membrane Fuel Cell) – sú palivové články s polymérnou elektrolytickou membránou. Princíp týchto palivových článkov spočíva v prepustení len protónov paliva. Ako palivo je možné použiť vodík aj metanol a ako oxidant sa používa kyslík alebo vzduch. Ide o nízкотеплотné články pracujúce v teplotách nižších ako 120°C.
- c) **PAFC** (Phosphoric Acid Fuel Cell) – palivové články využívajúce elektrolyt na báze kyseliny fosforečnej. Oproti ostatným palivovým článkom majú PAFC nižší výkon a hmotnosť. Bežná pracovná teplota PAFC článku s elektrolytom zo 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> je 200°C. Rozsah pracovných teplôt PAFC článkov je 130-220°C.
- d) **MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cell) – palivové články s elektrolytom v podobe roztaveného uhličitanu alkalického kovu. Tieto palivové články sa vďaka svojim vysokým teplotám využívajú najmä v tepelných elektrárnach. Pracovné teploty týchto článkov sa pohybujú v rozmedzí 600 až 800°C.
- e) **SOFC** (Solid Oxide Fuel Cell) – vysokотеплотné palivové články využívajúce keramiku ako elektrolyt. Pracovné teploty sa pohybujú v rozmedzí 700 až 1050°C. Vzhľadom na svoje zloženie je možné tieto články vyrábať v ľubovoľných tvaroch.

## 2 LÍTIOVÉ BATÉRIE

Už v polovici 60-tych rokov minulého storočia boli vynájdené prvé primárne lítiové články, ktoré sa vyznačovali pomerne vysokou mernou energiou, vysokou kapacitou a nízkou hodnotou samovybijania. Neskôr sa ukázalo, že je možné ich vyrobiť aj v dobíjateľnej forme.

Dôvodom k hľadaniu nových možností bol najmä vzrastajúci dopyt na vysokoenergetické, spoľahlivé, dlhotrvajúce a pritom rozmerovo malé zdroje elektrickej energie. Rozhodujúcou vlastnosťou bola najmä energetická hustota, ktorá je závislá na materiály elektród. Na obrázku Obr. 4 je porovnaná merná energia a energetická hustota pre dovedty používané batérie s lítium-iónovými a lítium-polymérovými batériami. Z obrázku je vidieť, že lítium-iónové akumulátory majú väčšiu energetickú hustotu aj mernú energiu. [5]



Obr. 4 Porovnanie merných energií a energetických hustôt rôznych druhov batérii [5]

História lítium-iónových batérii začala vývojom nových konceptov batérii zamieňajúcich materiál niektorých z elektród lítium kvôli jeho vysokej teoretickej mernej kapacite 3860 Ah/kg. Vzhľadom k tomu, že lítium je alkalickým kovom a reaguje s vodou je nutné použiť iný elektrochemicky stabilný druh organického elektrolytu. Väčšinou je elektrolyt tvorený roztokom lítiovej soli a organického rozpúšťadla (napr. propylénkarbonát - PC, etylénkarbonát - EC). [5]

Medzi prvé úspešne využívané lítiové batérie patria lítium-jódové primárne batérie vynájdené v roku 1972 Alanom Schneiderom a Jamesom Moserom. Tieto batérie nahradili dovedty v kardiostimulátoroch používané zinkovo-ortuťové batérie, ktoré boli ťažké a zaberali tri štvrtiny zariadenia. Anóda je tvorená lítium a katóda sa skladá z komplexnej zlúčeniny jódu a poly-2-vinyl-pyridínu (P2VP), ktorý zvyšuje vodivosť

a stabilizuje jód. Elektrolyt je tvorený vrstvou pevného kryštalického jodidu lítneho LiI. Vzhľadom k tomu že sú tieto články zložené výlučne z pevných látok a neprodukujú plyn sú veľmi bezpečné a vďaka ich dlhej životnosti, ktorá dosahuje 20 rokov a mernej energii okolo 250 Wh/kg (5krát viac než Zn-Hg) sa využívajú v kardiostimulátoroch dodnes. Úspech lítium-jódových batérií potvrdil potenciál lítia a otvoril cestu k jeho využitiu v batériách pre rôznorodé aplikácie. [3] [5] [6]

Všetky prvotné lítiové batérie boli vyrobené ako primárne batérie. Zlom nastal v roku 1978 s rozvojom interkalačných elektród. Tie sú zložené zo zlúčenín, ktoré umožňujú interkaláciu iónov lítia. Interkalácia je proces, v ktorom je molekula alebo ión jednej látky (host') umiestnený do kryštalickej mriežky inej látky (hostiteľ). Štruktúra hostiteľa pritom zostáva bez zmeny, alebo sa len mierne zmení. Výsledným materiálom je interkalačná zlúčenina alebo tiež interkalát. Interkalačný proces je obvykle tepelne, či chemicky vratný. [5]

Prvé sekundárne lítiové batérie sa ale stretávali s mnohými problémami (prehrievanie, explózie). K zaisteniu bezpečnosti bolo nutné nahradiť kovové lítium menej agresívnym materiálom. V roku 1991 prišla firma SONY na trh s dobíjateľnou lítiovou batériou, ktorej anóda bola tvorená grafitom a katóda oxidom kobaltolítym  $\text{LiCoO}_2$ . Táto batéria je označovaná ako prvá lítium-iónová batéria a vedúci projektu Keizaburo Tozawa je považovaný za jej tvorca. [5] [7]

## 2.1 Lítium-iónové akumulátory (Li-ion)

Od svojho vzniku v roku 1991 prešli Li-ion akumulátory veľkým vývojom. Na trhu sú v súčasnosti dostupné lítium-iónové batérie v širokej škále tvarov, veľkosti a kapacít. V prvých fázach svojho vývoja boli tieto batérie vzhľadom na ich elektrochemický princíp nazývané v zahraničných literatúrach ako „rocking chair“ batérie (hojdacie kreslo). Po uvedení prvej komerčne dostupnej batérie tohto druhu firmou SONY, boli pomenované ako Li-ion batérie.

Ako každý elektrochemický článok aj lítium-iónové články sú zložené zo zápornej elektródy (anódy), kladnej elektródy (katódy), separátoru a elektrolytu. Rôzne druhy lítium-iónových akumulátorov sa líšia práve použitými materiálmi (anódovým materiálom, katódovým materiálom, lítiovou soľou, rozpúšťadlom a materiálom separátoru) a majú rôzne vlastnosti. Na rozdiel od ostatných typov článkov, fungujú lítium-iónové články na princípe interkalačného procesu. Princíp funkcie lítium-iónového akumulátoru je zobrazený na obrázku Obr. 5.

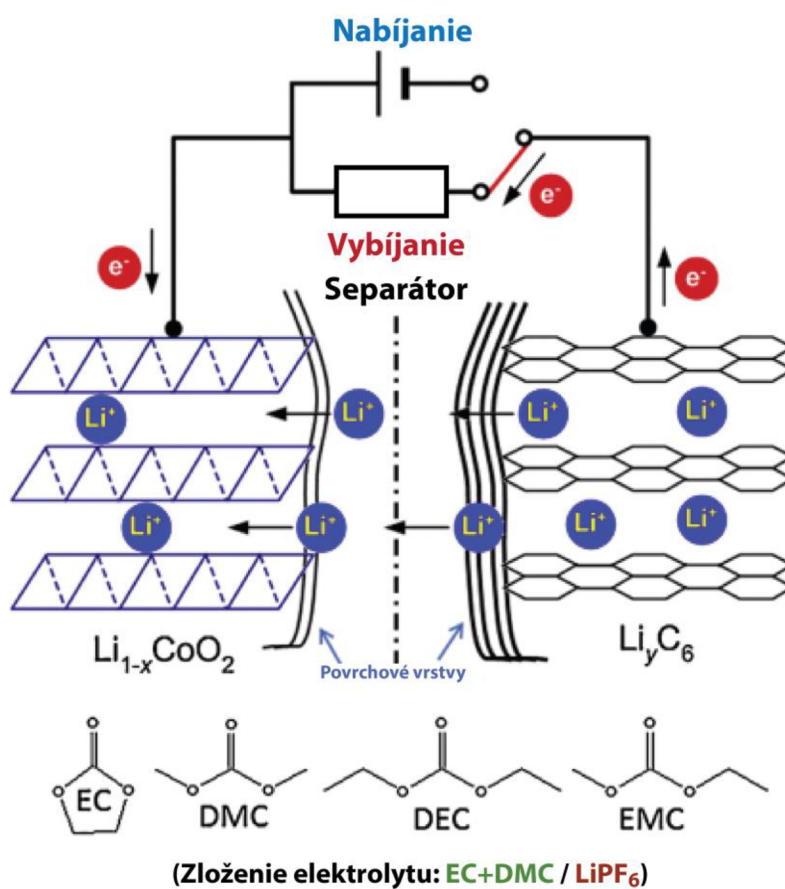
Počas svojho prevádzkového života trpia lítium-iónové akumulátory v dôsledku niekoľkých procesov starnutím. Starnutie lítium-iónových akumulátorov sa prejavuje stratou na kapacite a výkone batérie.

V tabuľke (Tab. 1) je zobrazený vplyv jednotlivých procesov na parametre batérie a ich príčiny:

Proces	Efekt	Vplyv	Príčina
Rozklad elektrolytu	Strata lítia Nárast vn. impedancie	Pokles kapacity Pokles výkonu	Vysoké teploty Vysoké SOC <sup>1</sup>
Interkalácia rozpúšťadla, plynovanie a následný vznik trhlín v časticiach	Strata aktívneho materiálu a lítia	Pokles kapacity	Prebíjanie
Zníženie povrchovej oblasti kvôli pokračujúcej tvorbe SEI vrstvy	Nárast vn. impedancie	Pokles výkonu	Vysoké teploty Vysoké SOC <sup>1</sup>
Zmeny v pórovitosti kvôli objemovým zmenám, formovanie SEI vrstvy	Nárast vn. impedancie Nadpotenciály	Pokles výkonu	Vysoká miera cyklovania Vysoké SOC <sup>1</sup>
Strata častíc aktívneho materiálu kvôli objemovým zmenám počas cyklovania	Strata aktívneho materiálu	Pokles kapacity	Vysoká miera cyklovania Vysoké DOD <sup>2</sup>
Rozklad spojiva	Strata lítia Strata mechanickej stability	Pokles kapacity	Vysoké SOC <sup>1</sup> Vysoké teploty

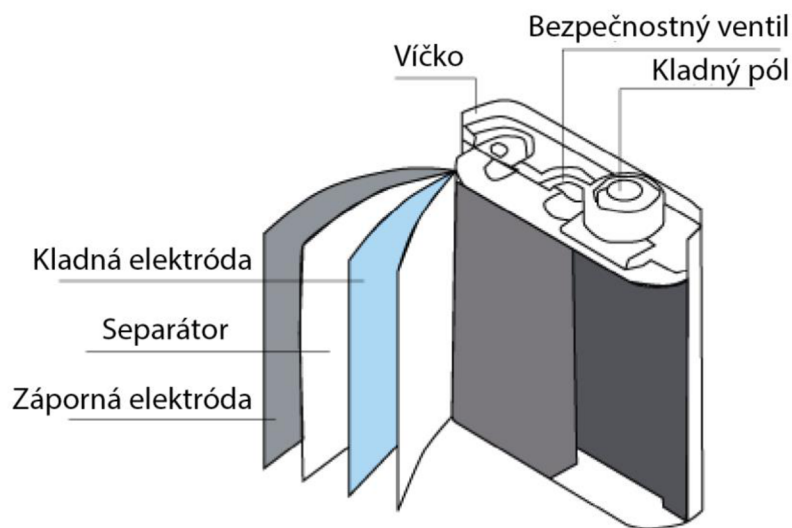
<sup>1</sup>SOC – State of Charge – stav nabitia batérie  
<sup>2</sup>DOC – Depth of Discharge – hĺbka vybitia batérie

Tab. 1 Prehľad príčin starnutia batérii [18]



Obr. 5 Priebeh interkalačného procesu v Li-ion článku ( $\text{LiCoO}_2/\text{LiC}_6$ ) [8]





Obr. 6 Zloženie prizmatického lítium-iónového akumulátoru [16]

### 2.1.1 Elektrolyty Li-ion akumulátorov

Napriek tomu, že lítium-iónové články obsahujú väčšinou len minimum elektrolytu, je voľba vhodného elektrolytu veľmi dôležitá. Elektrolyty v lítium-iónových článkoch sú tvorené roztokom lítiových solí a rôznych druhov rozpúšťadiel. Častokrát sa používa v jednom elektrolyte viac druhov rozpúšťadiel v určitom stanovenom pomere. Ako zdroj lítiových iónov sa používajú lítiové soli ako napr.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiASF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_6$ , alebo  $\text{LiClO}_4$ . Najpoužívanejšou soľou je hexafluorofosfát  $\text{LiPF}_6$ . Výsledné vlastnosti elektrolytu sú závislé na druhu a pomere použitých látok. Správny elektrolyt by mal mať nasledujúce vlastnosti: [1]

- Dobrú iónovú vodivosť aby sa minimalizoval vnútorný odpor článku
- Tepelnú stabilitu (aspoň do  $70^\circ\text{C}$ )
- Kompatibilitu s ostatnými materiálmi článku
- Široké potenciálové okno (0 až 5 V)
- Vysoké prevodné číslo iónov lítia

Vzhľadom na skupenstvo a zloženie môžeme elektrolyty používané v Li-ion článkoch rozdeliť na:

#### **Aprotické tekuté organické elektrolyty:**

Tieto elektrolyty sú zložené z roztoku lítiových solí a aprotických rozpúšťadiel ako napr. Dioxolán (DN), Propylén-karbonát (PC), Ethylen-karbonát (EC), Diethyl-karbonát (DEC), Dimethyl-karbonát (DMC), Ethylmethyl-karbonát (EMC) a i. Výhodou týchto bežne v Li-ion akumulátoroch používaných rozpúšťadiel je ich nízka reaktivita s lítium.[1]

#### **Tuhé elektrolyty:**

Použitie tuhého elektrolytu odstránilo potrebu obmedzenia úniku kvapalného elektrolytu, čo zvyšuje bezpečnosť a životnosť daného akumulátoru. Jedným z možných riešení tuhých elektrolytov sú tzv. polymérne elektrolyty. Jedná sa o roztok lítnej soli ukotvený

do štruktúry polyméru. Výsledkom je tenká fólia pevného polymérneho elektrolytu, ktorá môže byť použitá aj ako separátor. Elektrochemická stabilita týchto elektrolytov je obvykle vysoká a sú tak bezpečnejšie ako tekuté elektrolyty. Nevýhodou je ale ich nižšia iónová vodivosť oproti tekutým elektrolytom. Prvá generácia polymérnych elektrolytov bola tvorená chloristanom lítym  $\text{LiClO}_4$  vloženým do štruktúry polyetylénoxidu (PEO). Tento elektrolyt sa vyznačoval dobrou stabilitou ale nízkou iónovou vodivosťou (najmä pri nízkych teplotách). Riešením nízkej vodivosti malo byť pridanie tzv. plastifikátorov (ako napr. PC), ktoré zvýšili vodivosť o dva rády, ale len v oblasti nízkych teplôt (pod  $0^\circ\text{C}$ ). Ďalším pokrokom bolo vytvorenie tzv. polymérnych gélových elektrolytov, ktoré vznikli uzavretím tekutých roztokov aprotických elektrolytov do pevnej polymérovej štruktúry. Týmto riešením sa získala väčšia vodivosť, avšak na úkor vyššej reaktivity elektrolytu s lítium. Akumulátory používajúce polymérové elektrolyty sa často označujú aj ako lítium-polymérové akumulátory (alebo tiež Li-pol, LiPo). [1] [13] [14]

Ďalším typom tuhých elektrolytov sú keramické elektrolyty, ktoré sa uplatnia v aplikáciách pri vyšších teplotách. Pri vyšších teplotách sú totižto keramické elektrolyty stabilné a iónová vodivosť s teplotou vzrastá. Existujú však aj anorganické keramiky vhodné pre použitie pri nižších teplotách. Nevýhodou je, že kvalita spracovania keramického elektrolytu silno vplýva na jeho výslednú vodivosť. [14] [15]

#### **Anorganické elektrolyty:**

Jedná sa o anorganické elektrolyty na báze oxidu siričitého  $\text{SO}_2$ . Tieto druhy elektrolytov sú atraktívne najmä kvôli svojej vysokej iónovej vodivosti, ale ich nevýhodou je bezpečnostný problém v dôsledku vysokého tlaku pár  $\text{SO}_2$ . Pre zníženie tohto tlaku sa do nich pridáva lítiová soľ ako napr.  $\text{LiAlCl}_4$ . [1]

## **2.1.2 Separátory Li-ion akumulátorov**

Separátory v lítium-iónových akumulátoroch sú väčšinou tvorené tenkou mikroporéznu polymérovou membránou (10 až 30  $\mu\text{m}$ ). Tak ako elektrolyty aj separátory sú dôležitým prvkom Li-ion akumulátorov a vplývajú na jeho funkčnosť. Úlohou týchto separátorov je elektricky izolovať kladnú a zápornú elektródu. Napriek tomu, že sa nepodieľajú na elektrochemických reakciách článku, ich chemické alebo mechanické poškodenie môže spôsobiť skrat a tepelný únik. [1] [17]

Dôležitými vlastnosťami separátorov sú: [1] [17]

- Mechanická pevnosť (odolnosť voči pretrhnutiu, nemennosť tvaru)
- Tepelná odolnosť
- Správna veľkosť pórov (menšia než 1  $\mu\text{m}$ )
- Kompatibilita s ostatnými materiálmi článku (chemická stabilita)
- Jednoduchá zmáčateľnosť elektrolytom
- Pórovitosť (koľko % materiálu tvoria póry)

V komerčných lítium-iónových akumulátoroch s tekutým elektrolytom sa najčastejšie používajú polyolefinové separátory, pretože poskytujú vynikajúce

mechanické a chemické vlastnosti za prijateľnú cenu. Tieto materiály sú v súčasnosti vyrábané z polyetylénu (PE) alebo polypropylénu (PP). [1] [17]

Tieto druhy separátorov fungujú tiež ako tepelná poistka. Ak sa teplota článku priblíži teplote topenia separátoru (135°C pre PE a 165°C pre PP) dôjde k uzavretiu pórov separátoru. Na základe tohto javu boli vyvinuté trojvrstevné separátory (PP/PE/PP), ktoré pri vysokej teplote „vypnú“ článok a pritom si zachovávajú svoju celistvosť. [1]

### 2.1.3 Anódové materiály Li-ion akumulátorov

Anóda lítium-iónových článkov je tvorená kolektorom záporného prúdu pokrytým aktívnym materiálom. Ako kolektor prúdu na anóde sa používa medená fólia. Typické materiály záporných elektród lítium-iónových akumulátorov sú zobrazené v tabuľke Tab. 2.

Ako prvý materiál pre zápornú elektródu sa používalo čisté kovové lítium kvôli jeho vysokej teoretickej mernej kapacite, veľkej zápornej hodnote potenciálu a extra malej hustote (lítium je najľahší kov na Zemi). Pre problémy s bezpečnosťou a vysokú reaktivitu lítia, boli lítiové anódy nahradené zliatinami lítia s inými kovmi (napr. LiAl). Pretože väčšina zliatin lítia je krehkých, nebolo možné ich vyrobiť vo veľkých a tenkých rozmeroch a preto sa používali len v gombíkových alebo plochých lítiových batériách. [1]

Ďalším pokrokom v anódových materiáloch bolo využitie uhlíkových interkalačných materiálov, ktoré boli lákavé najmä z pohľadu bezpečnosti. Ako prvý uhlíkový materiál pre anódu sa využíval petrolejový koks, ktorý mal relatívne dobrú mernú kapacitu a bol stabilný v prítomnosti vtedy používaného propylénkarbonátu (PC). Problémom však bolo, že nepravidelnosti v štruktúre koksu časom spôsobovali jeho odlupovanie. Vzhľadom k tomu, že merná energia a kapacita lítium-iónového článku je vysoko závislá od použitého uhlíkového materiálu anódy a jeho plochy bol koks neskôr nahradený grafitom a tzv. MCMB uhlíkom (Mesocarbon Microbeads). Výhodou MCMB uhlíku je jeho vyššia kapacita vďaka väčšej ploche a to že sa po čase neodlupuje. Prírodný grafit je lákavým materiálom najmä kvôli nízkej cene. V súčasnosti sa ako anódový materiál používa široká škála uhlíkových materiálov medzi ktoré patria aj tzv. tvrdé uhlíky, ktoré sú finančne drahšie ale majú vyššiu teoretickú mernú kapacitu. [1] [9]

Materiál	Napäťový potenciál oproti lítiu [V]	Teoretická merná kapacita [Ah/g]
Li (kovové lítium)	0,0	3,860
LiAl	0,3	0,800
Li <sub>0,5</sub> C <sub>6</sub> (koks)	0,0 – 1,3	0,185
LiC <sub>6</sub> (MCMB, grafit)	0,0 – 0,1	0,372
Li <sub>x</sub> WO <sub>2</sub>	0,3 – 1,4	0,120
Li <sub>x</sub> MoO <sub>2</sub>	0,8 – 1,4	0,199
Li <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub>	1,5 – 2,7	0,266

Tab. 2 Typické anódové materiály Li-ion akumulátorov a ich základné rozdiely [1]

Počas prvého interkalačného procesu iónov lítia do štruktúry uhlíkového materiálu sú niektoré ióny lítia nezvratne pohltené za vzniku elektrónovo nevodivej pevnej vrstvy SEI (Solid Electrolyte Interface), čím dochádza k strate časti kapacity. Táto prvotná strata kapacity je závislá na druhu použitého uhlíkového materiálu a na roztoku elektrolytu. K pohlcovaniu iónov lítia a k strate kapacity dochádza pokým sa nevytvorí dostatočne silná vrstva SEI, ktorá zabráni tunelovému javu. Prvotný interkalačný proces je preto kritický. Po vytvorení SEI vrstvy sú ďalšie interkalačné procesy takmer 100% reverzibilné bez straty na kapacite článku. SEI vrstva je dôležitou súčasťou lítium-iónových akumulátorov, pretože umožňuje priechod iónov lítia, ale zabráňuje priechodu elektrónov a udržuje anódu počas cyklovania stabilnú. [1]

Ďalším druhom anódového materiálu sú zlúčeniny tranzitných kovov, ktoré majú vrstvenú štruktúru a tak umožňujú prechod iónov lítia. V zahraničnej literatúre sa označujú ako TM, TMC alebo TMO (Transit Metal Compounds/Oxides). Vďaka ich štruktúre môže byť lítium do nich interkalované a odinterkalované počas cyklovania článku. Tieto anódy majú podobné elektrochemické potenciály ako uhlíkové interkalačné materiály. Tieto druhy Li-ion článkov boli vyvinuté na základe Li-ion článku využívajúceho  $\text{TiS}_2$  ako interkalačný materiál anódy a  $\text{LiCoO}_2$  ako katódu. [1]

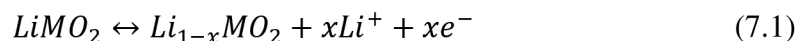
## 2.1.4 Katódové materiály Li-ion akumulátorov

Katóda je jednou z najdrahších častí lítium-iónového akumulátoru a má teda výrazný vplyv na jeho výslednú cenu. Kolektorom kladného prúdu na kladnej elektróde je hliníková fólia.

