



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 TEPLoty NA PARAMETRY LITHIUM -
IONTOVÝCH ČLÁNKŮ

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON PARAMETERS OF LITHIUM-ION CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Jiří Kuthan

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Josef Máca, Ph.D.

BRNO 2019

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Jiří Kuthan

ID:164756

Ročník: 2

Akademický rok:2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Vliv teploty na parametry lithium-iontových článků

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s lithium-iontovými akumulátory, jejich charakteristickými vlastnostmi, operačním principem a aplikačním využitím. Věnujte důraz na vybrané komponenty akumulátoru, zápornou a kladnou elektrodu a elektrolyt. Seznamte se detailně s jejich funkcí a elektrochemickým chováním. Prostudujte strukturní a elektrochemické změny, které se dějí v akumulátoru při teplotním namáhání. Porovnejte a vyhodnoťte elektrochemické vlastnosti lithium-iontového akumulátoru v závislosti na teplotě (záporné, pokojové a vyšší teplotě). Stanovte vliv teploty na kapacitu a cyklovatelnost lithium-iontového akumulátoru.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 21.5.2019

Vedoucí práce: Ing. Josef Máca, Ph.D.

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

Diplomová práce shrnuje teoretické poznatky o lithium-iontových akumulátorech. Uvádí přehled základních typů galvanických článků, detailně pak popisuje právě lithium-iontový článek. Jeho složení, elektrochemický princip činnosti, teplotní závislost dále konstrukci a oblasti použití. Práce popisuje základní metody měření lithium-iontových článků, jako jsou cyklické nabíjení a vybíjení, cyklická voltametrie. Praktická část srovnává vybrané druhy materiálů pro záporné elektrody při různých teplotách.

Klíčová slova

Lithium-iontové akumulátory, interkalace, záporná elektroda, cyklovatelnost, kapacita, teplota

Abstract

Masters Thesis summarizes the theoretical findings about lithium-ion akumulators. It gives a overview of the basic types of galvanic cells, then deals in detail with the lithium-ion cell. It's composition, electrochemical principle of working, thermal dependence, construction and area of application. The thesis describes the basic methods of measuring lithium-ion cells, such as cyclic charging and discharging, cyclic voltammetry. The practical part compares selected types of materials for negative electrodes in different temperatures.

Keywords

Lithium-ion batteries, intercalation, negative electrode, cycling, capacity, temperature

Bibliografická citace

KUTHAN, Jiří. *Vliv teploty na parametry lithium - iontových článků* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-19]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/120233>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef Máca.

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Vyhodnocování vlivu teploty na parametry lithium-iontových článků jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **20. května 2019**

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Josefovi Mácovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování diplomové práce.

V Brně dne: **20. května 2019**

.....

podpis autora

Obsah

Úvod	9
1 Akumulátor.....	10
1.1 Elektrochemické akumulátory	10
2 Lithium-iontový akumulátor	11
2.1 Historie lithium-iontových akumulátorů	12
3 Základní součásti li-ion článků.....	15
3.1 Záporná elektroda.....	15
3.1.1 Grafit	15
3.1.2 Přírodní grafit.....	17
3.1.3 Syntetický grafit.....	18
3.1.4 Expandovaný grafit	18
3.1.5 Lithium-titanát (LTO).....	18
3.2 Kladná elektroda	19
3.2.1 Lithium-kobalt oxid (LiCoO_2)	19
3.2.2 Lithium-nikl dioxid (LiNiO_2).....	19
3.2.3 Lithium-mangan oxid (LiMn_2O_4)	19
3.2.4 Lithium-železo fosfát (LiFePO_4)	20
3.3 Elektrolyt	20
3.4 Separátor.....	20
4 Princip činnosti li-ion článků	21
4.1 Elektrochemické procesy	22
4.2 SEI vrstva	23
4.3 Kapacita elektrodového materiálu.....	23
5 Vliv teploty na parametry li-ion článků.....	25
5.1 Vliv vysoké teploty	27
5.1.1 Degradace kladné elektrody	27
5.1.2 Degradace záporné elektrody	28
5.2 Vliv nízké teploty	28
5.3 Bezpečnost Lithium-iontových akumulátorů	28
6 Konstrukce li-ion akumulátorů.....	29
7 Využití Li-ion akumulátorů.....	31
7.1 Přenosné aplikace.....	31
7.2 Elektromobilita.....	32
7.3 Stacionární využití.....	33
7.4 Ochranná elektronika	35
8 Princip měření charakteristik li-ion akumulátorů	36
8.1 GCPL (Galvanostatické cyklování)	36
8.2 CV (cyklická voltametrie)	36

8.3	OCV (Open circuit voltage).....	36
9	Cíl diplomové práce	37
10	Praktická část	38
10.1	Příprava elektrod	38
10.1.1	Příprava elektrodové hmoty	38
10.1.2	Nanášení elektrodové hmoty	40
10.1.3	Lisování elektrod	41
10.2	Složení cely.....	42
10.3	Výsledky měření	42
10.3.1	Měření vzorku 280H při pokojové teplotě	42
10.3.2	Měření vzorku LTO při pokojové teplotě	47
10.3.3	Měření 280H při teplotě 60 °C.....	49
10.3.4	Měření LTO při teplotě 60 °C	51
10.3.5	Měření 280H při záporné teplotě (-25 °C).....	53
10.3.6	Měření LTO při záporné teplotě (-25 °C)	55
11	Závěr	58
12	Literatura	60
	Seznam obrázků.....	62
	Seznam tabulek.....	63

ÚVOD

V současné době rostou enormním způsobem nároky na akumulaci elektrické energie. Dochází k rychlému rozvoji technologií, ať už jde o přenosná zařízení, stacionární využití, nebo elektromobilitu. Dále roste zájem společnosti na využívání obnovitelných zdrojů energie, jako je fotovoltaika, nebo energie vyráběná větrem. Tyto tendence mají společného jmenovatele, a tím je ochrana životního prostředí a omezování využití fosilních paliv.

V posledních letech je v téměř všech oblastech použití patrný posun od používání nikl-kadmiových (Ni-Cd) a nikl-metal hydridových (Ni-MH) akumulátorů k akumulátorům lithiovým. Tyto akumulátory se komerčně používají od počátku devadesátých let a jejich vlastnosti ve většině parametrů překonávají běžné Ni-Cd, Ni-MH i olovené akumulátory [1].

Vzhledem k již řečenému rychlému rozvoji se však vyskytují určité potíže s lithium-iontovými akumulátory spojené. V nedávné době například nejmenovaný výrobce smartphonů čelil vzněcování nového typu svých telefonů. Jak se zjistilo, způsobilo je právě nesprávné užití lithium-iontového akumulátoru. Pokud se má tato technologie začít masivně využívat například pro osobní automobily, je nezbytné zajistit naprostou bezpečnost použitých akumulátorů elektrické energie.

Tato diplomová práce se tedy bude zabývat a shrne současné teoretické poznatky o lithium-iontových akumulátorech. Bude zde detailně rozebrána funkce lithiových akumulátorů, jejich složení a typy použitých materiálů, jejich vlastnosti a principy měření klíčových vlastností. Velký důraz bude kladen na materiály pro zápornou katodu a elektrolyt. Dále bude zdůrazněn a popsán vliv teploty na parametry lithiových akumulátorů.

V praktické části diplomové práce budou měřeny vybrané druhy záporných elektrod pro pokojovou teplotu, vyšší teplotu a zápornou teplotu. V rámci výsledků bude vyhodnocen vliv teploty na kapacitu a cyklovatelnost lithiových článků.

1 AKUMULÁTOR

Akumulátor neboli baterie, je zařízení pro ukládání elektrické energie a její následné využití. Nejčastější využití takto skladované energie je ve stacionárních zařízeních, kde jsou využívány pro akumulaci energie vyrobené například pomocí větrných elektráren. Nejznámějším příkladem je pak využití v přenosných zařízeních, jako jsou tablety, mobilní telefony, notebooky, nebo v současné době také v elektromobilech. Dalším využitím je potřeba elektrické energie v místech, kde se nelze připojit k rozvodné síti. Typickým příkladem je mezinárodní vesmírná stanice ISS.