Súčasnú katódové materiály sú pripravované v tzv. lítiovanom vybitom stave (tzn. že obsahujú atómy lítia), tak aby mohli byť spárované s anódami (bez obsahu lítia). Aby sa maximalizovala energetická hustota je nutné, aby bol potenciál katódového materiálu čo najvyšší oproti  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (alebo anódovému materiálu). Táto požiadavka obmedzuje výber katódových materiálov na zlúčeniny tranzitných kovov ako sú Mn, Fe, Co a Ni. Ako katódové materiály sa používajú oxidy (TMO) a polyaniontové zlúčeniny týchto tranzitných kovov. [19]

V prípade oxidov tranzitných kovov môžeme reakcie prebiehajúce v lítium-iónovom akumulátore obecné zapísať ako: [1]

Anódová reakcia:



Katódová reakcia:



Celková reakcia:



, kde  $\rightarrow$  značí nabíjanie akumulátoru

$\leftarrow$  značí vybíjanie akumulátoru

$\text{LiMO}_2$  je obecný zápis lítiovaného oxidu tranzitného kovu

$\text{C}$  je obecný zápis uhlíkového materiálu anódy

Dobré katódové materiály musia spĺňať celý rad požiadaviek: [1]

- Schopnosť interkalovať veľké množstvo lítia
- Schopnosť odinterkalovať lítium bez štrukturálnych zmien
- Vysoká energetická hustota
- Vysoký potenciál vzhľadom k lítiu
- Dobrá elektrónová vodivosť
- Nerozpustnosť v použitom elektrolyte a kompatibilita s ostatnými materiálmi článku
- Nízke náklady na prípravu

Od vytvorenia prvého Li-ion článku bolo vyvinutých a skúmaných mnoho elektródových materiálov a mnohé z nich sú dnes aj komerčne dostupné. Väčšina komerčne dostupných katódových materiálov má vrstevnatú štruktúru ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ) na rozdiel od  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ktorý má štruktúru spinelu. V komerčnej sfére má tento materiál veľký význam, pretože nespadá pod Goodenoughov a Mizuchimov patent z roku 1981, ktorý sa vzťahuje len na oxidové zlúčeniny s vrstevnatou štruktúrou. [1]

Katódové materiály môžeme z časového hľadiska deliť na :

- Materiály prvej generácie ( $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{LiNiO}_2$ )
- Materiály druhej generácie ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ )
- Materiály tretej generácie ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ )

Materiál	Štruktúra	Priemerný napätový potenciál oproti lítiu [V]	Teoretická merná kapacita [mAh/g]
$\text{LiCoO}_2$	Vrstevnatá	3,88	130-160
$\text{LiNiO}_2$	Vrstevnatá	3,55	200
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Spinelová	4,10	100-130
$\text{LiFePO}_4$	Olivínová	3,45	140-170

Poznámka: Hodnoty sa v závislosti od literatúry mierne líšia

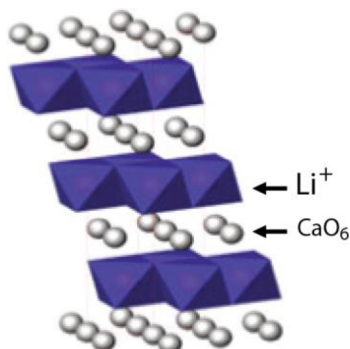
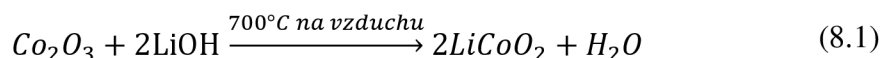
*Tab. 3 Typické katódové materiály Li-ion akumulátorov a ich základné rozdiely [1][19][20]*

#### 2.1.4.1 Oxid kobaltolítiny $\text{LiCoO}_2$

Oxid kobaltolítiny bol prvým komercializovaným oxidom tranzitného kovu. V súčasnosti je tento materiál ešte stále hojne využívaným katódovým materiálom pre lítium-iónové batérie používané v spotrebnej elektronike. [19]

Oxid kobaltolítiny a celkovo aj ostatné oxidy tranzitných kovov sa môžu pripraviť rôznymi spôsobmi, pričom kľúčovým prvkom je najmä cena použitých materiálov a technológie. Fyzikálne a elektrochemické vlastnosti výsledného materiálu pritom závisia na voľbe použitých materiálov a procese výroby. Tento materiál sa komerčne najčastejšie

pripravuje zmiešaním hydroxidu lítia alebo inej lítiovej soli a oxidu kovu za vysokej teploty. Tento proces výroby môže byť popísaný reakciou: [1]

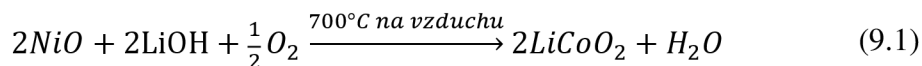


Obr. 7 Vrstevnatá štruktúra oxidu kobaltolítneho  $\text{LiCoO}_2$  [19]

$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  si zachováva štruktúrnu stabilitu len pre  $0 < x < 0,5$  a interkalačný proces je reverzibilný. Pre  $x \sim 0,5$  dochádza k zvýšeniu mernej kapacity a k zmene štruktúry sprevádzanej expanziou, ktorá vedie k tvorbe mikrotrhlín v časticiach. Ďalšou nevýhodou tohto materiálu je jeho vysoká reaktivita s elektrolytom pri vysokom stave nabitia (SOC), ktorá spôsobuje rozpúšťanie kobaltu. V snahe obmedziť tieto nevýhody boli skúmané rôzne povrchové úpravy  $\text{LiCoO}_2$  (pokrytie povlakmi ako napr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{LiFePO}_4$  a i.). Napriek tomu že  $\text{LiCoO}_2$  je dominantným materiálom pre katódy Li-ion článkov, jeho použitie je vzhľadom na cenu kobaltu obmedzené na akumulátory malých rozmerov. [19][21][22]

#### 2.1.4.2 Oxid nikelnatolítne $\text{LiNiO}_2$

Oxid nikelnatolítne je ďalším z oxidov tranzitných kovov. Oproti oxidu kobaltolítne je lacnejší a má vyššiu energetickú hustotu. Záujem o tento materiál ale klesá najmä z bezpečnostných dôvodov, kvôli jeho tepelnej nestabilite a tvorbe oxidu nikelnatého  $\text{NiO}$  a kyslíka. Výrobné procesy tohto materiálu sú zhodné s procesmi výroby  $\text{LiCoO}_2$ . Jeden z možných procesov výroby môže byť: [1][19]



Napriek tomu že má podobnú štruktúru ako  $\text{LiCoO}_2$  je tento materiál nestechiometrický. V priebehu syntézy môže dôjsť k strate lítia a k redukcii niekoľkých atómov Ni na  $\text{Ni}^{2+}$ , čo má nepriaznivé účinky na kvalitu materiálu ( $\text{Ni}^{2+}$  sú veľkosťou podobné  $\text{Li}^+$ ). Zloženie tohto materiálu tak môžeme zapísať ako  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  (kde  $0 < x < 0,2$ ) alebo presnejšie ako  $(\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+})_{3a}(\text{Ni}_x^{2+}\text{Ni}_{1-x}^{3+})_{3b}\text{O}_2$ . Ťažkosti so syntézou kvalitného  $\text{LiNiO}_2$  sú ďalšou nevýhodou tohto materiálu. [19]

### 2.1.4.3 Lítium-nikel-kobalt-oxid $\text{LiNiCoO}_2$

V snahe zmierniť, či zabrániť štrukturálnym chybám  $\text{LiNiO}_2$  bola nahradená časť atómov  $\text{Ni}$  atómami  $\text{Co}$  čo viedlo k zlúčeninám typu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ . Ukázalo sa že kobalt pomáha redukovať tieto poruchy a taktiež zlepšuje bezpečnosť (redukuje kyslíkové straty), ale so zvyšujúcim sa pomerom kobaltu klesá merná kapacita katódy. Vzniklo tak niekoľko katódových materiálov s rôznym pomerom zastúpenia atómami niklu a kobaltu, pričom najpoužívanejším je  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ . [1][19]

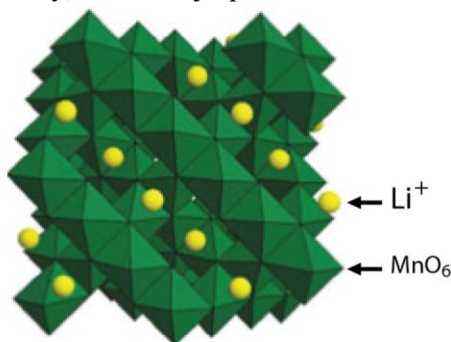
Materiál	Priemerný napäťový potenciál oproti lítiu [V]	Teoretická merná kapacita [mAh/g]
$\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$	3,70	190
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	3,73	205
$\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$	3,76	220

Tab. 4 Porovnanie vlastností 3 rôznych lítium-nikel-kobalt-oxidov vzhľadom na pomer atómov niklu a atómov kobaltu [1]

Pre ďalšie zlepšenie vlastností, bolo skúmané dopovanie tohto materiálu atómami iných materiálov ako napr.  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ . Vznikli tak nové katódové materiály ako napr.  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , ktorý zlepšil tepelné a elektrochemické vlastnosti katódy a v súčasnosti je aj komerčne dostupný. [19]

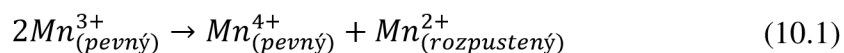
### 2.1.4.4 Oxid manganitolitný $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (spinel)

Tento materiál má na rozdiel od  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{LiNiO}_2$  trojrozmernú rámcovú štruktúru (spinelovú). Názov „spinel“ obecné vyjadruje druh minerálu ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), ale tento termín sa používa pre všetky materiály, ktoré majú podobnú štruktúru. [1]



Obr. 8 Spinelová štruktúra oxidu dimanganolitého  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [19]

Tento materiál je perspektívny najmä vďaka jeho nízkej cene, dobrým elektrochemickým vlastnostiam a najmä vďaka jeho bezpečnosti. Nevýhodou je ale problém s rozpustnosťou mangánu a strata kapacity, čo ovplyvňuje najmä životný cyklus batérie. Pokles kapacity v spinelových článkoch je výsledkom niekoľkých procesov, z ktorých najvýraznejším je rozpustenie  $\text{Mn}^{2+}$  do elektrolytu v dôsledku disproporcie (reakcia pri ktorej sa látka súčasne oxiduje aj redukuje a tvorí dva odlišné produkty) v jeho prítomnosti. Toto rozpustenie popisuje rovnica reakcie:[1][19]

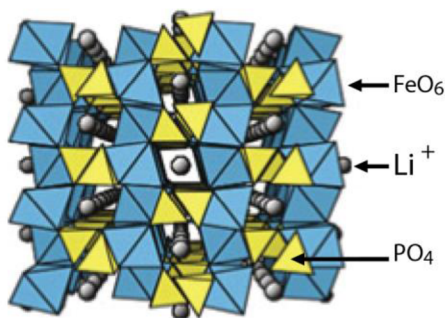


Počas skladovania a životného cyklu týchto článkov tak dochádza k značnej strate ich kapacity. Aby sa tomu zabránilo, boli testované rôzne povlaky. Vznikli tak modifikované spinelové štruktúry, ktoré zlepšili stabilitu a znížili straty.

#### 2.1.4.5 Lítium-železo-fosfát LiFePO<sub>4</sub>

V prírode sa vyskytuje ako minerál (trifylín), ale vzhľadom k nepravidelnostiam v štruktúre je nepoužiteľný a používa sa len syntetizovaný LiFePO<sub>4</sub>. Využitie tohto materiálu pre elektródy lítium-iónových článkov prvýkrát popísal John Goodenough v roku 1997. Výhodou tohto materiálu oproti klasickému LiCoO<sub>2</sub> je najmä jeho nízka cena, žiadna toxicita a vysoká termálna stabilita. Vďaka malému redoxnému potenciálu 3,45 V Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> voči Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> je tento materiál štrukturálne stabilný, ale na úkor nižšej energetickej hustoty. Ďalšou výhodou je, že nedochádza k úniku kyslíka z materiálu kvôli silným kovalentným väzbám medzi fosforom a kyslíkom. V súvislosti s týmito vlastnosťami je lítium-železo-fosfát stabilný až do 5,4 V, kvôli čomu sa často používa ako povlak pre vrstevnaté a spinelové zlúčeniny. [21][22]

Nevýhodou tohto materiálu je ale jeho nízka vodivosť. Túto nevýhodu možno obmedziť zmenšením veľkosti častíc alebo pokrytím povrchu uhlíkom, či inou vodivou vrstvou. Pokrytie povrchu uhlíkom napomáha k zvýšeniu vodivosti a taktiež k zníženiu veľkosti častíc. Voľba vhodného uhlíkového materiálu pre pokrytie LiFePO<sub>4</sub> je veľmi dôležitá. Je nutné sa vyhnúť oxidácii železa a použiť dostatočne vodivý uhlíkový materiál. Vodivosť uhlíkového povlaku narastá s teplotou jeho nanášania. Je ale nežiadúce zahriať LiFePO<sub>4</sub> nad teplotu 800°C, kedy sa začne tvoriť Fe<sub>2</sub>P, ktorý síce rapídne zvyšuje vodivosť ale je rozpustný v elektrolyte a výrazne skracuje životnosť batérie. Pre teploty menšie ako 800°C je nutné použiť vodík ako redukčné činidlo. Použitý uhlíkový materiál je preto vždy organický, pretože obsahuje uhlík aj vodík. [21][22]



Obr. 9 Olivínová štruktúra LiFePO<sub>4</sub> [19]



## 2.2 Perspektívne lítiové akumulátory

V súčasnosti prebieha mnoho výskumov s cieľom zlepšiť vlastnosti lítium-iónových akumulátorov. Tieto výskumy sú zamerané na všetky zložky Li-ion akumulátorov (anódové materiály, katódové materiály, elektrolyty, separátory). Medzi najperspektívnejšie sa radia najmä výskumy katódových materiálov a to konkrétne síry a kyslíku, ako aktívnych materiálov katódových elektród lítium-iónových akumulátorov. Výsledkom týchto výskumov sú batérie novej generácie (Li-S a Li-O) s podstatne vyššou energetickou hustotou než akú dosahujú konvenčné lítium-iónové akumulátory. Ich vysoká energetická hustota ich robí príťažlivými najmä pre oblasti elektroautomobilového priemyslu.

Obe tieto batérie využívajú väčšinou ako aktívny materiál anódy čisté kovové lítium, čím došlo vlastne k návratu ku koreňom. Ako bolo už spomínané, lítium má vysokú teoretickú mernú kapacitu, veľkú zápornú hodnotu potenciálu a extra malú hustotu čo ho robí najperspektívnejším aktívnym materiálom pre batérie novej generácie. Nevýhodou lítia ako aktívneho materiálu anódy je ale tvorba dendritov počas cyklovania, ktoré môžu vyústiť v prerazenie separátoru a spôsobiť tak skrat. Tento bezpečnostný problém sa snažia mnohé výskumné skupiny vyriešiť napr. modifikáciami lítiových anód alebo nahradením čistého kovového lítia iným lítiovaným materiálom. Napríklad výskumný tím zo Standfordskej univerzity vo svojej publikácii [27] uvádza, že pokrytím anódy polymérovou nanovláknovou sieťou sa im podarilo problém s nekontrolovateľnou tvorbou dendritov vyriešiť (pri expanzii lítia udržuje anódu v stabilnom tvare), čoho výsledkom bol stabilnejší priebeh cyklovania a zvýšenie životnosti Li-S článku.

### 2.2.1 Lítium-kyslíkový akumulátor (Li-O<sub>2</sub>)

Prvýkrát bol lítium-kyslíkový akumulátor navrhnutý v roku 1976 (Littauer a Tsai), ale až o 20 rokov neskôr bol predstavený prvý prototyp Li-O<sub>2</sub> s aprotickým elektrolytom (1996 – Abraham a Jiang). Tento typ akumulátoru má vzhľadom k svojej vysokej teoretickej energetickej hustote 11400 Wh/kg najväčší potenciál stať sa prelomovým akumulátorom pre elektromobily, ale aby došlo k jeho komerčnému nasadeniu je nutné vyriešiť ešte mnoho problémov. Svojej vysokej energetickej hustote vďaka lítium-kyslíkový akumulátor najmä nízkej hustote použitých aktívnych materiálov (lítium a kyslík) a tomu, že kyslík, ako aktívny materiál katódy, nie je súčasťou článku, ale je získavaný zo vzduchu. [29]

Lítium-kyslíkové akumulátory sú v súčasnosti objektom ohromného množstva výskumov s cieľom vyriešiť najmä problémy vznikajúce medzi elektrolytom a katódou. Momentálne existujú štyri architektúry lítium-kyslíkových akumulátorov:

1. Li-O využívajúci aprotický tekutý elektrolyt
2. Li-O využívajúci vodný elektrolyt

3. Li-O využívajúci mix vodného elektrolytu (pre katódu) a aprotického elektrolytu (pre anódu)
4. Li-O využívajúci tvrdý elektrolyt

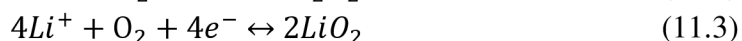
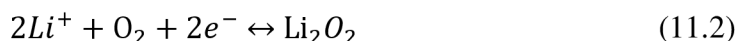
Napriek tomu, že základný elektrochemický princíp závisí hlavne na elektrolyte v okolí katódy, všetky tieto typy lítium-kyslíkových akumulátorov musia riešiť spoločný problém v podobe vytvorenia systému s vysokou priepustnosťou vzduchu, pričom musí zadržať produkty výsledných reakcií ktoré môžu znečistiť životné prostredie (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O). Najperspektívnejšou sa pritom javí konfigurácia využívajúca práve aprotický elektrolyt. [29]

Reakcie prebiehajúce v lítium-kyslíkovom akumulátore pri použití aprotického elektrolytu môžu byť zjednodušene zapísané ako:

Anódová reakcia:



Katódová reakcia:



Celková reakcia (→ vybíjanie, ← nabíjanie):



Pri vybíjaní článku dochádza k redukcii plynného kyslíku za tvorby pevného peroxidu lítia Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ktorý je nutné uskladniť v poróznej vodivej vrstve (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je slabý vodič). Najvýhodnejším materiálom schopným splniť túto funkciu je z hľadiska ceny a jednoduchosti výroby uhlík. Nevýhodou použitia uhlíkového materiálu je tvorba Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a iných lítiových karboxylátov pri potenciáloch presahujúcich 3,5 V voči Li/Li<sup>+</sup>, čo vedie k pasivácii elektródy a strate kapacity. Pri tomto rozklade elektrolytu je pritom nutné rozlišovať medzi hydrofilným a hydrofóbnym druhom uhlíku. Hydrofilný uhlík je pri rozklade elektrolytu aktívnejší než hydrofóbný uhlík. [28][29]

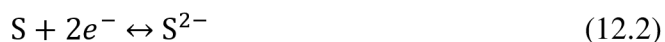
### 2.2.2 Lítium-sírový akumulátor (Li-S)

Na rozdiel od lítium-iónových akumulátorov lítium-sírový akumulátor nepracuje na princípe interkalačného procesu, ale je konverzným typom batérie a na jeho nabíjanie a vybíjanie sa podieľajú elektrochemické reakcie. [8][20]

Anódová reakcia:



Katódová reakcia:



Celková reakcia (→ vybíjanie, ← nabíjanie):

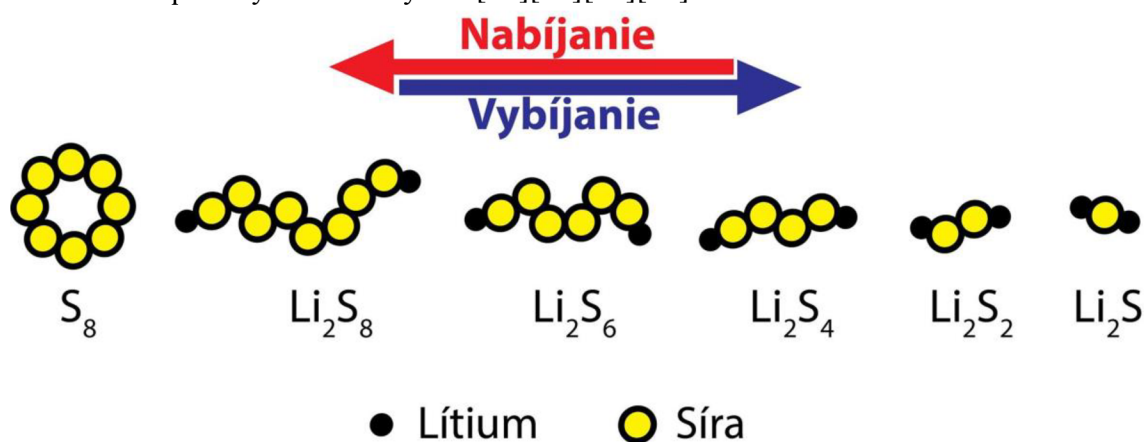


Síra je vďaka svojej vysokej teoretickej kapacite (1675 mAh/g), energetickej hustote (2600 Wh/kg), veľkej dostupnosti a nízkej cene perspektívnym nástupcom súčasných konvenčných aktívnych elektródových materiálov používaných pre kladné elektródy lítium-iónových článkov. Nevýhodou síry je jej nízky potenciál voči Li/Li<sup>+</sup> a slabá elektrická vodivosť (síra je izolant). Síra je jedným z energeticky najperspektívnejších materiálov a vyskytuje sa vo veľkom množstve rôznych molekulových štruktúr. V prírode sa síra vyskytuje v molekule obsahujúcej 8 atómov síry, čo znamená že príhodnejší zápis rovnice celkovej reakcie je:

Celková reakcia (→ vybíjanie, ← nabíjanie):



Li<sub>2</sub>S sa ale pri vybíjaní formuje postupným prechodom z S<sub>8</sub> cez polysulfidy Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 8) až k Li<sub>2</sub>S (viď Obr. 10). Niektoré z týchto medziproduktov (Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> až Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) sú rozpustné v používanom elektrolyte a usadzujú sa na povrchu lítiovej anódy, čím vo výsledku dochádza k strate aktívneho materiálu katódy, k pasivácii anódy a k rýchlemu poklesu kapacity behom cyklovania. Aby sa tomuto problému zabránilo, je nutné uzavrieť síru do elektricky vodivej vrstvy schopnej prepustiť ióny lítia. Perspektívnou metódou, ako sa tomuto problému vyhnúť, je uzavretie síry do pórov amorfného uhlíku, uhlíkových nanovláken, či iných uhlíkových produktov alebo do vodivých polymérnych puzdier. Výhodou tejto modifikácie je tiež zvýšenie vodivosti aktívneho materiálu katódovej elektródy. Ďalším predmetom výskumov s cieľom zabrániť rozpúšťaniu polysulfidov je modifikácia použitých elektrolytov. [10][19][20][26]



Obr. 10 Vznik polysulfidov pri nabíjaní a vybíjaní akumulátoru Li-S [26]

Najväčšou nevýhodou lítium-sírových akumulátorov je najmä veľká objemová zmena pri nabíjaní a vybíjaní článku, čo spôsobuje na katóde mechanický stres a zhoršuje elektrický kontakt medzi uhlíkom a sírou. Tento objemový nárast môže spôsobiť rozpad aktívnej hmoty katódy. Tento problém je možné takisto obmedziť uzavretím síry do vodivých puzdier, ktoré katódu udržia pri objemových zmenách pokope. [10]

## 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V tejto časti diplomovej práce budú popísané metódy použité pre zmeranie elektrochemických vlastností elektród Li-S akumulátorov, postup prípravy týchto elektród a vyhodnotenie nameraných výsledkov.