1.1 Elektrochemické akumulátory

Základem těchto akumulátorů, pracujících na principu galvanického článku, jsou vždy dvě elektrody. Zápornou elektrodu nazýváme anoda a kladnou katoda. Dále akumulátory obsahují elektrolyt, což je kapalný nebo tuhý roztok schopný vést elektrický proud. Obě elektrody jsou v elektrolytu ponořeny. Elektrické napětí vzniká díky rozdílnému potenciálu na elektrodách, kterého docílíme chemickou reakcí elektrod s elektrolytem po zapojení baterie do obvodu. Udržení tohoto potenciálového rozdílu však odebírá energii uloženou v akumulátoru, čímž dochází k vybíjení [2].

Pokud se snažíme uložit elektrickou energii, musíme hledět na výhody a nevýhody způsobu akumulace. Základními faktory při posuzování či výběru určitého akumulátoru jsou specifická hustota energie [Wh/kg], měrný výkon [W/kg], účinnost [%], samovybíjení (ztráty), životnost (počet cyklů). Mnoho z těchto faktorů u tohoto druhu akumulátorů ovlivňuje chemické složení elektrod a elektrolytu. Můžeme proto dále baterie rozdělit dle chemického složení a principu uchovávání energie [2].

- Nikl-kadmiové akumulátory
- Nikl-metal hydridové akumulátory
- Olověné akumulátory
- Lithium-iontové akumulátory

2 LITHIUM-IONTOVÝ AKUMULÁTOR

Společně s olověnými akumulátory patří v dnešní době k nejpobulárnějším typům akumulátorů. Setkáme se s nimi v noteboocích, mobilních telefonech, dále v rámci obnovitelných zdrojů energie například u větrných elektráren. Dokonce se objevují i u elektromobilů. Důvod je zřejmý, jsou lehké, malé a výkonné. Svůj název dostaly podle svých přenašečů energie, iontů lithia [2].

Základní výhodou je vyšší energetická hustota těchto akumulátorů jak objemová, tak hmotnostní. Dále je u nich i nižší samovybíjení než u většiny ostatních akumulátorů, princip nabíjení je jednoduchý a dobíjení je možné provádět v jakémkoliv okamžiku (stavu vybití) bez negativního vlivu na výkony akumulátorů. Jsou k dispozici v množství typů a provedení. Příklad provedení lithiových akumulátorů na obrázku č.1 [1].

Znárou nevýhodou je teplotní závislost, především ztížená použitelnost v nízkých teplotách a z bezpečnostních důvodů nemožnost použití při teplotách přesahujících 55 °C.



Obrázek 1: Lithiové akumulátory [3]

2.1 Historie lithium-iontových akumulátorů

Primární lithiové články byly vynalezené v polovině šedesátých let minulého století. Již od začátku se vyznačovaly vysokou měrnou energií a kapacitou, velice nízkým samovybitením a četnými dalšími příznivými vlastnostmi. Hlavně se brzy ukázalo, že jsou vyrobitelné i v dobíjitelné verzi [4].