### 3.1 Použité metódy merania

Pre zmeranie a porovnanie elektrochemických vlastností elektród Li-S boli zvolené dve metódy: cyklická voltametria a galvanostatické cyklovanie.

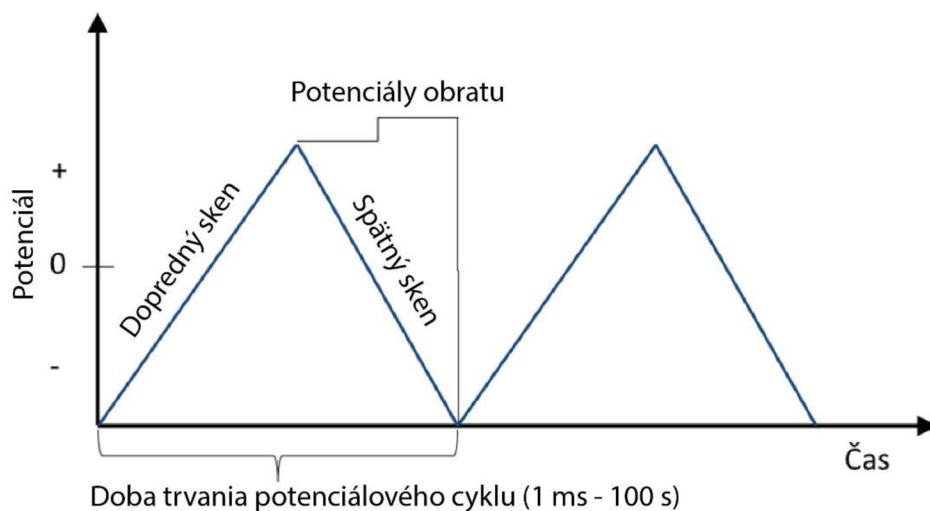
#### 3.1.1 Cyklická voltametria CV

Cyklická voltametria je metóda odvodená od polarografie. Skúmaná elektróda je ponorená do elektrolytu a tvorí tzv. pracovnú elektródu. Princíp cyklickej voltametrie spočíva v časovej zmene potenciálu priloženého na elektródy a v sledovaní prúdu prechádzajúceho elektródami.

Existujú dve možnosti zapojenia obvodu pre meranie pomocou cyklickej voltametrie. Jedná sa o dvojbodové a trojbodové zapojenie.

V dvojbodovom zapojení je napätie zo zdroja priložené na pracovnú a referenčnú elektródu a je merané voltmetrom. Prúd prechádzajúci článkom medzi pracovnou a referenčnou elektródou je meraný ampérmetrom. Pretože referenčná elektróda nie je polarizovaná a jej potenciál je konštantný, mení sa so zmenou priloženého napätia len potenciál pracovnej elektródy.

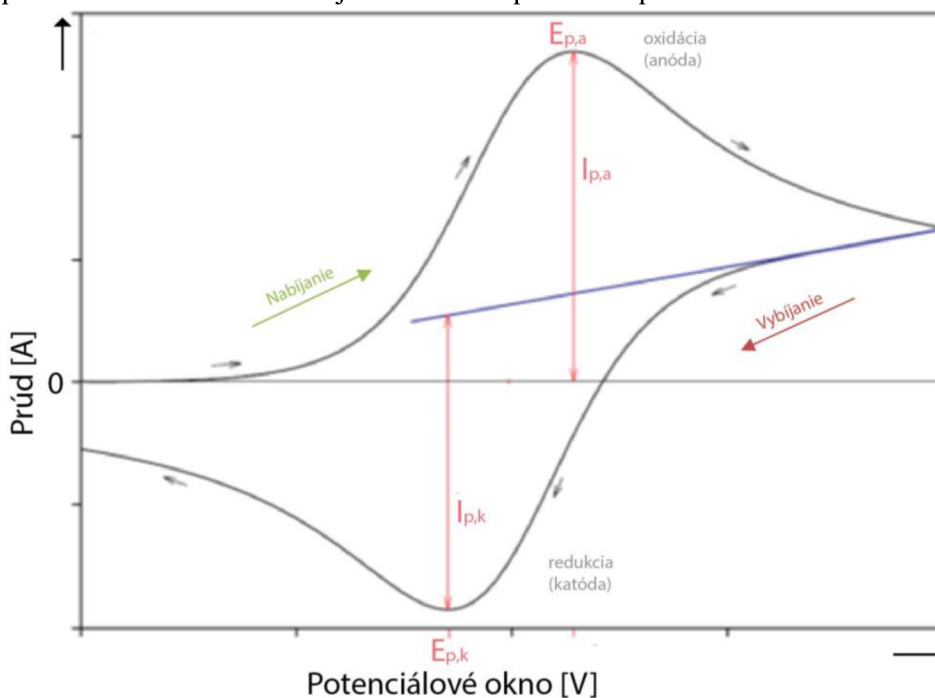
Trojbodové zapojenie je v praxi častejšie používané. Rozdiel spočíva v tom, že je zapojenie doplnené o pomocnú elektródu. Prúd prechádza medzi pomocnou a pracovnou elektródou a skutočný potenciál pracovnej elektródy je meraný medzi pracovnou a referenčnou elektródou pri nulovom prúde. Zdrojom napätia je v tomto prípade potenciostat. Ten cyklicky navyšuje a znižuje potenciál na pracovnej elektróde voči referenčnej elektróde. Lineárne zvyšovanie potenciálu od počiatočného (initial) k zlomovému (vertex) potenciálu sa nazýva dopredný sken (forward scan) a znižovanie potenciálu od zlomového ku konečnému (final) potenciálu sa nazýva spätný sken (reverse scan). Strmosť dopredného a spätného skenu je závislá na rýchlosti nabíjania a vybíjania (scan rate [V/s]).



Obr. 11 Priebeh potenciálu počas merania cyklickej voltametrie [24]

Hlavný význam cyklickej voltametrie spočíva v skúmaní elektródových reakcií. Pomocou tejto metódy je možné zistiť, koľko elektrónov sa zapája do týchto reakcií, rýchlostnú konštantu (určená vzdialenosťou medzi vrcholmi), následné reakcie, vratné a nevratné procesy.

Cyklické zmeny napätia pritom vyvolávajú zmeny prúdu, ktoré sú zaznamenávané. Výsledkom cyklickej voltametrie je teda závislosť prúdu pretekajúceho sústavou na priloženom napätí, tzv. voltamogram. Vykreslenie voltamogramu prebieha zľava doprava, pričom anodický prúd smeruje hore a katodický dole od nulovej osy (voltamogram podľa IUPAC). Na spôsob vykreslenia voltamogramu je nutné si dávať pozor, pretože hlavne v americkej literatúre sa používa opačná orientácia osí.



Obr. 12 Příklad voltamogramu

### 3.1.2 Galvanostatické cyklovanie

Proces galvanostatického cyklovania spočíva v cyklickom nabíjaní a vybíjaní skúmaného článku. Pomocou tejto metódy je možné zistiť kapacitu skúmanej elektródy, zmenu potenciálu, hodnotu stredného napätia článku, cyklovateľnosť a i. Pri materiáloch citlivých na vlhkosť sa toto meranie uskutočňuje v boxoch s ochrannou atmosférou alebo v špeciálnych uzavretých celách. Princíp tejto metódy spočíva v prechode konštantného prúdu (nabíjacieho alebo vybíjacieho) medzi pracovnou a referenčnou elektródou. Sledovanou veličinou je pri tom napätie ako funkcia času. Veľkosť prúdu sa nastavuje ako podiel alebo násobok stanovenej vybíjacej kapacity elektródy (C – náboj dodaný za hodinu).

## 3.2 Priebeh merania

Experimentálna časť pozostávala z prvotnej prípravy materiálu pre kladné elektródy, jeho naniesenia na hliníkovú fóliu, vyseknutia diskových elektród (priemer 18 mm), zalisovania, zostavenia meracej cely a samotného merania. Všetky použité elektródy pri meraní boli pripravené z jednej várky, aby bolo možné efektívne porovnať namerané výsledky.

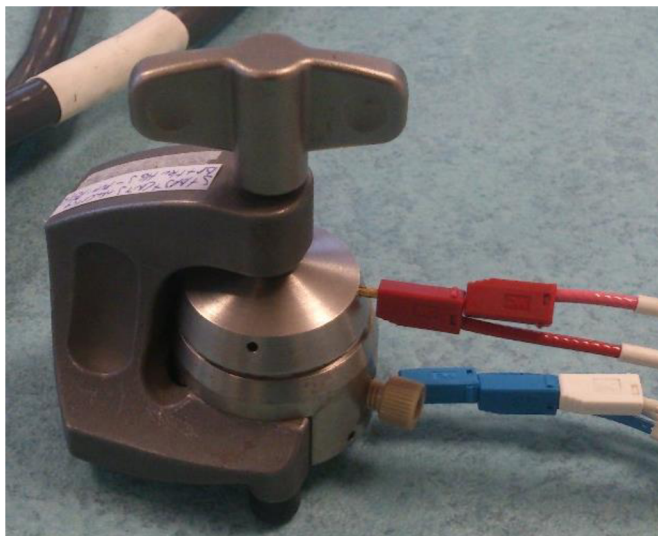
### 3.2.1 Príprava článku

Namiešala sa pasta v zložení 60 % síra (prášok Sigma-Aldrich  $\geq 99,5\%$ ), 30 % uhlík (Super P carbon black) a 10 % spojivo PVDF (Polyvinyliden fluorid).

Postup prípravy pasty bol nasledovný:

1. Rozpustenie spojiva v NMP (N – methyl – 2 – pyrrolidon)
2. Pridanie uhlíku a premiešanie
3. Pridanie síry a premiešanie
4. Miešanie výsledného produktu na magnetickej miešačke po dobu 24 hodín

Po 24 hodinovom miešaní sa výsledná pasta naniesla na hliníkovú fóliu pomocou náterovej tyče (aplikátor filmu, angl. coating bar), ktorá vytvorila vrstvu o výške 200  $\mu\text{m}$ . Výsledný produkt sa nechal vysušiť v peci po dobu 24 hodín pri teplote 50 °C. Po vysušení sa z produktu vysekli elektródy s požadovanými rozmermi (disková elektróda s priemerom 18 mm). Elektródy boli následne zalisované s použitím rôznych lisovacích tlakov a vložené do štandardného prípravku El-Cell©. Zloženie meracej cely prebiehalo v argónovom boxe. Ako záporná elektróda bolo použité lítium. Použitý separátor bol tvorený sklenenou tkaninou. Do meracej cely bol kvapnutý elektrolyt v zložení 0,25 mol/l  $\text{LiNO}_3$ , 0,75 mol/l LiTFSI (DME:DOL v pomere 2:1  $\rightarrow$  DME - 1,2-Dimethoxyethane, DOL - 1,3-dioxolane,  $\text{LiNO}_3$  – dusičnan lítny, LiTFSI - Lithium bistrifluoromethylsulfonyl imide).



Obr. 13 Štandardný prípravok – elektrochemická meracia cela El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD

### 3.2.2 Postup merania

Zložená elektrochemická meracia cela El-Cell<sup>®</sup> bola napojená na PC a meranie bolo zaistené programom EC-Lab<sup>®</sup>.

Potenciálové okno pri cyklickej voltametrii bolo nastavené v rozmedzí 1,8 – 3,0 V. Vhodnou hodnotou sa ukázalo využitie skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s, pri ktorej prebehli štyri cykly cyklickej voltametrie.

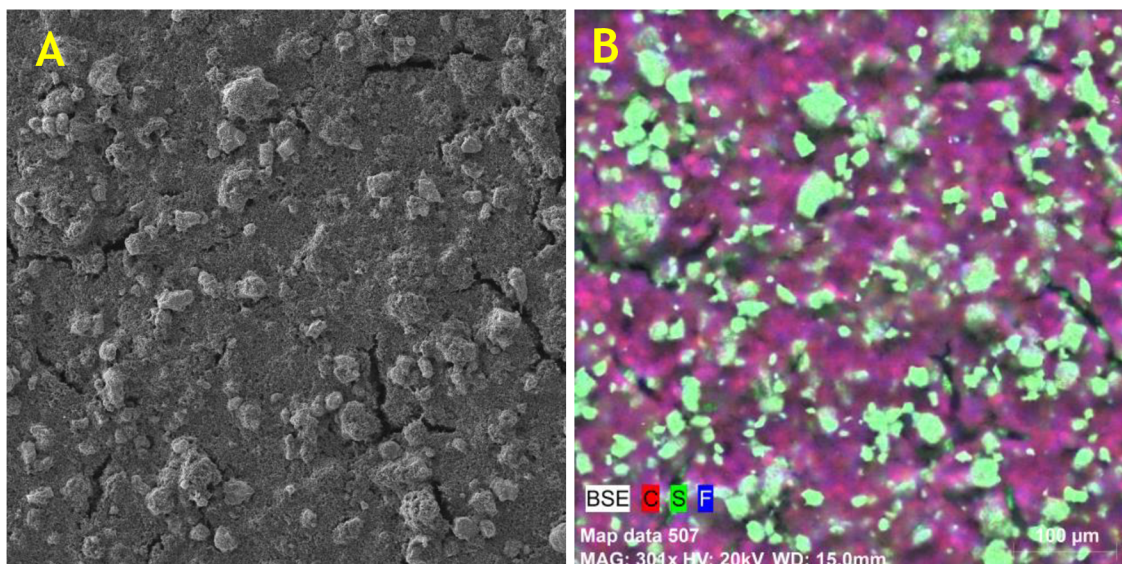
V ďalšom kroku merania boli spravené dva vybíjacie cykly. Potenciálové okno bolo nastavené v rozmedzí 1,8 – 2,8 V. Nabíjací/vybíjací prúd bol nastavený na 0,1C za predpokladu, že kapacita aktívneho materiálu je 1200 mAh/g. Dosiahnuté kapacity behom týchto cyklov boli použité na prepočet nabíjajúcich/vybíjajúcich prúdov pre následné galvanostatické cyklovanie.

S využitím kapacity z druhého cyklu bola prepočítaná veľkosť prúdu, ktorý bol nastavený na 0,2C. Potenciálové okno pri galvanostatickom cyklovaní bolo nastavené opäť v rozmedzí 1,8 – 2,8 V. Pri nabíjacom/vybíjacom prúde 0,2C prebehlo 20 cyklov galvanostatického cyklovania. Po skončení galvanostatického cyklovania pri 0,2C bol prúd zvýšený na 0,5C pre ďalších 5 cyklov, potom na 1C pre 5 cyklov a na 2C pre 5 cyklov. Ku koncu prebehlo opäť 5 cyklov pre hodnoty prúdu 1C, 0,5C a 0,2C.

Súčasťou experimentu bolo aj sledovanie morfológie povrchu pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu, kvalitatívna a kvantitatívna prvková analýza a sledovanie rozloženia prvkov na daných vzorkách elektród pred a po cyklovaní.

### 3.3 Elektróda č.1 - nelisovaná

Ako prvá bola pripravená elektróda bez použitia lisovacieho tlaku. Kontrolná elektróda bola analyzovaná pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom. V rámci analýzy pod SEM mikroskopom prebehla aj prvková analýza a mapovanie rozloženia prvkov v objeme elektródového materiálu.



Obr. 14 Elektróda č.1: **A)** Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 μm) **B)** Rozloženie prvkov (C, S, F)

Zobrazenie nelisovanej elektródy pod mikroskopom ukázalo nerovnosť a pórovitosť povrchu a tvorbu mikropuklín, ktoré vznikli pri vysekávaní a manipulácii s elektródou a pri jej sušení. Na prvkovej analýze je možné vidieť nerovnomerné rozloženie použitých chemických prvkov (zhluky síry).

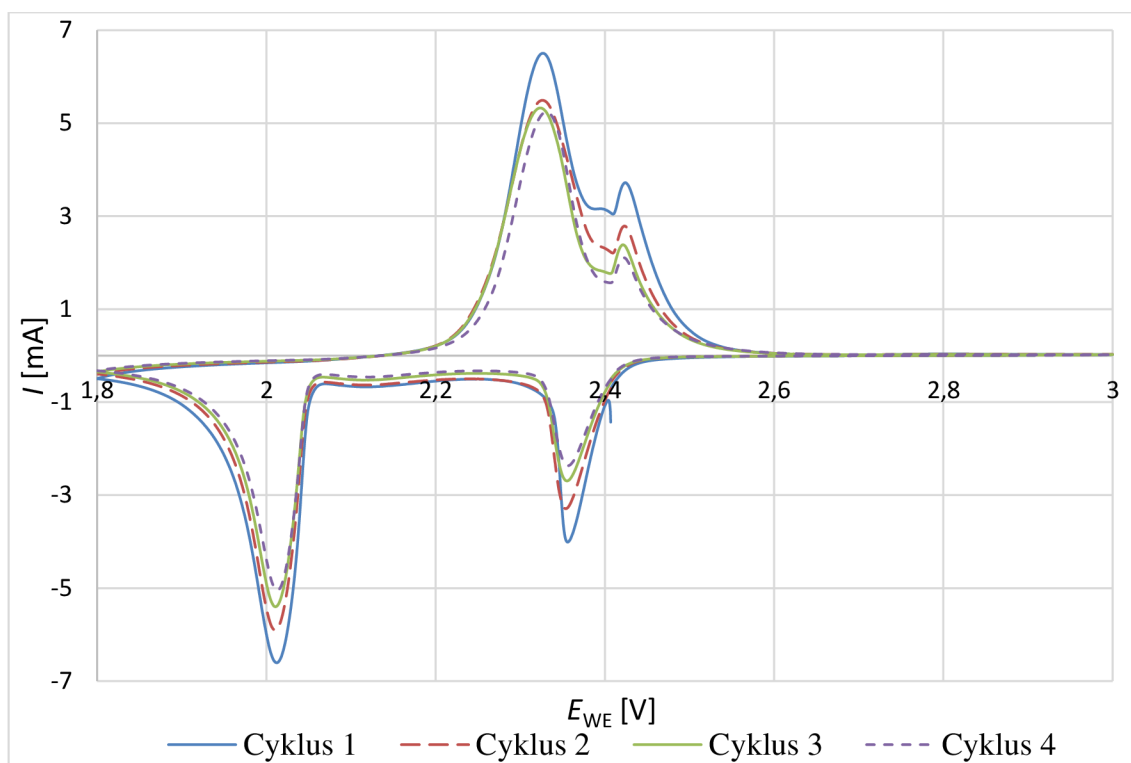
Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
<i>Uhlík</i>	78,57	88,93	37,86
<i>Síra</i>	14,64	6,21	2,38
<i>Fluór</i>	6,79	4,86	3,73

Tab. 5 Prvkové zloženie nelisovanej elektródy pred cyklovaním

Ako bolo už v kapitole 3.2.2 *Postup merania* spomenuté, potenciálové okno bolo nastavené v rozmedzí 1,8 – 3,0 V a prebehli štyri cykly cyklickej voltametrie pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s. Pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s je priebeh cyklickej voltametrie pri štyroch cykloch relatívne stabilný, ale s jasne viditeľnými kapacitnými stratami (viď Obr. 15). Z grafu je možné si všimnúť dva výrazné vrcholy pri vybíjaní aj pri nabíjaní sprevádzané menším vrcholom medzi nimi. Prvý vybíjaci vrchol sa nachádza pri potenciály 2,35 V a postupne klesá z -4,01 mA až na -2,37 mA, druhý menší vybíjaci vrchol sa nachádza v oblasti potenciálu 2,12 V a dosahuje hodnôt od -0,63 mA v prvom

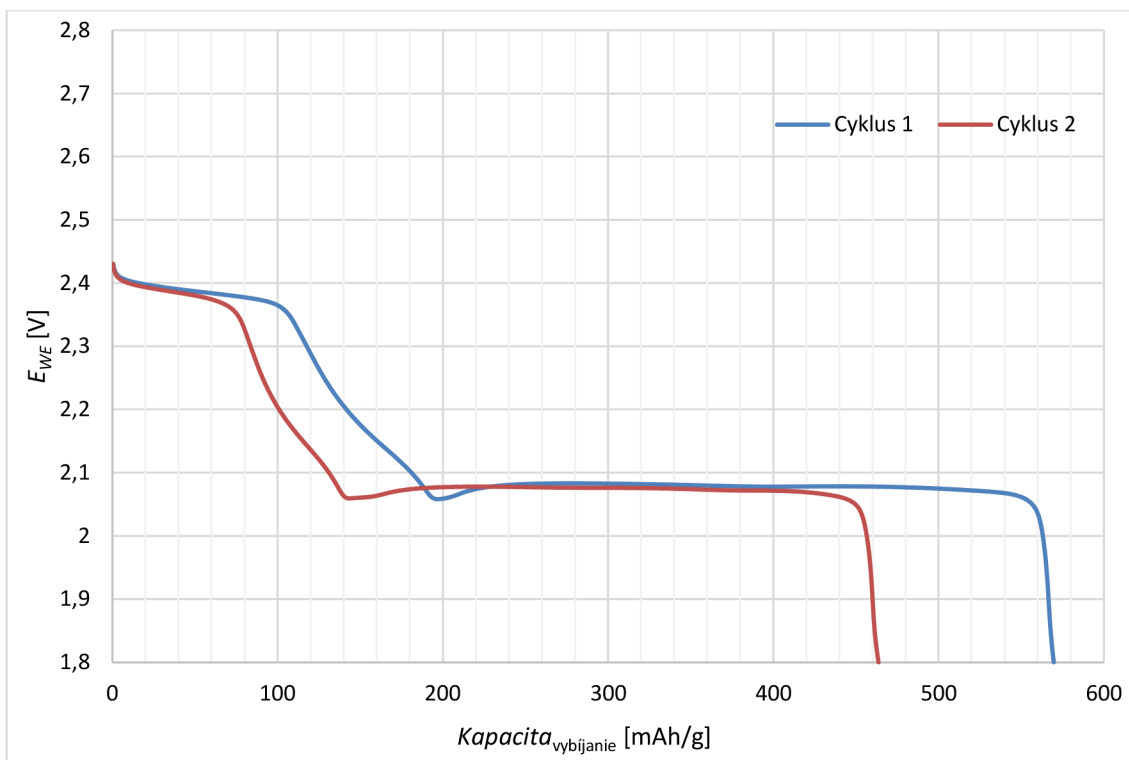


cykle po  $-0,46$  mA v poslednom cykle a tretí najväčší vybijací vrchol sa nachádza pri potenciály  $2,01$  V a dosahuje hodnôt od  $-6,61$  mA do  $-5,05$  mA. Pri nabíjaní sa prvý vrchol nachádza v oblasti potenciálu  $2,33$  V a dosahuje hodnôt od  $6,51$  mA v prvom cykle po  $5,25$  mA v štvrtom cykle, druhý vrchol pri potenciály  $2,39$  V s hodnotami od  $3,16$  mA po  $1,64$  mA a posledný vrchol sa nachádza pri potenciály  $2,42$  V s hodnotami od  $3,72$  mA do  $2,11$  mA.

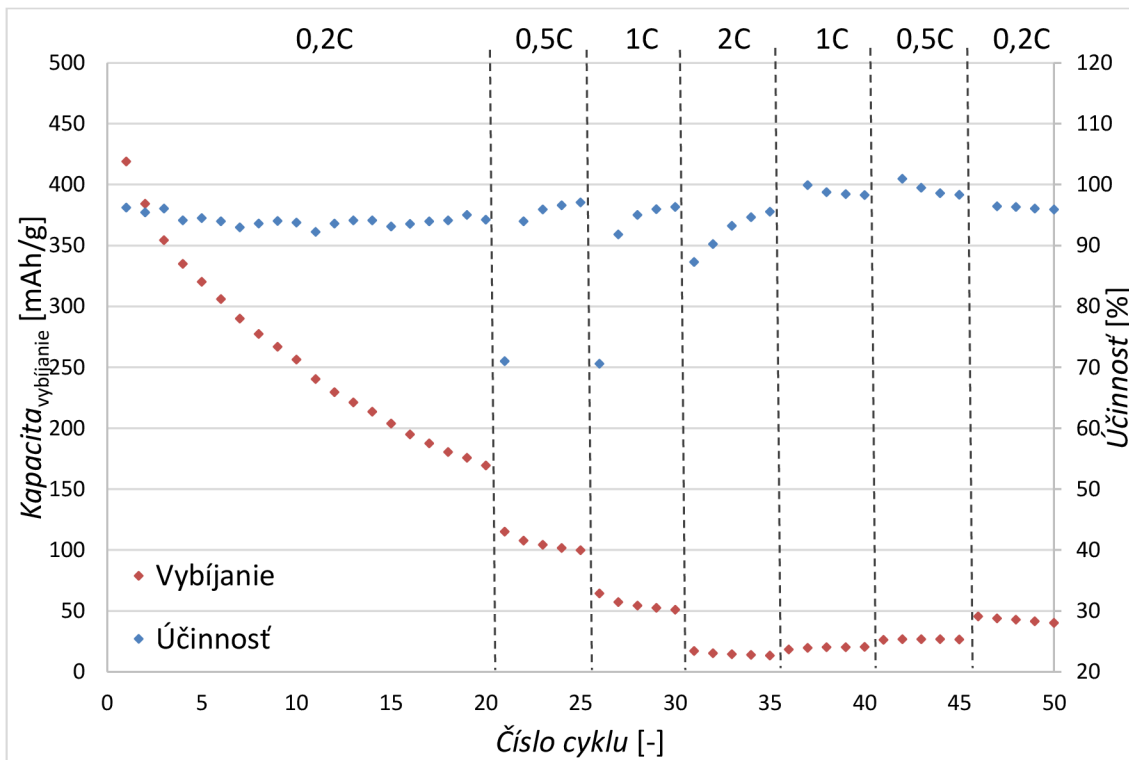


Obr. 15 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti  $0,1$  mV/s (Elektroda č.1)

Po cyklickej voltametrii bol nabíjací/vybíjací prúd nastavený na  $0,1C$  za predpokladu, že kapacita aktívneho materiálu je  $1200$  mAh/g a prebehli dva vybijacie cykly. Potenciálové okno bolo nastavené v rozmedzí  $1,8 - 2,8$  V. V grafe (Obr. 16) je možné si všimnúť dve relatívne stabilné platá pri  $2,38$  V a  $2,07$  V, ktoré sú spôsobené tvorbou polysulfidov. V prvom cykle je vybijacia kapacita  $569,90$  mAh/g aktívneho materiálu (síry) a v druhom cykle klesla na  $463,60$  mAh/g. S využitím kapacity z druhého cyklu bol prepočítaný nabíjací/vybíjací prúd a bolo zahájené galvanostatické cyklovanie.



Obr. 16 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektroda č.1)



Obr. 17 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektroda č.1)

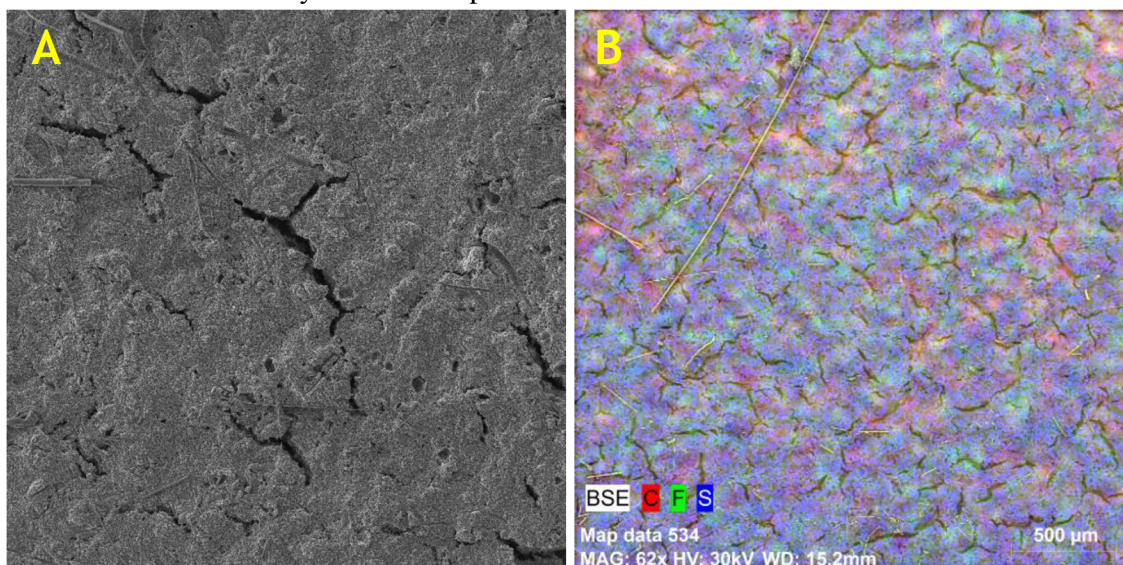
Z galvanostatického cyklovania je viditeľnejší výrazný pokles kapacity. Na obrázku Obr. 17 je možné si všimnúť že kapacita klesá exponenciálne. Vybrané hodnoty kapacity a jej percentuálny pokles je zobrazený v tabuľke (Tab. 6).

Cyklus číslo	1	20	25	30	35	40	45	50
Kapacita <sub>vybíjanie</sub> [mAh/g]	419,01	169,59	99,98	51,07	13,48	20,51	26,58	40,33
Percentuálne [%]	100	40,47	23,86	12,19	3,22	4,89	6,34	9,63

Tab. 6 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektroda č.1)

Z nameraných hodnôt je možné vidieť značný pokles kapacity počas cyklovania prúdom 0,2C, pokles kapacity pri zvýšení zaťaženia a slabú návratnosť kapacity pri opätovnom znižovaní zaťaženia. Kapacita v prvom vybíjacom cykle bola 419,01 mAh/g, pričom ku koncu vybíjania prúdom 0,2C klesla na 40,47 % (169,59 mAh/g) a pri dokončení cyklovania až na 9,63 % (40,33 mAh/g) pôvodnej hodnoty. Pri najvyššom zaťažení (prúdom 2C) došlo k poklesu kapacity v priemere na 3,50 % kapacity prvého cyklu. Postupným opätovným znižovaním zaťaženia bolo vidieť že článok sa už z veľkej záťaže nespamätal a došlo k výraznému poklesu oproti prvotným cyklovaniam.

Po meraní bola nelisovaná elektróda pre kontrolu opäť analyzovaná pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom.



Obr. 18 Elektroda č.1 po cyklovaní: A) Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 μm) B) Rozloženie prvkov (C, F, S)

Ako je z obrázku Obr. 18 možné vidieť, počas merania došlo k postupnému rozpúšťaniu aktívneho materiálu (síry) do elektrolytu, čo malo za následok obrovský úbytok aktívneho materiálu na elektróde (čomu zodpovedá výsledná extrémne nízka kapacita na konci galvanostatického cyklovania). Porovnaním s obrázkom Obr. 14 je vidieť, že kompletne zmizli z povrchu zhluky síry (v obrázku Obr. 14 je aktívny materiál zobrazený zelenou farbou a v obrázku Obr. 18 nedopatrením zobrazený modrou farbou). Zvyšný aktívny materiál sa rozložil rovnomerne v objeme elektródy.

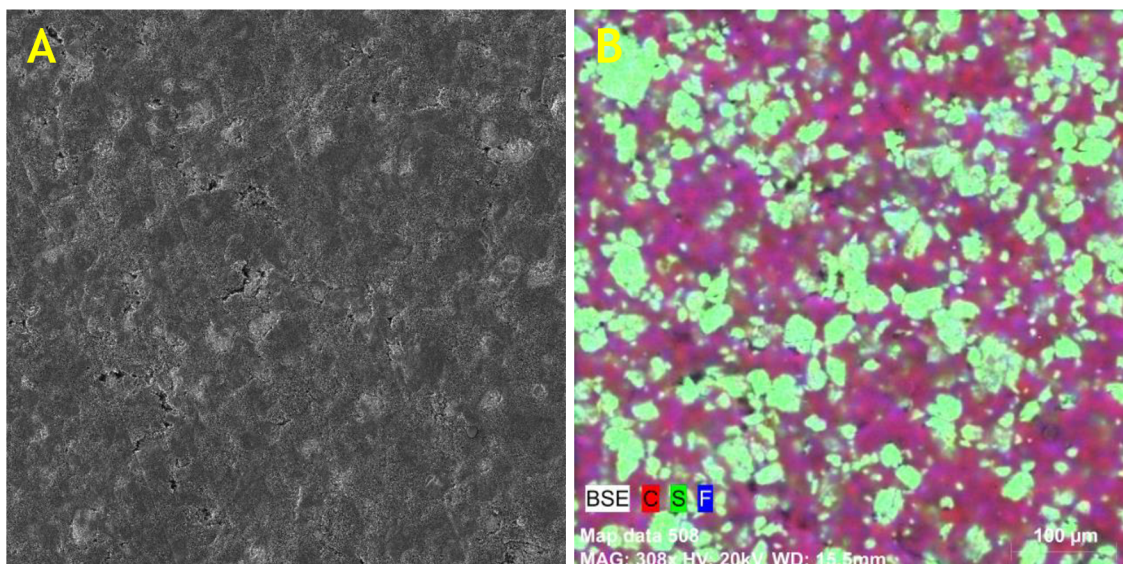
<b>Prvok</b>	<b>Hmotnostné zastúpenie [%]</b>	<b>Atómové zastúpenie [%]</b>	<b>Chyba Sigma 3 [%]</b>
<i>Uhlík</i>	28,04	37,48	10,08
<i>Síra</i>	13,21	6,61	1,48
<i>Fluór</i>	21,54	18,20	7,49
<i>Kyslík</i>	31,00	31,11	10,48
<i>Dusík</i>	5,21	5,97	2,55
<i>Sodík</i>	0,34	0,24	0,15
<i>Hliník</i>	0,33	0,20	0,13
<i>Kremík</i>	0,33	0,19	0,12

*Tab. 7 Prvkové zloženie nelisovanej elektródy po cyklovaní*

Porovnaním prvkového zloženia nelisovanej elektródy pred cyklovaním a po cyklovaní je vidieť, že po cyklovaní sa nachádzajú v elektróde navyše prvky ako kyslík, dusík, sodík, hliník a kremík. Je vidieť výrazné zvýšenie podielu kyslíku a zníženie hmotnostného podielu uhlíku. Zastúpenie hliníku môže byť odôvodnené rozpadom elektródového materiálu, čím došlo k prieniku elektrónového lúču k podkladovému materiálu elektródy. Výrazný podiel dusíku napovedá že došlo k nežiadúcemu vniknutiu zložky elektrolytu ( $\text{LiNO}_3$ ) do elektródového materiálu, čo prispelo k zníženiu kapacity danej elektródy. Prvky ako sodík a kremík sa do materiálu elektródy dostali pravdepodobne zo skleneného separátoru.

### 3.4 Elektróda č.2 - lisovací tlak 2,5 tony (406 kg/cm<sup>2</sup>)

Ďalšou vzorkou bola elektróda lisovaná tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup>. Opäť bola vyseknutá kontrolná elektróda a zalisovaná rovnakým tlakom a použitá pre potreby analýzy pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom, aby nedošlo ku kontaminácii a znehodnoteniu elektródy použitej pre meranie elektrochemických parametrov.



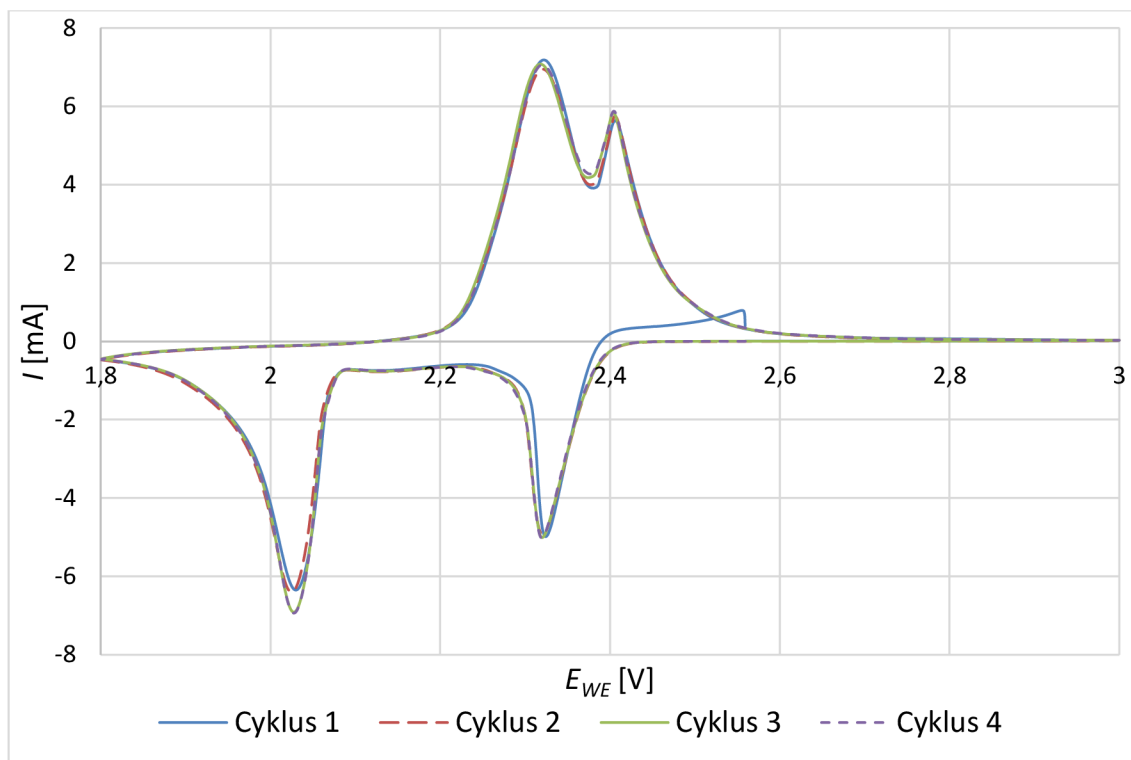
Obr. 19 Elektróda č.2: A) Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 µm) B) Rozloženie prvkov (C, S, F)

Porovnaním s predchádzajúcou vzorkou nelisovanej elektródy (Elektróda č.1) je vidieť, že zalisovaním tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup> došlo k vyrovnaniu povrchu, čiastočnému zaplneniu mikrotrhlín a k vtlačeniu sírových zhlukov hlbšie do materiálu elektródy a tým k zníženiu pórovitosti materiálu.

Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
Uhlík	77,26	88,43	37,26
Síra	16,58	7,11	2,67
Fluór	6,17	4,46	3,42

Tab. 8 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup> pred cyklovaním

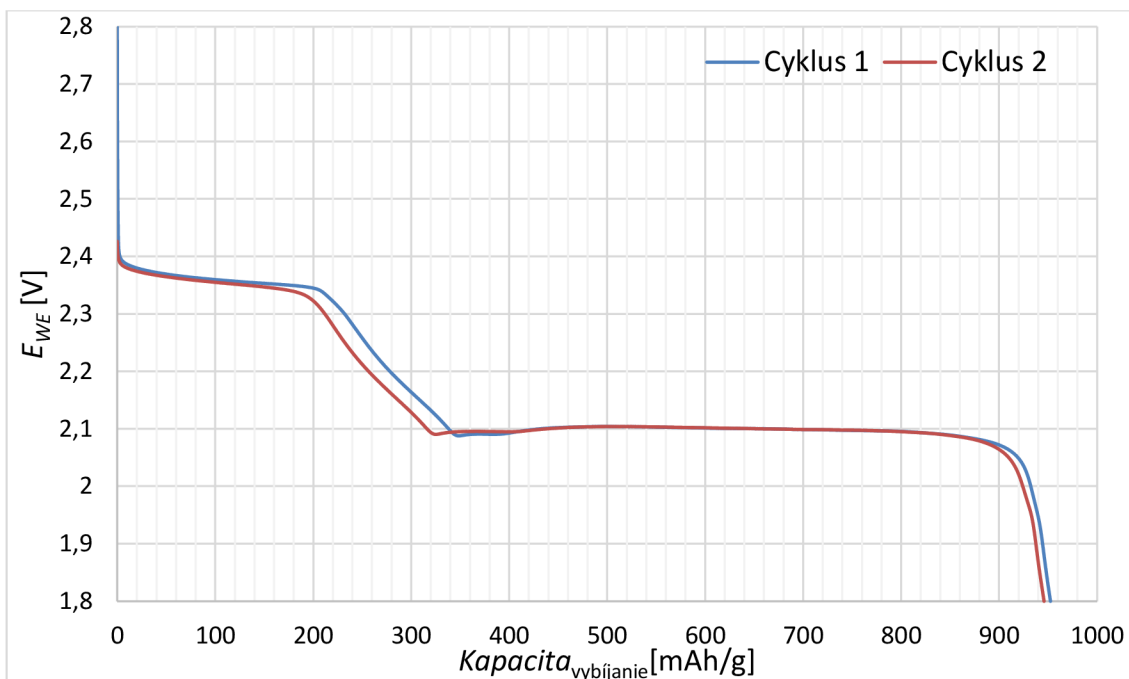
Z tabuľky prvkového zloženia elektródy lisovanej tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup> je vidieť, že oproti prvkovému zloženiu predchádzajúcej elektródy nedochádza k výraznejším zmenám. Hmotnostné zastúpenie aktívneho materiálu (síry) je pri elektróde lisovanej tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup> približne o 2% väčšie ako u predchádzajúcej elektródy na úkor zvyšných materiálov (uhlík a fluór).



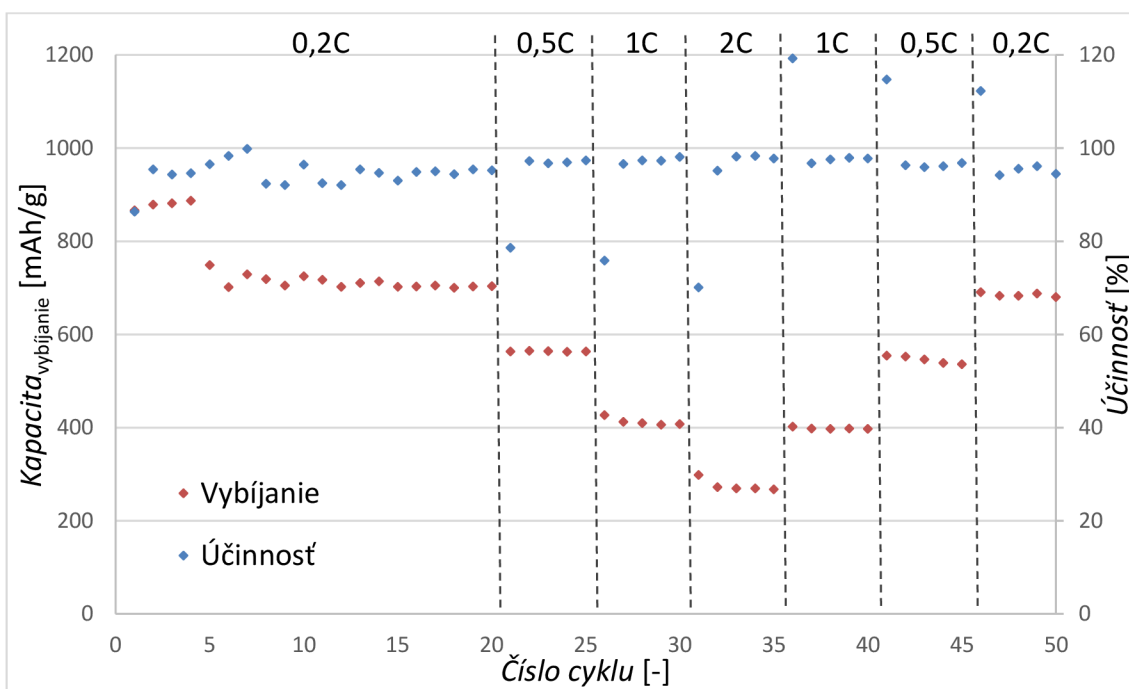
Obr. 20 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s (Elektroda č.2)

Cyklická voltmetria pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s je oproti predchádzajúcej nelisovanej elektróde podstatne lepšia, pretože nedochádza k tak výraznej strate kapacity pri cyklovaní. Prvý vybíjací vrchol nastáva pri potenciáli 2,32 V a pri všetkých 4 cykloch cyklickej voltametrie dosahuje hodnoty cca -5,00 mA. Druhý vybíjací vrchol je takmer nerozpoznateľný. Tretí (najväčší) vybíjací vrchol sa nachádza v okolí potenciálu 2,03 V a nadobúda hodnôt od -6,35 mA v prvom cykle do -6,94 mA v poslednom cykle. Pri nabíjaní sa prvý nabíjací vrchol vyskytuje pri potenciáli 2,32 V a nadobúda hodnôt od 7,19 mA v prvom cykle do 7,07 mA v poslednom cykle. Oproti nelisovanej elektróde je vidieť že menší vrchol sa vo voltamograme elektródy č.2 (Obr. 20) v dôsledku blízkych potenciálov oboch výrazných vrchol nenachádza. Posledný nabíjací vrchol sa vyskytuje pri potenciáli 2,40 V a nadobúda hodnôt od 5,64 mA v prvom cykle do 5,88 mA vo štvrtom cykle cyklickej voltametrie.