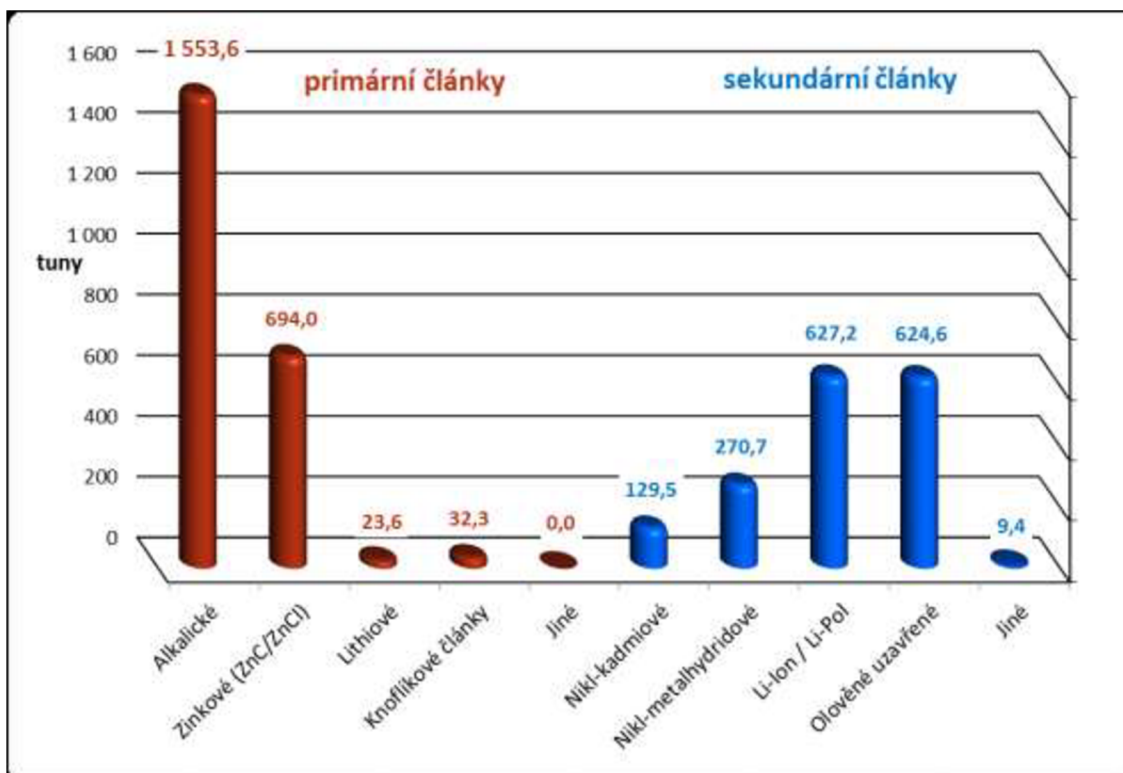
V polovině sedmdesátých let začaly pokusy, kde kladnou elektrodou byly sulfidy kovů a zápornou elektrodou kovové lithium. Výsledky však nebyly uspokojivé, protože docházelo ke korozi a pasivaci elektrod. Dalším problémem bylo, že při nabíjení malým proudem ($\approx 0,05 I_t$) mělo lithium snahu tvořit jehličky, které pak perforovaly separátor a docházelo k vnitřním zkratům akumulátoru nebo tvořilo vysoce reaktivní houbovitou hmotu o velkém povrchu, která spouštěla nepředvídatelné teplotní pochody [5].

V začátku osmdesátých let začaly pokusy s články, kde zápornou elektrodou byly sloučeniny LiWO_2 , $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ nebo Li_9MoSe_6 jako zdroj lithných iontů Li^+ a kladnou elektrodou sloučeniny titanu, wolframu, niobu, vanadia nebo molybdenu. Výsledky však nebyly uspokojivé, protože články měly nízké napětí (1,8 V, 2,7 V), nízkou kapacitu a energeticky náročnou, komplikovanou nebo drahou výrobu [5].

Velký pokrok přinesl až 4. Mezinárodní seminář o nabíjecích bateriích, konaný v Deerfield Beach na Floridě v březnu 1990, kde zástupci firmy SONY představili novou technologii, která využívala jako aktivní materiál pro zápornou elektrodu směsi grafitu (uhlíku) obohaceného lithiem a polyolefinů. Možnost elektrochemického vložení iontů Li^+ do grafitu (interkalace) byl znám již od roku 1975, ale toto bylo první praktické využití [5].

Název lithium-iontových akumulátorů zavedl výkonný ředitel firmy SONY Energytec pan K. Tozawa, pro tento zdroj spojený s vysokým napětím, možností nabíjení a vybíjení, s dlouhou životností, vysokou kapacitou a dobrou bezpečností. Název „Ion“ je použit díky iontům Li^+ , které putují při nabíjení z kladné elektrody na zápornou a při vybíjení je tomu naopak. V lednu roku 1991 se již objevuje první komerční aplikace s Li-Ion technologií – mobilní telefon SONY „Handyphone HP-211“, který přinesl okamžitý úspěch. O rok později v září, přichází na trh první videokamera od SONY s lithium-iontovým akumulátorem [5].