Z prvých dvoch vybíjacích charakteristík (Obr. 21) pri prúde 0,1C za predpokladu kapacity aktívneho materiálu 1200 mAh/g sa opäť ukazuje, že nedochádza počas cyklovania k výraznej strate kapacity. Opäť sú viditeľné dve stabilné platá, tentokrát pri potenciáloch 2,35 V a 2,10 V. V prvom cykle dosiahla vybíjacia kapacita hodnotu 952,35 mAh/g a v druhom cykle 945,98 mAh/g. Porovnaním s predchádzajúcou vzorkou (nelisovaná elektróda) je kapacita takmer dvojnásobná a dochádza len k jej minimálnej strate medzi cyklami. S využitím kapacity 945,98 mAh/g z druhého cyklu bol prepočítaný nabíjací/vybíjací prúd a bolo zahájené galvanostatické cyklovanie.



Obr. 21 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektróda č.2)



Obr. 22 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektróda č.2)

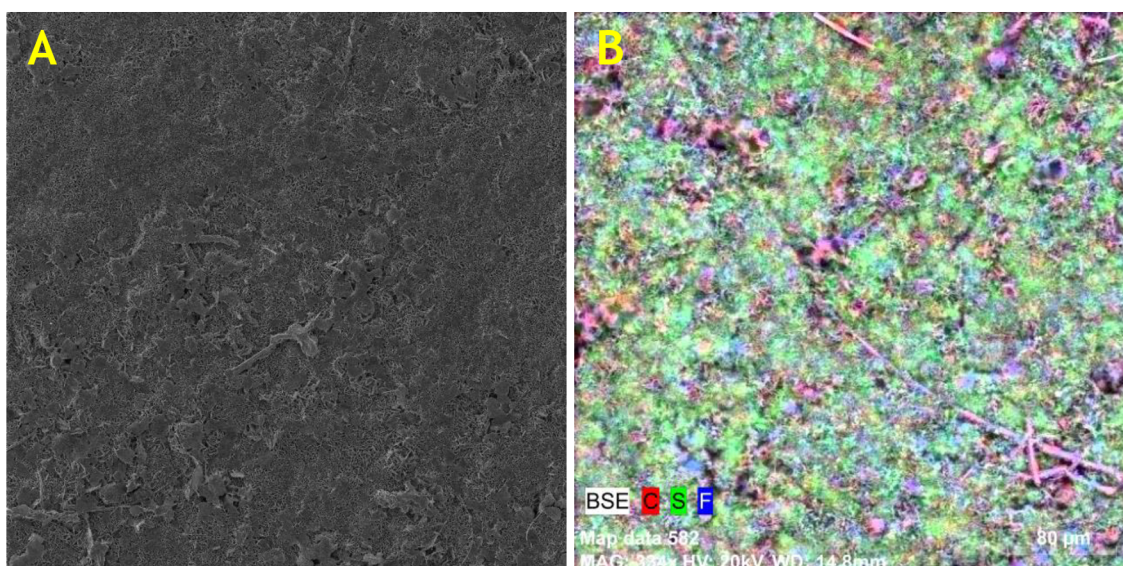
Cyklus číslo	1	20	25	30	35	40	45	50
Kapacita <sub>vybijanie</sub> [mAh/g]	866,05	703,89	563,15	407,40	267,43	397,12	536,26	679,92
Percentuálne [%]	100,00	81,28	65,02	47,04	30,88	45,85	61,92	78,51

Tab. 9 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektróda č.2)

Z grafu galvanostatického cyklovania elektródy lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  je možné vidieť, že pokles kapacity je počas cyklovania viditeľne menší a jej návratnosť po opakovanom zaťažení je lepšia. Z nameraných hodnôt je vidieť, že kapacita v piatom cykle galvanostatického cyklovania prúdom  $0,2\text{C}$  klesla o cca  $140,00 \text{ mAh/g}$ . Tento pokles je možné vysvetliť miernou stratou súdržnosti elektródového materiálu vplyvom cyklovania, ktoré spôsobovalo konštantný mechanický nápor na spoje elektródového materiálu. V ďalších cykloch galvanostatického cyklovania prúdom  $0,2\text{C}$  sa kapacita relatívne ustálila a k ďalšiemu výraznému poklesu kapacity pri prúde  $0,2\text{C}$  už nedošlo.

Z tabuľky nameraných hodnôt galvanostatického cyklovania elektródy lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  je vidieť, že kapacita v prvom cykle galvanostatického cyklovania prúdom  $0,2\text{C}$  bola  $866,05 \text{ mAh/g}$ , čo je viac ako dvojnásobok kapacity prvého cyklu predchádzajúcej nelisovanej elektródy. Ku koncu cyklovania prúdom  $0,2\text{C}$  klesla kapacita len na  $81,28 \%$  pôvodnej hodnoty. Pri cyklovaní prúdom  $2\text{C}$  (najvyššej záťaži) klesla kapacita na  $30,88 \%$ , čo je viditeľne menší percentuálny pokles, než pri nelisovanej elektróde ( $3,22 \%$ ). Pri postupnom návrate na nižšie zaťaženie (cykly 36-50), je vidieť že návratnosť kapacity na pôvodné hodnoty (pri rovnakom prúde) je približne  $97,47 \%$  pre cyklovanie prúdom  $1\text{C}$ ,  $95,23 \%$  pri cyklovaní  $0,5\text{C}$  a  $96,59 \%$  pri cyklovaní prúdom  $0,2\text{C}$ . Túto návratnosť je možné vidieť aj z grafu galvanostatického cyklovania, kde sú kapacity počas opätovného cyklovania prúdmi  $0,2\text{C}$ ,  $0,5\text{C}$  a  $1\text{C}$  približne na rovnakej úrovni ako počas prvotného cyklovania týmito prúdmi.

Porovnaním grafu galvanostatického cyklovania nelisovanej elektródy s grafom galvanostatického cyklovania elektródy lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  je vidieť, že pri elektróde lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  nedochádza k tak výraznému poklesu kapacity počas cyklovania jednotným prúdom.



Obr. 23 Elektróda č.2 po cyklovaní: A) Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie  $500\times$ , zobrazovacie pole  $415 \mu\text{m}$ ) B) Rozloženie prvkov (C, F, S)



Z obrázku rozloženia prvkov (Obr. 23) vidieť, že počas cyklovania sa zoskupenia aktívneho materiálu (zhluky síry) rozpustili a zvyšok aktívneho materiálu sa rovnomerne rozložil v povrchu elektródy. Porovnaním s predchádzajúcou nelisovanou elektródou je možné si všimnúť, že pri elektróde lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  je hmotnostné zastúpenie síry väčšie ako hmotnostné zastúpenie uhlíka.

<b>Prvok</b>	<b>Hmotnostné zastúpenie [%]</b>	<b>Atómové zastúpenie [%]</b>	<b>Chyba Sigma 3 [%]</b>
<i>Uhlík</i>	12,50	17,74	4,89
<i>Síra</i>	18,58	9,88	2,04
<i>Fluór</i>	9,20	8,25	3,51
<i>Kyslík</i>	56,37	60,05	18,11
<i>Dusík</i>	3,36	4,09	1,61

*Tab. 10 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  po cyklovaní*

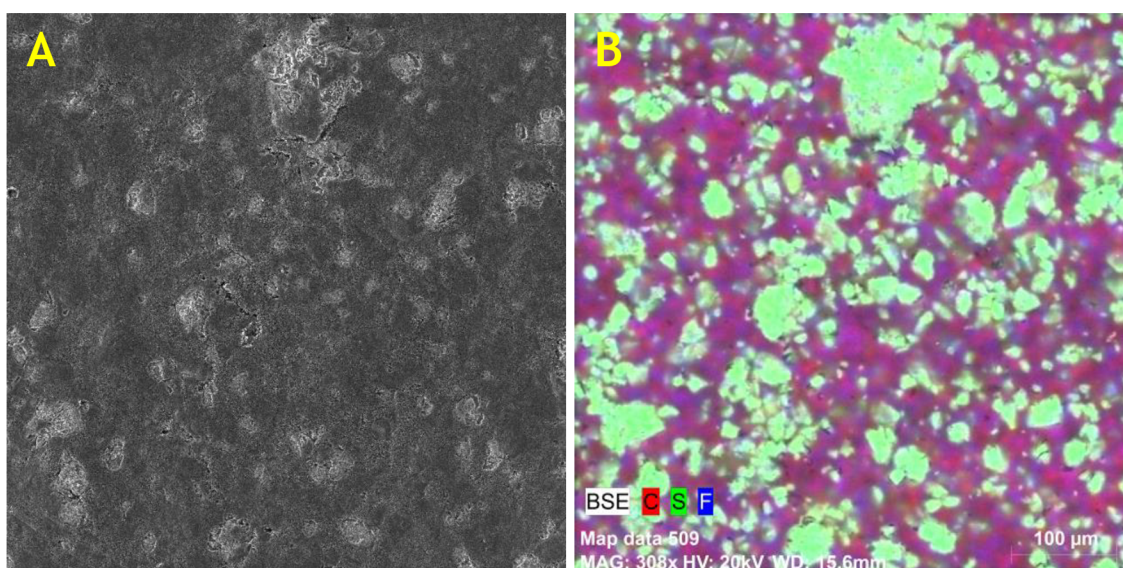
Z prvkového zloženia elektródy lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  po cyklovaní je ďalej možné vidieť, že sa oproti necyklovanej elektróde objavili navyše prvky ako kyslík a dusík. Oproti prvkovému zloženie nelisovanej elektródy po cyklovaní je výrazne vyšší podiel kyslíka a nižší podiel dusíka, čo znamená že zložka elektrolytu aj pri elektróde lisovanej tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  prenikla do elektródového materiálu. Kyslík sa na elektródu pravdepodobne dostal z elektrolytu a z okolitého prostredia pri sušení elektródy. Elektródu po cyklovaní bolo nutné vysušiť aby nedošlo k zaneseniu nečistôt do rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Počas manipulácie s elektródou sa mohla taktiež do materiálu dostať (naviazať) voda z okolitej vlhkosti, pričom vodík nie je možné počas prvkovej analýzy pozorovať.

### 3.5 Elektróda č.3 - lisovací tlak 5 ton (812 kg/cm<sup>2</sup>)

Elektróda bola zalisovaná lisovacím tlakom 812 kg/cm<sup>2</sup> a kontrolná elektróda bola analyzovaná pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom. Po zalisovaní došlo k miernej delaminácii od hliníkovej fólie (zberaču kladného prúdu).



Obr. 24 Fotografia použitej elektródy po zalisovaní 5 tonami (812 kg/cm<sup>2</sup>)



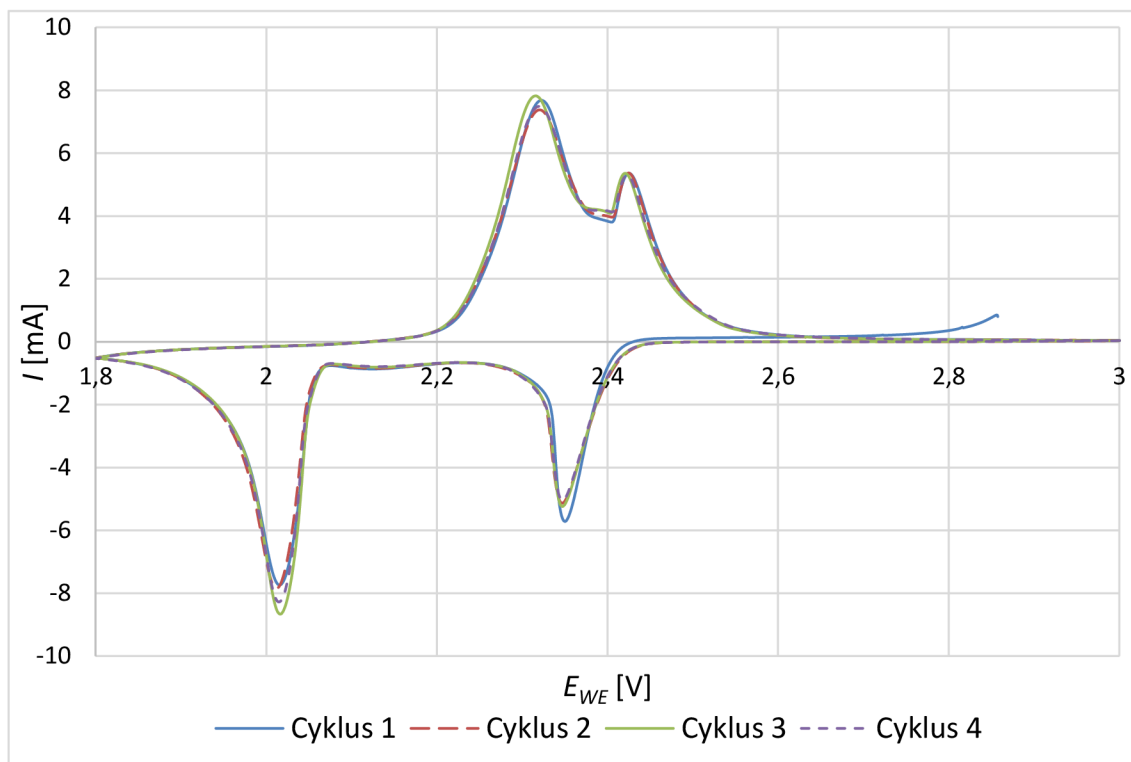
Obr. 25 Elektróda č.3: **A)** Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 μm) **B)** Rozloženie prvkov (C, S, F)

Využitie vyššieho lisovacieho tlaku (812 kg/cm<sup>2</sup>) pre zalisovanie elektródy spôsobilo hlbšie včlenenie síry do objemu elektródy a takmer úplné zacelenie mikrotrhlín.

Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
<i>Uhlík</i>	75,66	87,42	37,26
<i>Síra</i>	17,45	7,55	2,86
<i>Fluór</i>	6,89	5,03	3,84

Tab. 11 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 812 kg/cm<sup>2</sup> pred cyklovaním

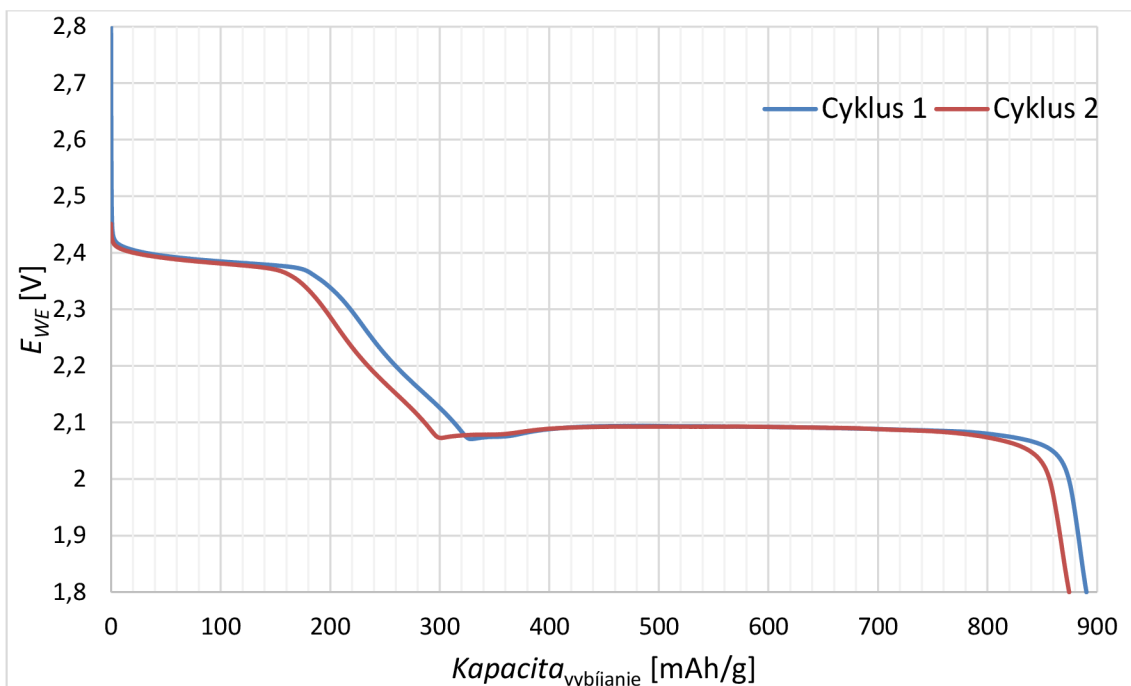
Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom  $812 \text{ kg/cm}^2$  je porovnateľné s predchádzajúcimi dvoma elektródami. Oproti predchádzajúcej elektróde je nižší hmotnostný podiel uhlíku a vyšší podiel síry a fluóru.



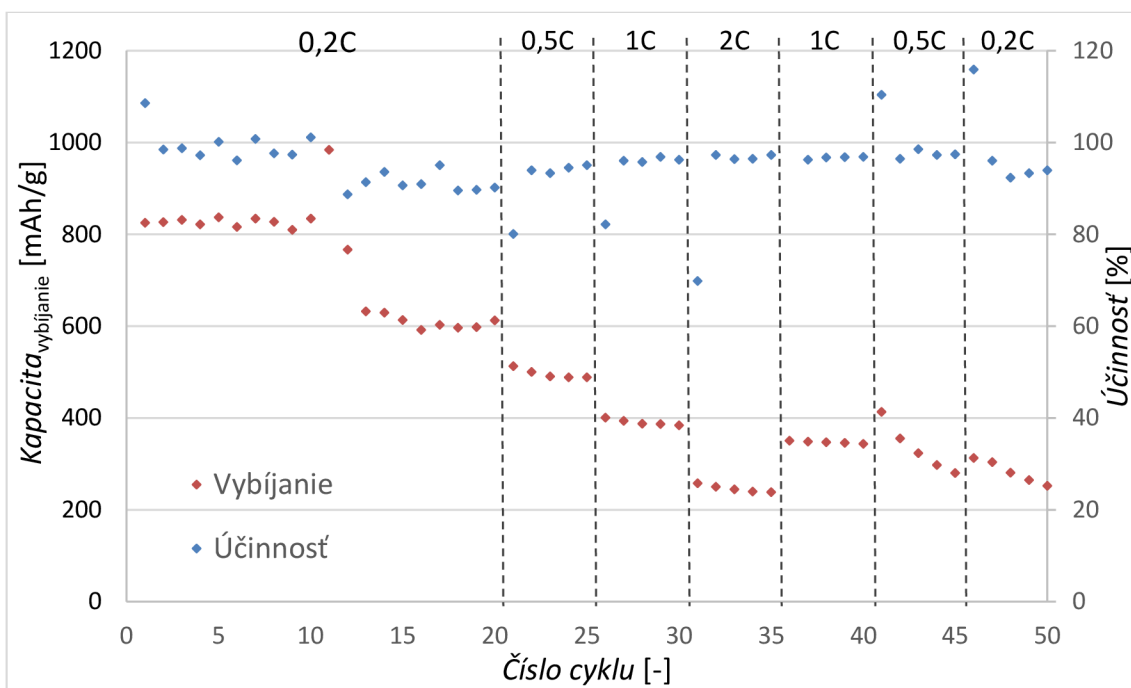
Obr. 26 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti  $0,1 \text{ mV/s}$  (Elektróda č.3)

Z cyklickej voltametrie pri skenovacej rýchlosti  $0,1 \text{ mV/s}$  je vidieť, že nedochádza k takému výraznému poklesu kapacity ako pri nelisovanej elektróde, podobne ako pri predošlej vzorke (Elektróda č.2). Prvý vybíjací vrchol pri potenciály  $2,35 \text{ V}$  nadobúda hodnoty  $-5,72 \text{ mA}$  v prvom cykle až  $-5,04 \text{ mA}$  vo štvrtom cykle, druhý menší vybíjací vrchol sa nachádza v okolí potenciálu  $2,12 \text{ V}$  dosahuje hodnoty od  $-0,86 \text{ mA}$  do  $-0,79 \text{ mA}$  a tretí (najväčší) vybíjací vrchol nachádzajúci sa v okolí potenciálu  $2,02 \text{ V}$  nadobúda hodnôt  $-7,74 \text{ mA}$  v prvom cykle až  $-8,28 \text{ mA}$  v poslednom cykle. Prvý nabíjací vrchol v okolí potenciálu  $2,32 \text{ V}$  má  $7,69 \text{ mA}$  v prvom cykle a  $7,49 \text{ mA}$  v poslednom. Druhý výrazný nabíjací vrchol pri potenciály  $2,42 \text{ V}$  nadobúda hodnôt v rozmedzí  $5,37$  až  $5,30 \text{ mA}$ .

Porovnaním prvotných vybíjacích charakteristík pri prúde  $0,1\text{C}$  predchádzajúcej elektródy (Obr. 21) s elektródou č.3 (Obr. 27), si je možné všimnúť výraznejší pokles kapacity medzi cyklami a jej nižšie hodnoty oproti hodnotám elektródy lisovanej polovičným tlakom. V prvom cykle dosiahla vybíjacia kapacita elektródy č.3  $890,25 \text{ mAh/g}$  a v druhom cykle  $874,52 \text{ mAh/g}$ .



Obr. 27 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektroda č.3)



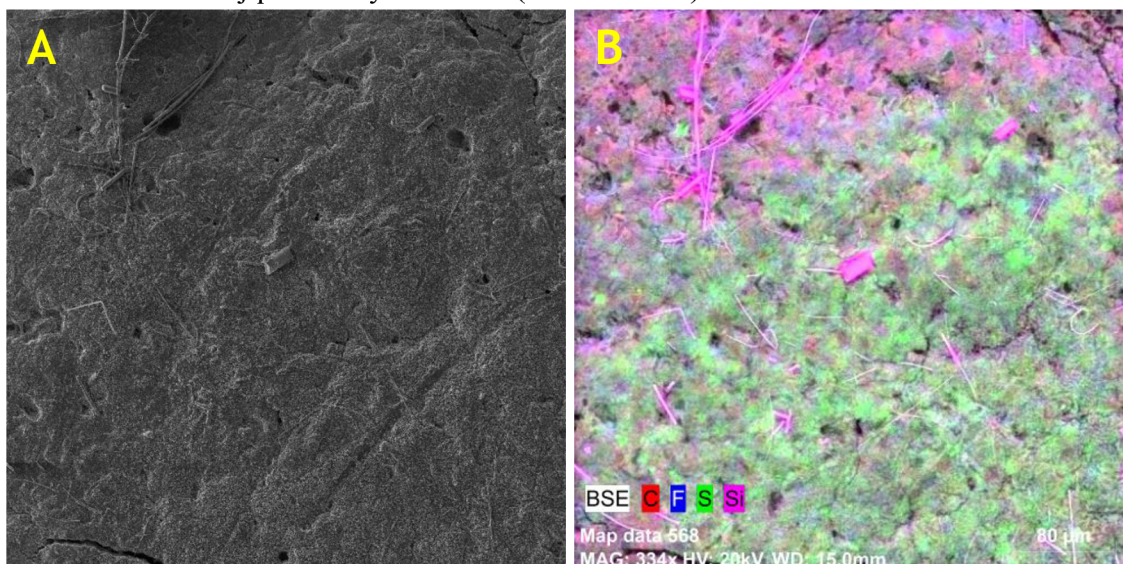
Obr. 28 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektroda č.3)

Cyklus číslo	1	20	25	30	35	40	45	50
Kapacita <sub>vybijanie</sub> [mAh/g]	824,84	612,08	488,00	383,85	237,80	343,54	280,26	251,87
Percentuálne [%]	100,00	74,21	59,16	46,54	28,83	41,65	33,98	30,54

Tab. 12 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektroda č.3)

Z galvanostatického cyklovania elektródy lisovanej tlakom  $812 \text{ kg/cm}^2$  vidieť mierny pokles kapacity oproti predošlej elektróde lisovanej polovičným tlakom. V jedenástom cykle galvanostatického cyklovania (prúdom  $0,2C$ ), došlo pravdepodobne k skratu a kapacita sa vyšplhala na hodnotu  $983,64 \text{ mAh/g}$ . Tento skrat spôsobil porušenie súdržnosti elektródového materiálu a v ďalších cykloch klesla kapacita približne na  $630,00 \text{ mAh/g}$ .

V prvom cykle galvanostatického cyklovania prúdom  $0,2C$  bola kapacita o niečo nižšia ako pri predošlej elektróde a jej hodnota dosahovala  $824,84 \text{ mAh/g}$ , pričom ku koncu cyklovania prúdom  $0,2C$  klesla na  $74,21 \%$  ( $612,08 \text{ mAh/g}$ ) pôvodnej hodnoty. Pri cyklovaní prúdom  $2C$  klesla kapacita na v priemere na  $30,00 \%$  pôvodnej hodnoty, pričom postupne behom piatich cyklov klesala až v piatom cykle dosiahla  $28,83 \%$  pôvodnej hodnoty. Pri opätovnom cyklovaní prúdmi  $0,5C$  a  $0,2C$  je vidieť že kapacita behom cyklovania rýchlo klesá a jej návratnosť na pôvodné hodnoty je výrazne horšia než pri elektróde lisovanej polovičným tlakom (elektróda č.2).



Obr. 29 Elektróda č.3 po cyklovaní: A) Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie  $500x$ , zobrazovacie pole  $415 \mu\text{m}$ ) B) Rozloženie prvkov (C, F, S, Si)

Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
<i>Uhlík</i>	28,34	37,50	9,23
<i>Síra</i>	13,18	6,53	1,36
<i>Fluór</i>	13,10	10,96	4,41
<i>Kyslík</i>	45,17	44,88	13,62
<i>Kremík</i>	0,22	0,12	0,10

Tab. 13 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom  $812 \text{ kg/cm}^2$  po cyklovaní

Oproti prvkovému zloženiu danej elektródy pred cyklovaním sa po cyklovaní nachádzajú v elektróde navyše prvky ako kyslík a kremík. Kremík je v tomto prípade zobrazený aj v obrázku Obr. 29B, kde je jasne vidieť že sa jedná o materiál skleneného separátoru, ktorý sa dostal na elektródu.

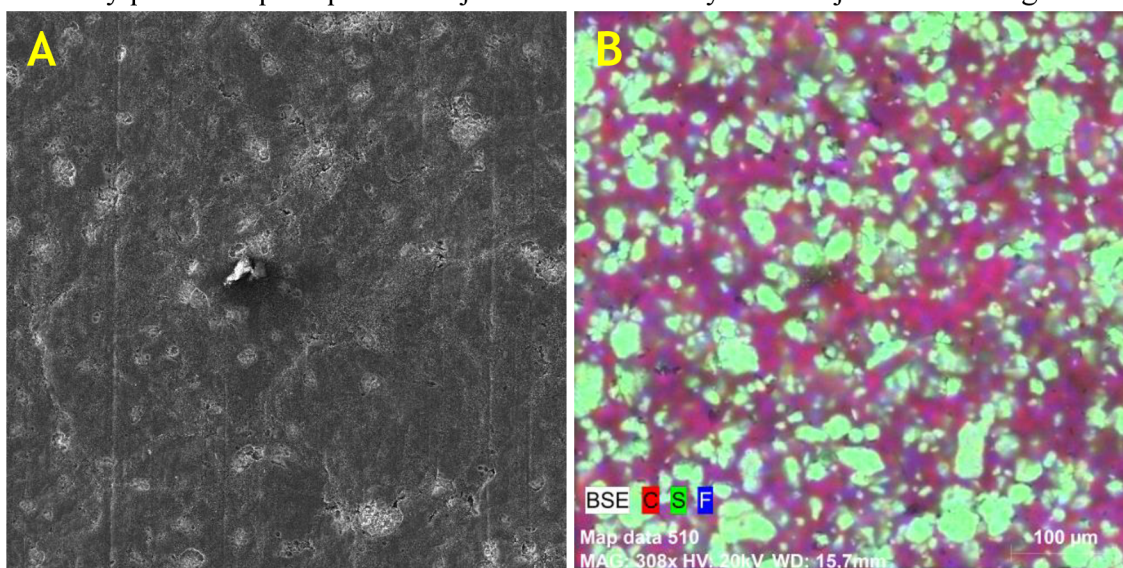
### 3.6 Elektróda č.4 - lisovací tlak 7,5 tony (1218 kg/cm<sup>2</sup>)

Pri zalisovaní elektródy tlakom 1218 kg/cm<sup>2</sup> nedošlo k takej výraznej delaminácii materiálu od hliníkovej fólie ako pri predchádzajúcej elektróde (Obr. 24). Dalo by sa dokonca povedať, že k delaminácii nedošlo vôbec (viď Obr. 30).



Obr. 30 Fotografia elektródy lisovanej tlakom 7,5 tony (1218 kg/cm<sup>2</sup>)

Pri využití takto vysokého lisovacieho tlaku nedošlo k výraznejšej zmene štruktúry povrchu oproti povrchovej štruktúre elektródy lisovanej tlakom 812 kg/cm<sup>2</sup>.

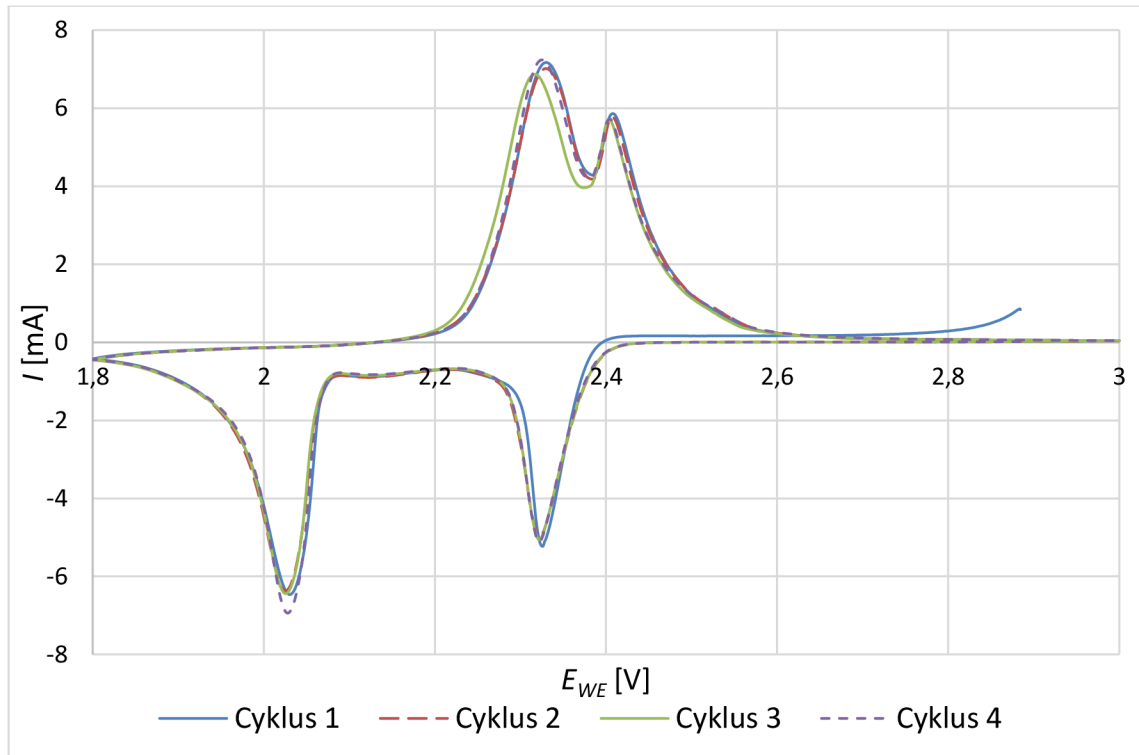


Obr. 31 Elektróda č.4: A) Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 µm) B) Rozloženie prvkov (C, S, F)

Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
Uhlík	78,24	89,22	38,72
Síra	16,71	7,14	2,76
Fluór	5,05	3,64	2,95

Tab. 14 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 1218 kg/cm<sup>2</sup> pred cyklovaním

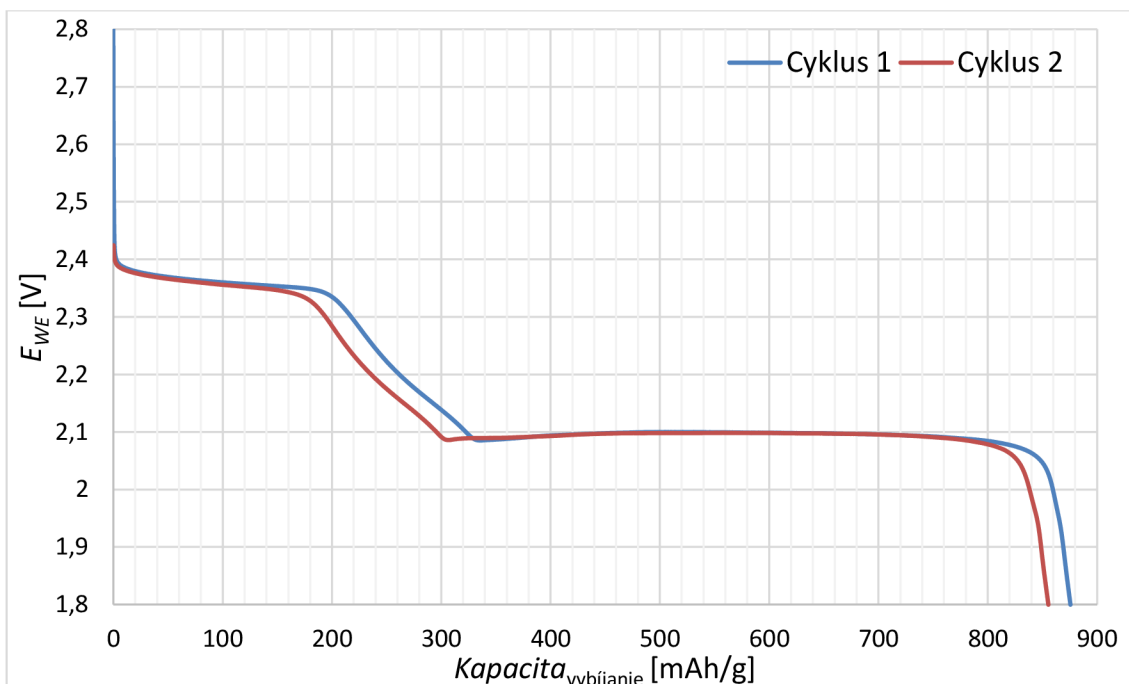
Pri prvkovom zložení opäť nedochádza k výraznejším odchýlkam od predchádzajúcich vzoriek elektród. Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom  $1218 \text{ kg/cm}^2$  vykazuje o niečo vyšší hmotnostný podiel uhlíku, nižší podiel síry a výraznejšie nižší podiel fluóru (6,89 % hmotnostného zastúpenia fluóru pri elektróde č.3).



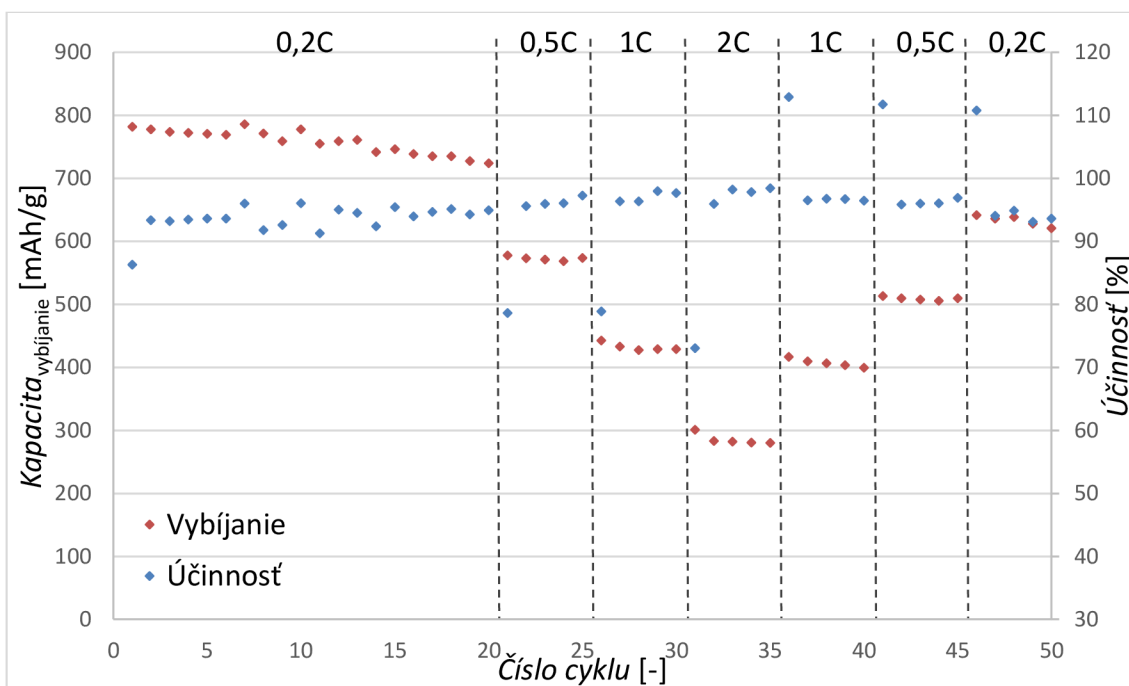
Obr. 32 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti  $0,1 \text{ mV/s}$  (Elektróda č.4)

Voltamogram pri skenovacej rýchlosti  $0,1 \text{ mV/s}$  je porovnateľný s cyklickou voltametrou predchádzajúcej elektródy. Prvý vybíjací vrchol sa nachádza pri potenciály  $2,32 \text{ V}$  s hodnotami od  $-5,23 \text{ mA}$  do  $-5,11 \text{ mA}$ , druhý (malý) vybíjací vrchol pri potenciály  $2,12 \text{ V}$  nadobúda hodnôt od  $-0,89 \text{ mA}$  do  $-0,83 \text{ mA}$  a tretí (najvýraznejší) vybíjací vrchol sa nachádza v oblasti potenciálu  $2,03 \text{ V}$  s hodnotami od  $-6,46 \text{ mA}$  v prvom cykle do  $-6,93 \text{ mA}$  vo štvrtom cykle. Pri nabíjaní je prvý (najvyšší) vrchol v okolí potenciálu  $2,33 \text{ V}$  s hodnotami od  $7,17 \text{ mA}$  do  $7,24 \text{ mA}$ , druhý viditeľný nabíjací vrchol pri potenciály  $2,41 \text{ V}$  dosahuje hodnôt  $5,86 \text{ mA}$  v prvom cykle až  $5,72 \text{ mA}$  v poslednom cykle.

Vybíjacie charakteristiky pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie elektródy lisovanej tlakom  $1218 \text{ kg/cm}^2$  (Obr. 33) ukazujú menší pokles oproti predchádzajúcej elektróde (Obr. 27). Vybíjacia kapacita prvého cyklu je  $875,79 \text{ mAh/g}$  a druhého cyklu  $855,37 \text{ mAh/g}$ .



Obr. 33 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektroda č.4)



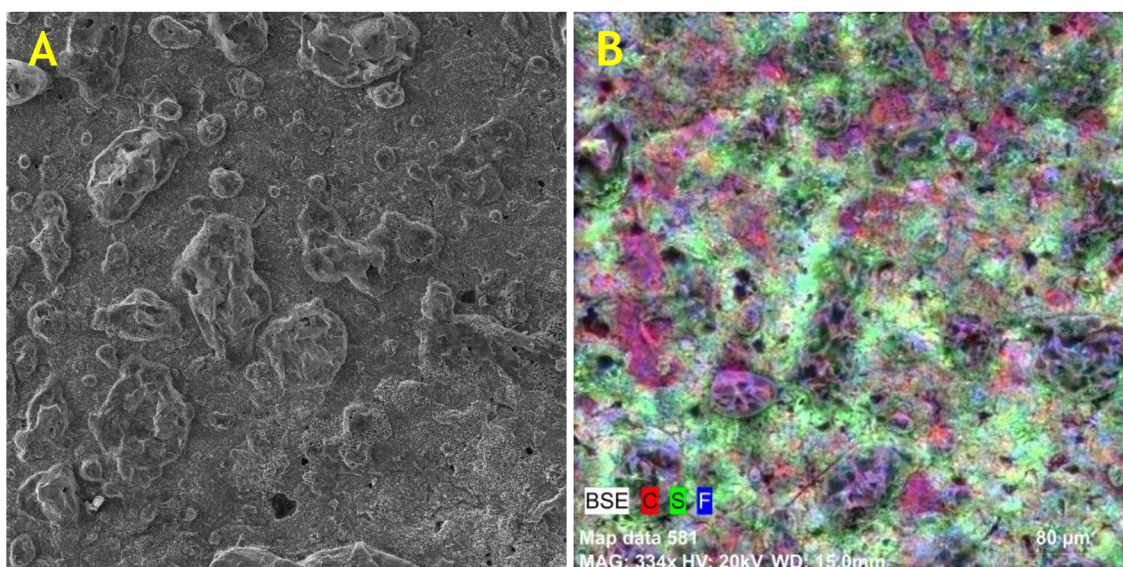
Obr. 34 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektroda č.4)

Cyklus číslo	1	20	25	30	35	40	45	50
Kapacita <sub>vybijanie</sub> [mAh/g]	781,83	723,93	573,47	428,54	280,08	399,07	509,24	620,85
Percentuálne [%]	100,00	92,59	73,35	54,81	35,82	51,04	65,13	79,41

Tab. 15 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektroda č.4)



Z grafu galvanostatického cyklovania elektródy lisovanej tlakom  $1218 \text{ kg/cm}^2$  vidieť, že došlo k opätovnému zníženiu kapacity oproti predchádzajúcej elektróde. V prvom cykle galvanostatického cyklovania prúdom  $0,2C$  nadobudla kapacita hodnotu  $781,83 \text{ mAh/g}$ , čo je o niečo menej ako pri predchádzajúcej elektróde lisovanej tlakom  $812 \text{ kg/cm}^2$ . Pokles kapacity behom cyklovania prúdom  $0,2C$  nebol ale taký výrazný ako pri predošlej elektróde a v poslednom cykle galvanostatického cyklovania prúdom  $0,2C$  klesla kapacita na  $92,59 \%$  ( $723,93 \text{ mAh/g}$ ) pôvodnej hodnoty. Tento menší úbytok kapacity je možné vidieť aj pri zvyšných cykloch galvanostatického cyklovania. Konkrétne v dvadsiatom cykle (prúd  $0,5C$ ) klesla kapacita na  $73,35 \%$  pôvodnej hodnoty, v tridsiatom cykle (prúd  $1C$ ) na  $54,81 \%$  a v tridsiatom piatom cykle (prúd  $2C$ ) na  $35,82 \%$  pôvodnej hodnoty. Percentuálny pokles je teda viditeľne menší než u predchádzajúcich elektród (nelisovaná, lisovaná tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$  a lisovaná tlakom  $812 \text{ kg/cm}^2$ ). Návratnosť kapacity pri opätovnom cyklovaní prúdmi  $1C$ ,  $0,5C$  a  $0,2C$  bola lepšia ako pri predchádzajúcej elektróde.



Obr. 35 Elektróda č.4 po cyklovaní: **A**) Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie  $500x$ , zobrazovacie pole  $415 \mu\text{m}$ ) **B**) Rozloženie prvkov (C, F, S)

V prvkovom zložení elektródy po cyklovaní sa opäť objavili navyše prvky ako kyslík a dusík. Hmotnostný pomer dusíku bol menší ako pri predošlých elektródach.

Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
<i>Uhlík</i>	21,66	29,56	8,65
<i>Síra</i>	16,46	8,41	1,98
<i>Fluór</i>	11,15	9,62	4,53
<i>Kyslík</i>	47,83	49,00	17,04
<i>Dusík</i>	2,92	3,41	1,63

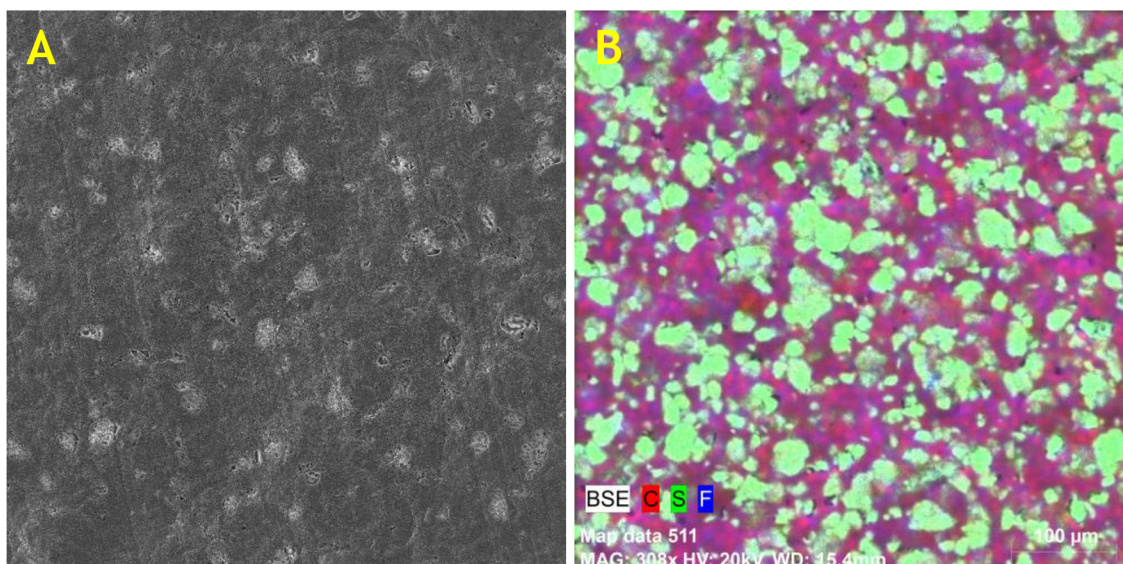
Tab. 16 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom  $1218 \text{ kg/cm}^2$  po cyklovaní

### 3.7 Elektróda č.5 - lisovací tlak 10 ton (1624 kg/cm<sup>2</sup>)

Elektróda bola zalisovaná lisovacím tlakom 10 ton čo znamená 1624 kg/cm<sup>2</sup>. Po zalisovaní došlo k značnej delaminácii od hliníkovej fólie.



Obr. 36 Fotografia použitej elektródy po zalisovaní 10 tonami (1624 kg/cm<sup>2</sup>)

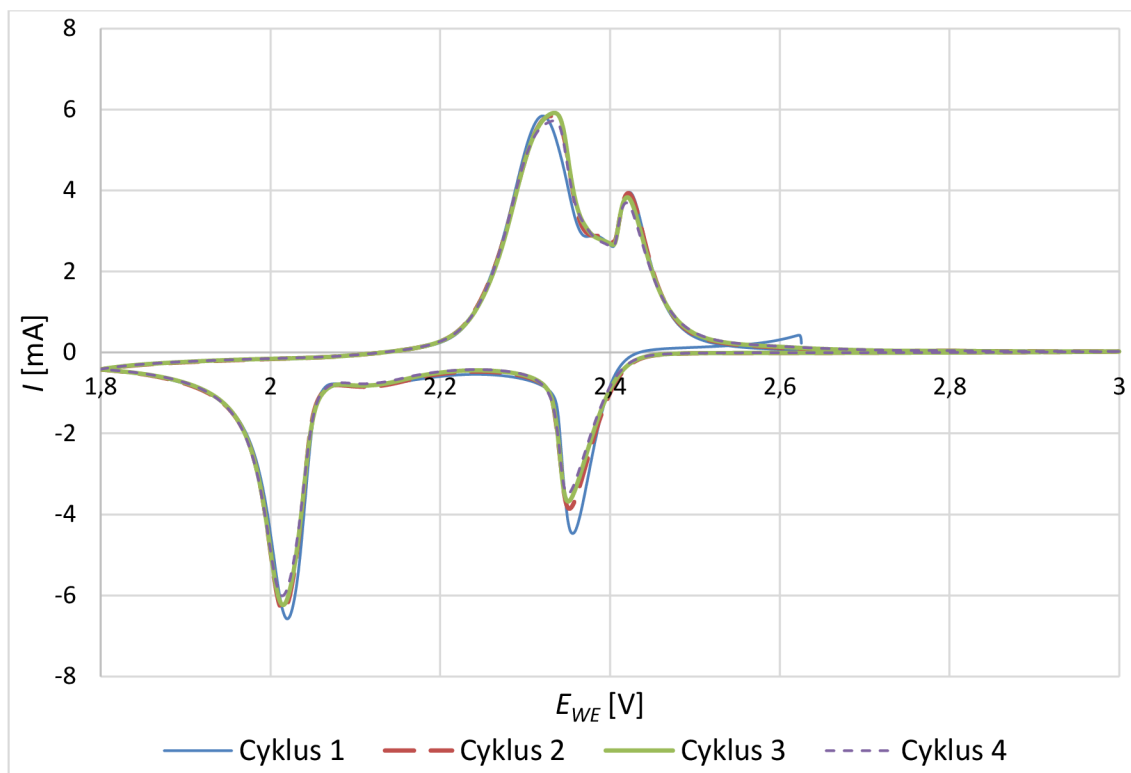


Obr. 37 Elektróda č.5: **A)** Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 μm) **B)** Rozloženie prvkov (C, S, F)

Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
<i>Uhlík</i>	77,62	88,62	37,98
<i>Síra</i>	16,24	6,95	2,66
<i>Fluór</i>	6,14	4,43	3,46

Tab. 17 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 1624 kg/cm<sup>2</sup> pred cyklovaním

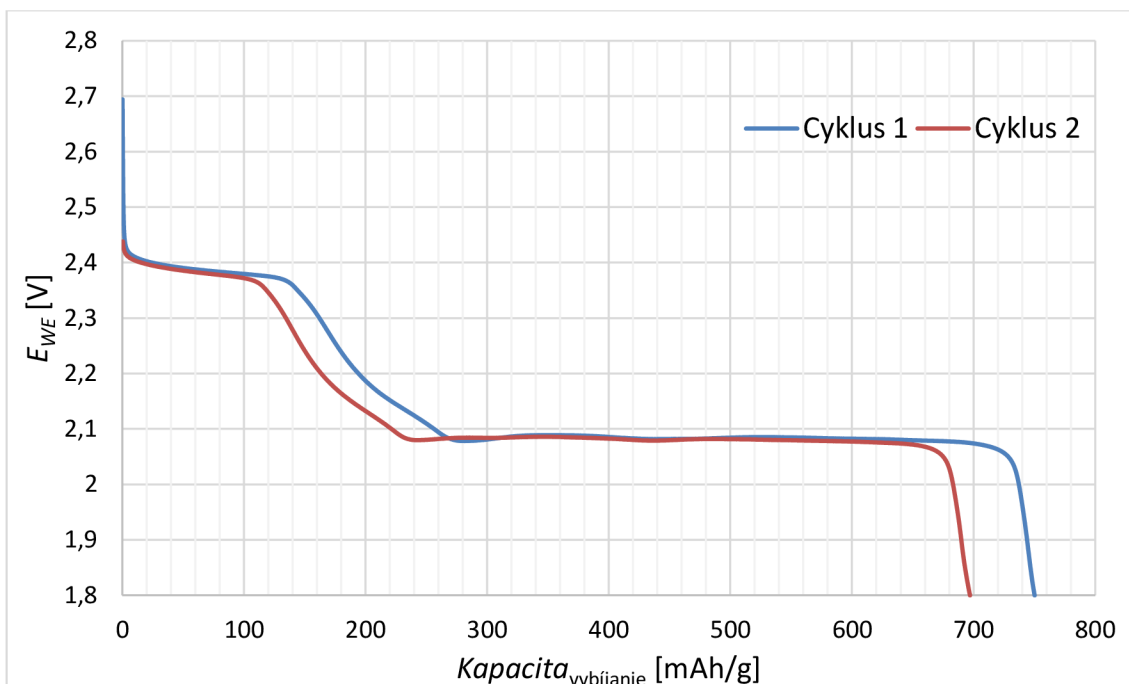
Aj pri elektróde zalisovanej tlakom 1624 kg/cm<sup>2</sup> boli hodnoty prvkového zastúpenia v materiály elektródy takmer identické s predchádzajúcimi elektródami.



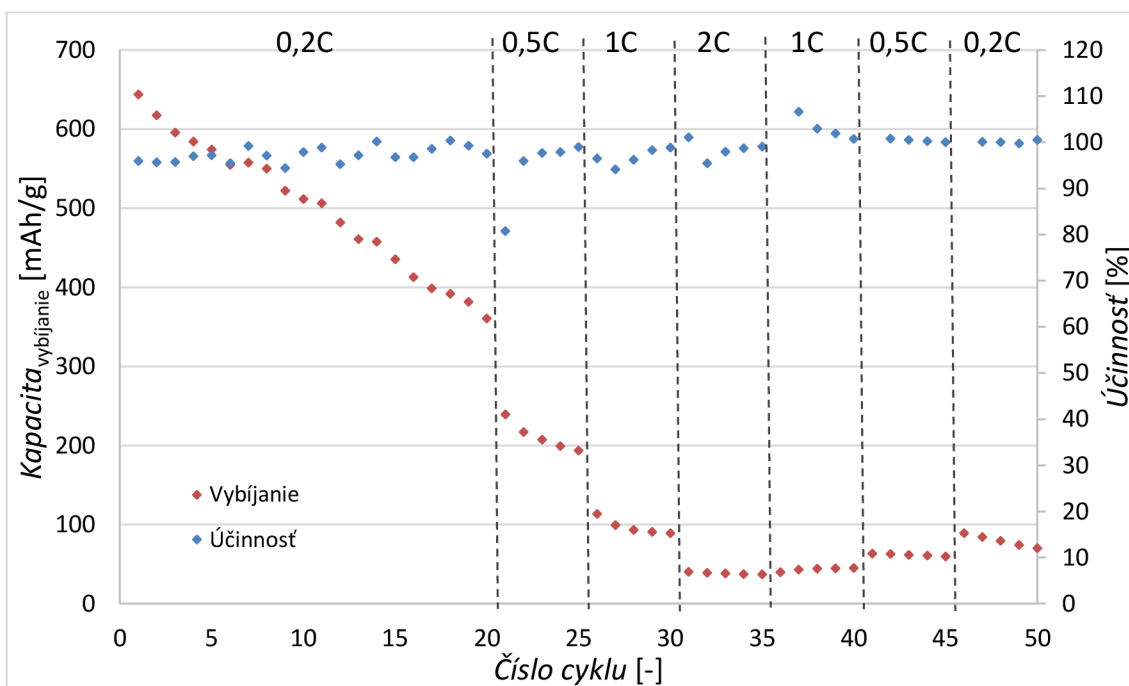
Obr. 38 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s (Elektróda č.5)

Opäť dochádza k nízkemu poklesu kapacity počas 4 cyklov a voltamogram je stále bez výraznejších odlišností od voltamogramov predchádzajúcich vzoriek a od voltamogramov z odbornej literatúry. Prvý vybíjací vrchol v oblasti potenciálu 2,35 V nadobúda hodnôt od -4,47 mA v prvom cykle do -3,49 mA vo štvrtom cykle. Druhý (najmenší) vybíjací vrchol je pri voltamograme elektródy č.5 výraznejší v okolí potenciálu 2,11 V s hodnotami od -0,82 mA do -0,77 mA. Tretí (najvýraznejší) vybíjací vrchol sa nachádza pri potenciály 2,02 V a dosahuje hodnôt od -6,58 mA do -6,00 mA.

Vybíjacie charakteristiky pre prepočet prúdu nadobúdajú hodnôt 750,35 mAh/g v prvom cykle a 697,08 mAh/g v druhom cykle. Oproti predchádzajúcej elektróde došlo opäť k poklesu kapacity a k zvýšeniu kapacitného rozdielu medzi cyklami.



Obr. 39 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektróda č.5)



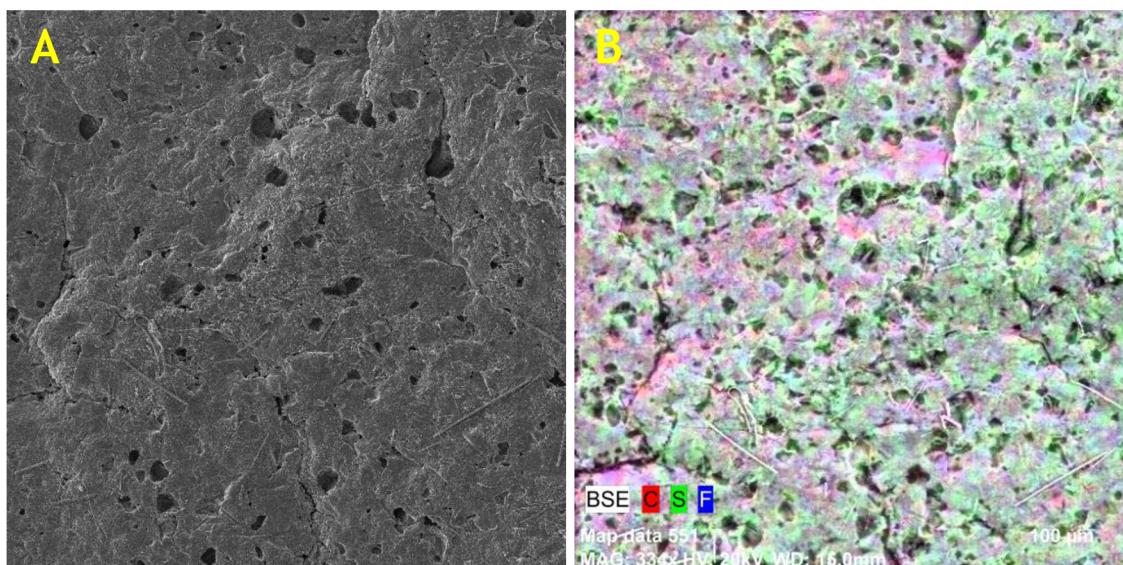
Obr. 40 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektróda č.5)

Cyklus číslo	1	20	25	30	35	40	45	50
Kapacita <sub>vybijanie</sub> [mAh/g]	643,79	360,73	193,61	89,04	37,10	44,94	59,67	70,29
Percentuálne [%]	100	56,03	30,07	13,83	5,76	6,98	9,27	10,92

Tab. 18 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektróda č.5)

Z nameraných hodnôt je možné vidieť, že kapacita v prvom vybíjacom cykle bola 643,79 mAh/g, pričom ku koncu vybíjania prúdom 0,2C klesla na 56,03 % (360,73 mAh/g) a pri dokončení cyklovania na 10,92 % (70,29 mAh/g). Oproti predchádzajúcej elektróde je z grafu galvanostatického cyklovania viditeľné výrazné zhoršenie v priebehu celého galvanostatického cyklovania:

- Klesla kapacita prvého cyklu oproti predošlej elektróde
- Strmší pokles kapacity pri cyklovaní prúdom 0,2C
- Zvýšil sa percentuálny pokles pri zmene zaťaženia
- Slabá návratnosť na pôvodné hodnoty pri opätovnom znížení prúdu



Obr. 41 Elektróda č.5 po cyklovaní: A) Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 528x, zobrazovacie pole 394  $\mu\text{m}$ ) B) Rozloženie prvkov (C, S, F)

Zo zobrazenia povrchu cyklovanej elektródy lisovanej tlakom 1624 kg/cm<sup>2</sup> (Obr. 41A) je možné si všimnúť výraznú pórovitosť spôsobenú rozpustením pôvodne vtlačených zhlukov síry do elektrolytu.

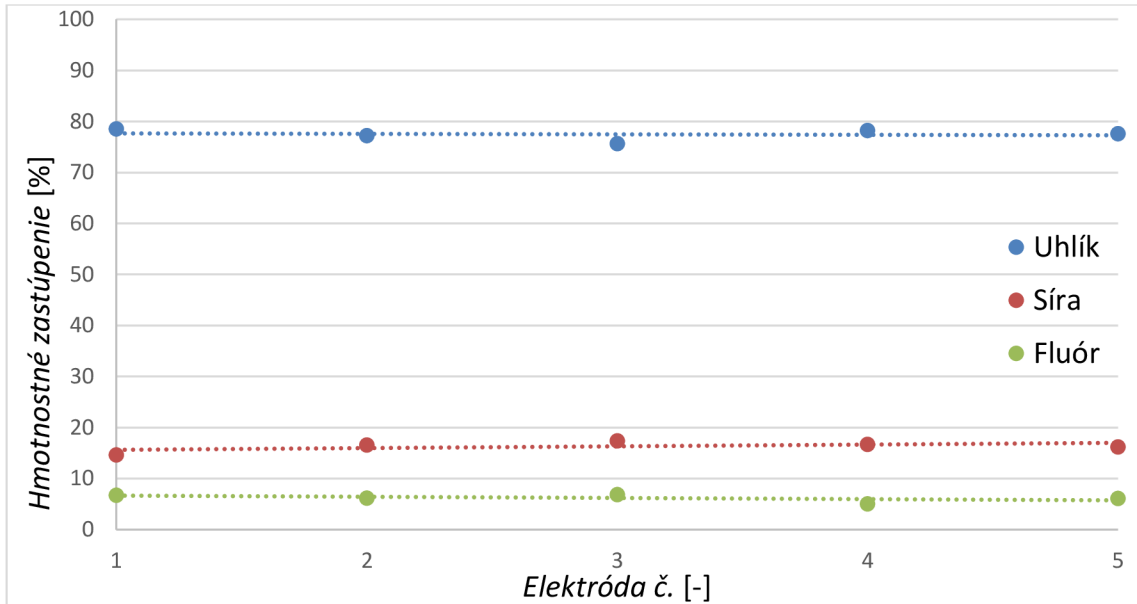
Prvok	Hmotnostné zastúpenie [%]	Atómové zastúpenie [%]	Chyba Sigma 3 [%]
<i>Uhlík</i>	44,94	56,39	13,99
<i>Síra</i>	10,65	5,01	1,12
<i>Fluór</i>	21,78	17,28	6,87
<i>Kyslík</i>	22,63	21,32	7,23

Tab. 19 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 1624 kg/cm<sup>2</sup> po cyklovaní

Pri prvkovej analýze elektródy č.5 po cyklovaní sa oproti necyklovanej elektróde objavuje navyše len kyslík. Porovnaním s ostatnými elektródami nedošlo k tak výraznému znečisteniu ako pri predchádzajúcich elektródach.

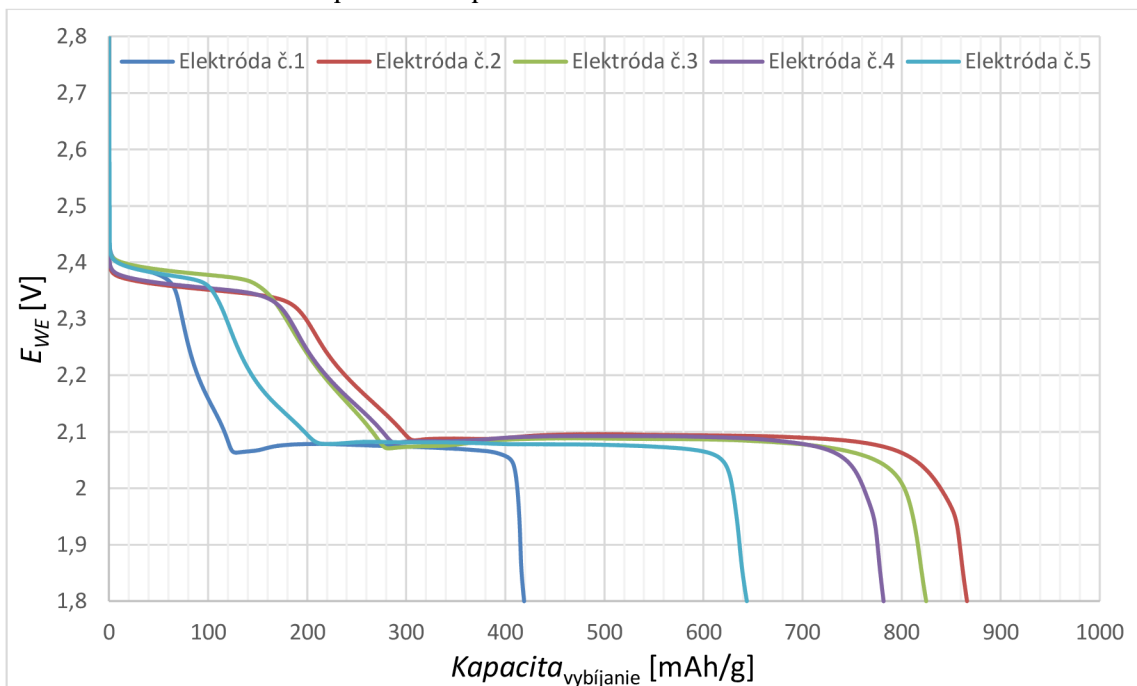
### 3.8 Porovnanie nameraných výsledkov

Porovnaním hmotnostného zastúpenia prvkov v kontrolných elektródach lisovaných rôznymi tlakmi (Obr. 42) je vidieť, že prvkové zastúpenie je takmer identické pre všetky analyzované elektródy.

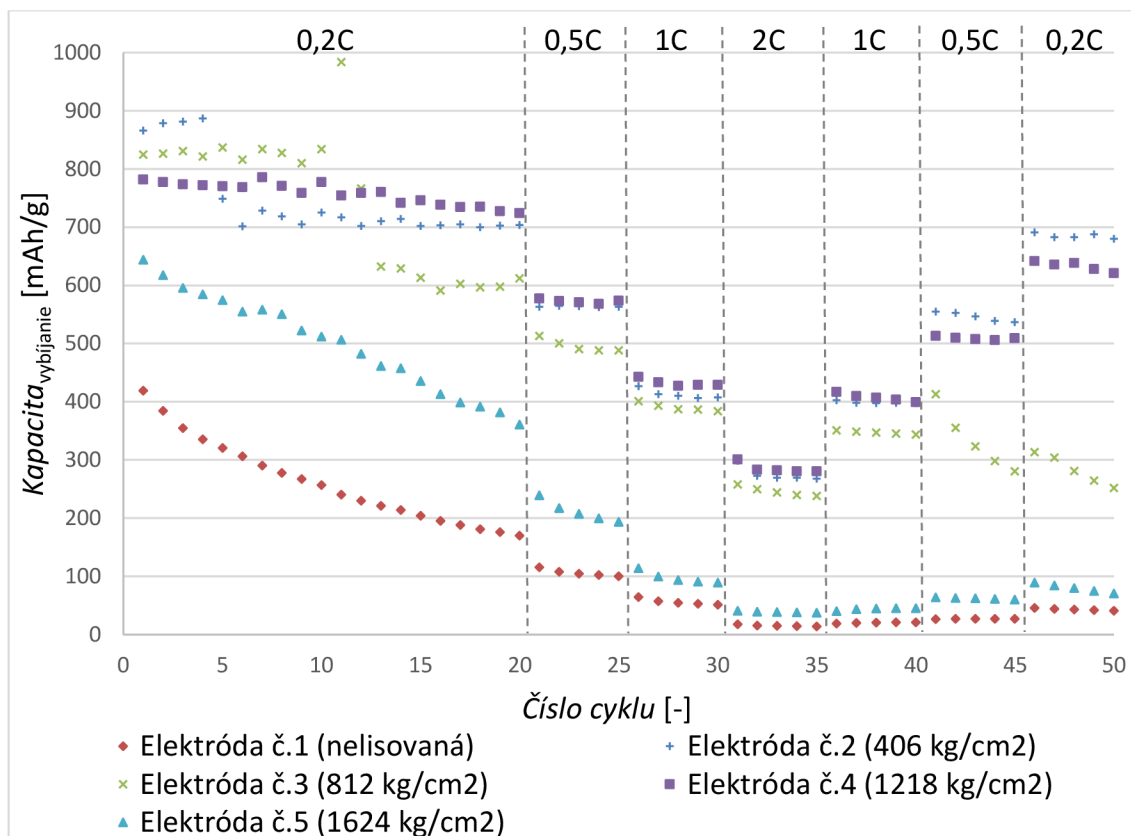


Obr. 42 Porovnanie hmotnostného zastúpenia prvkov v kontrolných elektródach

Z vybijacích charakteristík prvých cyklov galvanostatického cyklovania všetkých elektród vidieť, že najnižšiu kapacitu dosahuje nelisovaná elektróda a najvyššiu kapacitu dosahuje elektróda č.2, teda elektróda lisovaná tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$ . Ďalším zvyšovaním lisovacieho tlaku došlo k poklesu kapacít.