V současné době mají lithiové akumulátory společně s olověnými dominantní podíl na trhu, jak ukazují obrázek č.2 a tabulka č.1, převzaté ze zprávy ministerstva pro životní prostředí.



Obrázek 2: Porovnání množství akumulátorů v tříděném odpadu [6]

Tabulka 1: Podíl článků na trhu [6]

Podíl jednotlivých článků dle elektrochemických typů na trhu					
Rok	Sekundárních články dle elektrochemických typů				
	Ni-Cd [%]	Ni-MH [%]	Li-Ion [%]	Pb [%]	Jiné [%]
2010	16,9	20,5	32,5	29,5	0,6
2011	12,4	16,2	34,6	36,3	0,6
2012	12,6	14,1	32,2	40,7	0,4
2013	10,1	14,1	34,8	36,7	4,3
2014	8,5	17,9	34,4	39,0	0,3
2015	7,8	16,2	37,8	37,6	0,6

Výzkum samozřejmě pokračuje i nadále. Většina současných typů lithium-iontových akumulátorů je optimalizovaná pro funkci při pokojové teplotě (20 °C). Většina modelů baterií totiž už při teplotách -20 °C ztrácí polovinu své kapacity. V případě mrazů kolem -40 °C, které se rovněž vyskytují poměrně běžně na mnoha místech naší planety, může kapacita běžných akumulátorů poklesnout i na hodnotu kolem 12 % původní kapacity [7].

To je problém například u elektromobilů, které zažívají rozmach. Jejich akumulátory jsou rovněž typu Li-Ion a trpí tak nízkými teplotami. Například Tesla to řeší speciálním vodním chlazením, které je integrované přímo v akumulátoru a udržuje teplotu jednotlivých článků na stabilnější teplotě. K tomu ale potřebuje elektrickou energii, takže konkrétně u zaparkovaných vypnutých elektromobilů Tesla dochází každý den k vyčerpání přibližně 5 % kapacity akumulátoru, záleží na teplotních podmínkách [7].

Vědci z Fudan University v Šanghaji se při vývoji nového typu lithium-iontových akumulátorů zaměřili na optimalizaci teplotní stability, speciálně pak v nízkých teplotách. Lithium-iontové akumulátory jsou v základu vytvořeny z elektrod (negativní anoda a pozitivní katoda), mezi kterými se přenáší ionty v rámci elektrolytu ve směru podle toho, jestli jsou nabíjeny, nebo vybíjeny. Při nízkých teplotách dochází ke špatné vodivosti a přenosu energie v rámci všech těchto částí, což ve výsledku znamená právě sníženou kapacitu. Vědci proto pro elektrolyt použili organickou sloučeninu ethylacetát, která zamrzá až u velmi nízkých teplot a v případě elektrod rovněž použili organické složky (anoda – polyimid 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydrid, katoda - polytriphenylamine). Tento systém už nespolehá na techniku opětovného ukládání iontů do mřížky, což je proces, který je ovlivňován nízkými teplotami v běžně používaných materiálech. Baterie vyrobená na tomto principu dokáže fungovat bez větších problémů i při teplotách $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, takže přežije i ty nejkřutější mrazy na Zemi. Bohužel tento typ akumulátoru zatím trpí malou hustotou energie (ztráta až 70 % oproti stavu za pokojové teploty) [7], [8].

3 ZÁKLADNÍ SOUČÁSTI LI-ION ČLÁNKŮ

Lithium-iontové akumulátory se skládají z jednotlivých článků. Články jsou tvořeny elektrodami (záporná, kladná), elektrolytem a separátorem. Všechny materiály jsou drženy kovovou fólií, která slouží jako proudový kolektor, dále pojivem, typicky polyvinylidem fluoridem (PVDF) nebo kopolymerem polyvinylide hexafluoropropylenem fluoridem (PVDF-FP) a vodivým ředidlem, typicky černé uhlí nebo grafit s vekou povrchovou plochou [1], [9].

Označení kladná a záporná elektroda může být v případě sekundárních článků matoucí. Vzhledem k tomu, že dochází k opakujícímu se procesu nabíjení a vybíjení, funkce kladné a záporné elektrody se pravidelně mění. Proto bude v této práci zavedeno stále označení „záporná elektroda“ pro materiál grafitu, či LTO a označení „kladná elektroda“ pro materiál na bázi lithia, např. $LiCoO_2$.