Obr. 43 Vybijacie charakteristiky prvých cyklov galvanostatického cyklovania



Obr. 44 Porovnanie galvanostatických cyklovaní všetkých skúmaných elektród

Z porovnania galvanostatických cyklovaní všetkých skúmaných elektród lisovaných rôznymi tlakmi je vidieť, že:

- Najmenších kapacít dosahuje nelisovaná elektróda
- Najväčšiu kapacitu v prvom cykle má elektróda lisovaná tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup>
- Najstabilnejšia je z hľadiska cyklovania elektróda lisovaná tlakom 1218 kg/cm<sup>2</sup>
- Najlepšiu návratnosť kapacít na pôvodné hodnoty pri opätovnom cyklovaní prúdmi 1C, 0,5C a 0,2C vykazuje elektróda lisovaná tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup>
- Elektróda lisovaná tlakom 1624 kg/cm<sup>2</sup> sa priebehom galvanostatického cyklovania blíži k priebehu galvanostatického cyklovania nelisovanej elektródy
- Pri elektródach lisovaných tlakom 406 kg/cm<sup>2</sup> a 812 kg/cm<sup>2</sup> došlo počas galvanostatického cyklovania prúdom 0,2C k náhlemu poklesu kapacity, spôsobenému rozpadom súdržnosti materiálu vplyvom mechanického stresu
- Pri elektróde lisovanej tlakom 812 kg/cm<sup>2</sup> (elektroda č.3) došlo v okolí jedenásteho cyklu ku skratu, čo spôsobilo mechanický stres v štruktúre a kapacita v ďalšom cykle výrazne klesla. Vznik skratu potvrdzovalo aj viditeľné znečistenie zápornej elektródy po rozobratí článku.

## 4 ZÁVER

Cieľom teoretickej časti diplomovej práce bolo zoznámiť sa s problematikou batérií so zameraním sa hlavne na princíp funkcie lítium-iónových akumulátorov. V práci bola preto samostatná kapitola venovaná problematike a terminológii batérií a ich deleniu na primárne, sekundárne, palivové a rezervné články. V tejto kapitole boli hlbšie popísané niektoré vybrané (najpoužívanejšie) typy jednotlivých druhov článkov. Pretože sa jedná o elektrochemické články, boli pre jednotlivé články popísané aj elektrochemické reakcie v nich prebiehajúce počas nabíjania a vybíjania článku.

Samostatná kapitola bola venovaná rozboru lítiových druhov batérií a to najmä lítium-iónovým akumulátorom. V danej podkapitole je hlbšie rozobraný princíp funkcie a zloženie lítium-iónových akumulátorov. Táto kapitola vyúsťuje v hlbší rozbor perspektívnych systémov založených na lítium-iónových akumulátoroch akými sú lítium-sírový a lítium-kyslíkový akumulátor.

Pre experiment boli zvolené dve metódy merania elektrochemických vlastností Li-S akumulátoru: cyklická voltametria a galvanostatické cyklovanie. Obe tieto metódy sú popísané v experimentálnej časti práce spolu s popisom prípravy elektród. Pre hlbší pohľad do mikroskopického zloženia skúmaných elektród, boli tieto elektródy analyzované pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM). V rámci analýzy pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom prebehlo sledovanie morfológie povrchu, kvantitatívna a kvalitatívna prvková analýza pomocou energiovo-disperznej spektroskopie (EDS) a sledovanie rozloženia prvkov v skúmaných elektródach pred a po cyklovaní.

Hodnoty percentuálneho zastúpenia jednotlivých prvkov v materiály elektródy boli pri všetkých elektródach lisovaných rôznymi tlakmi pred cyklovaním takmer identické, čo znamená že pri príprave elektródovej pasty a skúmaných elektród nedošlo ku kontaminácii a znehodnoteniu niektorej z elektród a rozloženie prvkov v celom objeme elektródovej pasty bolo takmer rovnomerné. Rozdiel v hmotnostnom zastúpení prvkov v materiály elektród od zloženia pasty možno vysvetliť vyššou hmotnosťou síry oproti uhlíku, čím došlo po aplikácii elektródovej pasty k vniknutiu síry hlbšie do objemu elektródového materiálu vplyvom gravitačnej sily. Elektrónový lúč rastrovacieho elektrónového mikroskopu pri analýze prenikal do materiálu len do hĺbky približne 6  $\mu\text{m}$ , pričom hrúbka vrstvy elektródového materiálu bola 200  $\mu\text{m}$ . Vzhľadom k nižšej hmotnosti uhlíku oproti síre, sa ho vo výslednej paste nachádzalo objemovo viac. Z týchto dôvodov vykazovala prvková analýza väčšie hmotnostné percento uhlíku oproti síre.

Po cyklovaní sa na elektródach objavili navyše prvky ako kyslík, dusík, sodík, hliník a kremík. Hmotnostné zastúpenie nečistôt sa so zvyšujúcim lisovacím tlakom použitým na zalisovanie elektród znižovalo. Nelisovaná elektróda obsahovalo po cyklovaní najviac nečistôt a elektróda lisovaná tlakom 1624  $\text{kg}/\text{cm}^2$  najmenej. Tento vplyv lisovacieho tlaku bol viditeľný aj pri rozoberaní elektrochemických meracích ciel, kedy so znižujúcim sa lisovacím tlakom došlo po cyklovaní k výrazne väčšiemu včleneniu separátoru do materiálu kladnej elektródy.



Z voltamogramov všetkých skúmaných elektród je vidieť, že tvary voltamogramov sú relatívne identické a zhodné s voltamogramami z odbornej literatúry. Voltamogramami sa odlišujú len veľkosťou vrcholov a mierne aj ich potenciálovým umiestnením.

Z porovnania grafov galvanostatického cyklovania (Obr. 44) zreteľne vidieť, že najmenšie kapacity v priebehu celého galvanostatického cyklovania dosahuje nelisovaná elektróda, čo je spôsobené najmä slabou súdržnosťou elektródového materiálu, čo má za následok väčšiu rozpustnosť aktívneho materiálu elektródy v elektrolyte. Druhou najhoršou elektródou z pohľadu galvanostatického cyklovania je elektróda lisovaná najvyšším tlakom ( $1624 \text{ kg/cm}^2$ ), ktorej priebeh galvanostatického cyklovania sa približuje priebehu galvanostatického cyklovania nelisovanej elektródy. Lisovanie takto vysokým lisovacím tlakom spôsobilo masívnu delamináciu elektródového materiálu od hliníkovej fólie a poškodilo súdržnosť samotného elektródového materiálu. Z pohľadu galvanostatického cyklovania sú na tom elektródy lisované tlakmi 406, 812 a  $1218 \text{ kg/cm}^2$  (elektróda č.2, elektróda č.3 a elektróda č.4) podstatne lepšie, pričom najstabilnejšia je elektróda lisovaná tlakom  $1218 \text{ kg/cm}^2$  a najvyšších kapacít dosahuje elektróda lisovaná tlakom  $406 \text{ kg/cm}^2$ . Z galvanostatických cyklovaní týchto troch elektród je vidieť, že zvyšovaním lisovacieho tlaku sa zvyšuje mechanická pevnosť elektródového materiálu na úkor znižovania pórovitosti a tým aj kapacity elektródy.

Pri elektródach lisovaných tlakmi 812 a  $1624 \text{ kg/cm}^2$  došlo po zalisovaní k delaminácii elektródového materiálu od hliníkovej fólie, pričom pri elektróde lisovanej tlakom  $1218 \text{ kg/cm}^2$  došlo k delaminácii len minimálne. Táto skutočnosť poukazuje na nepraktickosť ručnej výroby elektród. Počas ručného vysekávania elektród dochádza k nepravidelnému rázovému tlaku na elektrochemický materiál, čo spôsobuje stratu kontaktu materiálu s hliníkovou fóliou. Na každú ručne vyseknutú elektródu tak pôsobí rozdielny mechanický stres a pevnosť štruktúry závisí na kvalite ručného vysekávania.

Vzhľadom k nameraným výsledkom odporúčam pri ďalšom skúmaní problematiky vplyvu lisovacieho tlaku na elektrochemické parametre kladných elektród lítium-sírových akumulátorov hlbšie analyzovať rozmedzie lisovacích tlakov 100 až  $700 \text{ kg/cm}^2$  pre nájdenie vhodného lisovacieho tlaku s ohľadom na pórovitosť elektródového materiálu a rozmedzie lisovacích tlakov 1000 až  $1400 \text{ kg/cm}^2$  so zreteľom na nájdenie vhodného lisovacieho v rámci mechanickej pevnosti a stability elektródového materiálu.

Ďalej by bolo výhodné zvážiť pri ďalších meraniach použitie tenšej vrstvy elektródového materiálu, čo by malo za následok menšiu delamináciu materiálu od hliníkovej fólie. Taktiež by bolo vhodné preskúmať vplyv lisovacieho tlaku na elektródy obsahujúce vyšší pomer aktívneho materiálu.

# Literatúra

- [1] REDDY, Thomas B a David LINDEN. *Linden's handbook of batteries*. 3rd ed. 1454s., New York: McGraw-Hill, 202. ISBN 0-07-135978-8.
- [2] PORŠ, Zdeněk. Palivové články. Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a.s Divize jaderné bezpečnosti a energetiky, 2002.  
Dostupné z: <https://www.cez.cz/eede/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>
- [3] VANĚK, J. KŘIVÍK, P. Obnovitelné zdroje energie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skriptum, 2014, 198 s.
- [4] VANĚK, J. KŘIVÍK, P. NOVÁK, V. Alternativní zdroje energie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skriptum, 2006, 146 s.
- [5] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 0110n. 1., **15**(7): 1623-1630 [cit. 2015-11-16]. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8. ISSN 1432-8488.
- [6] HOLMES, C. The Lithium/Iodine-Polyvinylpyridine Pacemaker Battery-35 years of Successful Clinical Use. *ECS Transactions*, 2007, 6.5: 1-7.
- [7] SONY: Corporate Info – Chapter 13 Recognized as an International Standard. Dostupné z: <http://www.sony.net/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html>
- [8] YOO, Hyun Deog, Elena MARKEVICH, Gregory SALITRA, Daniel SHARON a Doron AURBACH. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today* [online]. 2014, **17**(3): 110-121 [cit. 2015-11-17]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014. ISSN 1369-7021
- [9] URBAN, František. Batérie dnes a zajtra. Dostupné online z: <http://www.itnews.sk/2013-04-23/c155799-baterie-dnes-a-zajtra?page=3>
- [10] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. Elsevier Ltd, 0150n. 1., **18**(5): 252-264 [cit. 2015-12-05]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 1369-7021.
- [11] LI, Hong, Zhaoxiang WANG, Liquan CHEN a Xuejie HUANG. Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries. *Advanced Materials* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2009, **21**(45): 4593-4607 [cit. 2015-12-05]. DOI: 10.1002/adma.200901710. ISSN 0935-9648.
- [12] KAM, Kinson C. DOEFF, Marca M. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, University of California, 2012 [cit. 2015-11-19]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/electrode-materials-for-lithium-ion-batteries.html>
- [13] REITER J. , VONDRÁK J. , VELICKÁ J. , MIČKA Z. Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie. Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, 2006 [cit. 2015-11-18] Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006\\_02\\_133-139.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006_02_133-139.pdf)
- [14] KALI, Ravi a Amartya MUKHOPADHYAY. Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, **247**: 920-931 [cit. 2015-11-20]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.010. ISSN 0378-7753.

- [15] FERGUS, Jeffrey W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, **195**(15): 4554-4569 [cit. 2015-11-20]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.076. ISSN 0378-7753.
- [16] CNEWS.cz.: Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část) [online] [cit. 2015-11- 20]. Dostupné z: <http://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1cast/strana/0/2>
- [17] LOVE, Corey T. Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators. *Journal of Power Sources* [online]. 2011, **196**(5): 2905-2912 [cit. 2015-11-20]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.083. ISSN 0378-7753.
- [18] European Li-Ion Battery Advanced Manufacturing for Electric Vehicles: *Electrodes and cells manufacturing white paper* [cit. 2015-11- 20]
- [19] BRODD, R. *Batteries for sustainability: selected entries from the Encyclopedia of sustainability science and technology*. vi, 513 pages. [cit. 2015-11- 20]
- [20] FEDORKOVÁ, Andrea, et al. New Composite Cathode Materials for Li/S Batteries: A Review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2013, 8: 10308-10319.
- [21] JULIEN, C.M., A. MAUGER, H. GROULT a K. ZAGHIB. Surface modification of positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Thin Solid Films* [online]. Elsevier B.V, 2014, **572**: 200-207 [cit. 2015-12-05]. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.07.063. ISSN 0040-6090.
- [22] WHITTINGHAM, M Stanley. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews* [online]. 0041n. 1., **104**(10): 4271 [cit. 2015-12-05]. ISSN 0009-2665.
- [23] LUNTZ, Stephen. *New Breakthrough In Lithium-Oxygen Battery Technology* [online]. [cit. 2015-12-05]. Dostupné z: <http://www.iflscience.com/chemistry/two-battery-breakthroughs-future-electric-cars>
- [24] *Cyklická voltametrie: Princip cyklické voltametrie* [online]. [cit. 2015-12-05]. Dostupné z: [24] <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/cv>
- [25] JUNG, Hun-Gi, et al. An improved high-performance lithium–air battery. *Nature chemistry*, 2012, 4.7: 579-585.
- [26] ČECH, Ondřej; FEDORKOVÁ, Andrea; SEDLAŘÍKOVÁ, Marie. Progresivní elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory: Kladná elektroda na bázi elementární síry. 2013.
- [27] LIANG, Zheng, Guangyuan ZHENG, Chong LIU, Nian LIU, Weiyang LI, Kai YAN, Hongbin YAO, Po-Chun HSU, Steven CHU, et al. Polymer nanofiber-guided uniform lithium deposition for battery electrodes. *Nano letters* [online]. 2015, **15**(5): 2910 [cit. 2015-12-03]. DOI: 10.1021/nl5046318.
- [28] OTTAKAM THOTIYL, Muhammed M, Stefan A FREUNBERGER, Zhangquan PENG a Peter G BRUCE. The carbon electrode in nonaqueous Li-O<sub>2</sub> cells. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2013, **135**(1): 494 [cit. 2015-12-05]. DOI: 10.1021/ja310258x
- [29] ZHANG, Lei-Lei, Zhong-Li WANG, Dan XU, Xin-Bo ZHANG a Li-Min WANG. The development and challenges of rechargeable non-aqueous lithium–air batteries. *International Journal of Smart and Nano Materials* [online]. Taylor, 2013, **4**(1): 27-46 [cit. 2015-12-05]. DOI: 10.1080/19475411.2012.659227. ISSN 1947-5411.

## Zoznam obrázkov

Obr. 1 Zloženie valcovitého zinkovo-uhlíkového článku [1] .....	14
Obr. 2 Zloženie valcovitého alkalického článku s $MnO_2$ [3] .....	15
Obr. 3 Zloženie prizmatického niklometalhydridového článku [4] .....	19
Obr. 4 Porovnanie merných energií a energetických hustôt rôznych druhov batérií [5] .....	22
Obr. 5 Priebeh interkalačného procesu v Li-ion článku ( $LiCoO_2/LiC_6$ ) [8].....	24
Obr. 6 Zloženie prizmatického lítium-iónového akumulátora [16] .....	25
Obr. 7 Vrstevnatá štruktúra oxidu kobaltolítneho $LiCoO_2$ [19].....	30
Obr. 8 Spinelová štruktúra oxidu dimanganolítneho $LiMn_2O_4$ [19] .....	31
Obr. 9 Olivínová štruktúra $LiFePO_4$ [19].....	32
Obr. 10 Vznik polysulfidov pri nabíjaní a vybíjaní akumulátora Li-S [26].....	35
Obr. 11 Priebeh potenciálu počas merania cyklickej voltametrie [24] .....	37
Obr. 12 Príklad voltamogramu.....	37
Obr. 13 Štandardný prípravok – elektrochemická meracia cela El-Cell <sup>®</sup> ECC-STD .....	39
Obr. 14 Elektroda č.1: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zváženie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu m$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, S, F) .....	40
Obr. 15 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s (Elektroda č.1).....	41
Obr. 16 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektroda č.1)....	42
Obr. 17 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektroda č.1) .....	42
Obr. 18 Elektroda č.1 po cyklovaní: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zváženie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu m$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, F, S) .....	43
Obr. 19 Elektroda č.2: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zváženie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu m$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, S, F) .....	45
Obr. 20 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s (Elektroda č.2).....	46
Obr. 21 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektroda č.2)....	47
Obr. 22 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektroda č.2) .....	47
Obr. 23 Elektroda č.2 po cyklovaní: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zváženie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu m$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, F, S) .....	48
Obr. 24 Fotografia použitej elektródy po zalisovaní 5 tonami (812 kg/cm <sup>2</sup> ).....	50
Obr. 25 Elektroda č.3: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zváženie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu m$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, S, F) .....	50
Obr. 26 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti 0,1 mV/s (Elektroda č.3).....	51
Obr. 27 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektroda č.3)....	52
Obr. 28 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektroda č.3) .....	52

Obr. 29 Elektróda č.3 po cyklovaní: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu\text{m}$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, F, S, Si) .....	53
Obr. 30 Fotografia elektródy lisovanej tlakom 7,5 tony (1218 $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) .....	54
Obr. 31 Elektróda č.4: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu\text{m}$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, S, F) .....	54
Obr. 32 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti 0,1 $\text{mV}/\text{s}$ (Elektróda č.4).....	55
Obr. 33 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektróda č.4)....	56
Obr. 34 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektróda č.4) .....	56
Obr. 35 Elektróda č.4 po cyklovaní: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu\text{m}$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, F, S) .....	57
Obr. 36 Fotografia použitej elektródy po zalisovaní 10 tonami (1624 $\text{kg}/\text{cm}^2$ ).....	58
Obr. 37 Elektróda č.5: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 500x, zobrazovacie pole 415 $\mu\text{m}$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, S, F) .....	58
Obr. 38 Voltamogram pri skenovacej rýchlosti 0,1 $\text{mV}/\text{s}$ (Elektróda č.5).....	59
Obr. 39 Vybíjacie cykly pre prepočet prúdu pre galvanostatické cyklovanie (Elektróda č.5)....	60
Obr. 40 Zobrazenie galvanostatického cyklovania (Elektróda č.5) .....	60
Obr. 41 Elektróda č.5 po cyklovaní: <b>A)</b> Zobrazenie povrchu pod SEM mikroskopom (zväčšenie 528x, zobrazovacie pole 394 $\mu\text{m}$ ) <b>B)</b> Rozloženie prvkov (C, S, F) .....	61
Obr. 42 Porovnanie hmotnostného zastúpenia prvkov v kontrolných elektródach.....	62
Obr. 43 Vybíjacie charakteristiky prvých cyklov galvanostatického cyklovania .....	62
Obr. 44 Porovnanie galvanostatických cyklovaní všetkých skúmaných elektród .....	63

## Zoznam tabuliek

Tab. 1 Prehľad príčin starnutia batérií [18].....	24
Tab. 2 Typické anódové materiály Li-ion akumulátorov a ich základné rozdiely [1] .....	27
Tab. 3 Typické katódové materiály Li-ion akumulátorov a ich základné rozdiely [1][19][20]..	29
Tab. 4 Porovnanie vlastností 3 rôznych lítium-nikel-kobalt-oxidov vzhľadom na pomer atómov niklu a atómov kobaltu [1] .....	31
Tab. 5 Prvkové zloženie nelisovanej elektródy pred cyklovaním.....	40
Tab. 6 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektróda č.1) .....	43
Tab. 7 Prvkové zloženie nelisovanej elektródy po cyklovaní .....	44
Tab. 8 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 406 $\text{kg}/\text{cm}^2$ pred cyklovaním .....	45
Tab. 9 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektróda č.2) .....	47
Tab. 10 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 406 $\text{kg}/\text{cm}^2$ po cyklovaní .....	49
Tab. 11 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 812 $\text{kg}/\text{cm}^2$ pred cyklovaním .....	50

Tab. 12 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektróda č.3) .....	52
Tab. 13 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 812 kg/cm <sup>2</sup> po cyklovaní .....	53
Tab. 14 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 1218 kg/cm <sup>2</sup> pred cyklovaním .....	54
Tab. 15 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektróda č.4) .....	56
Tab. 16 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 1218 kg/cm <sup>2</sup> po cyklovaní .....	57
Tab. 17 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 1624 kg/cm <sup>2</sup> pred cyklovaním .....	58
Tab. 18 Hodnoty galvanostatického cyklovania (Elektróda č.5) .....	60
Tab. 19 Prvkové zloženie elektródy lisovanej tlakom 1624 kg/cm <sup>2</sup> po cyklovaní .....	61

## Vlastné publikácie

- [1] JAŠŠO, Kamil. EFFECT OF COMPACTION PRESSURE TO THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE ELECTRODES FOR LI-S ACCUMULATORS. In: *Proceedings of the 22 nd Conference STUDENT EEICT 2016*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016, s. 3. ISBN 978-80-214-5350-0. Dostupné také z: <http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2016/sbornik/EEICT-2016-sbornik-komplet.pdf>
- [2] ČUDEK, P.; KAZDA, T.; JAŠŠO, K. Vliv tlaku na vlastnosti elektrod elektrochemických zdrojů elektrické energie na bázi Li-S. In *37. Nekonvenční zdroje elektrické energie*. 2016. s. 22-25. ISBN: 978-80-02-02653-2.