3.1 Záporná elektroda

Nejdříve se jako materiál pro zápornou elektrodu využívalo kovové lithium, protože je velmi reaktivní a žádný jiný prvek nedosahuje tak vysokého záporného napětí. Veliký problém, kvůli kterému se kovové lithium přestalo používat je, že silně reaguje na vzduchu a začne hořet. Také vytvářelo dendrity, které způsobovaly zkrat. Dnes se používá pouze v primárních člancích [9].

Dnes se pro zápornou elektrodu jako aktivní elektrodová hmota využívá v drtivé míře grafit. Grafit je krystalická forma uhlíku. Vyznačuje se vysokým bodem tání (přibližně $3500\text{ }^\circ\text{C}$) a také do značné míry chemickou stálostí. Rozlišují se tři základní druhy grafitu: přírodní, syntetický a expandovaný.

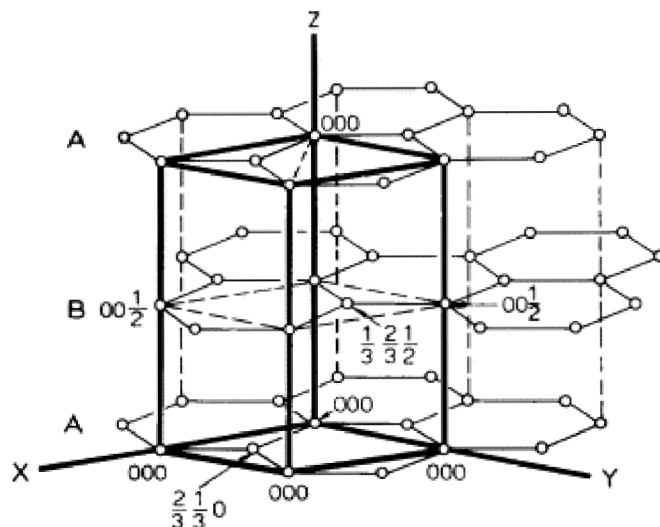
Posledním druhem materiálu pro zápornou elektrodu je lithium – titanát (LTO), který je ovšem v současné době v komerční oblasti používán jen velice málo. Důvodem je vysoká cena, oproti grafitu až dvojnásobná.

3.1.1 Grafit

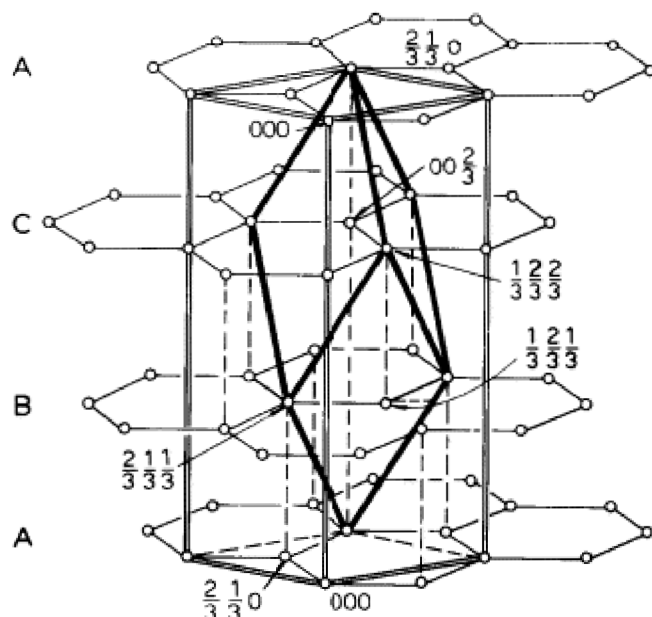
Po přijetí lithia do grafitu vznikne sloučenina LiC_6 . Jedná se o nestochiometrickou sloučeninu, to znamená, že nemá pevný poměr lithiových kationů ke grafitu. Požadované charakteristiky na materiál jsou vysoká reversibilní kapacita, malá ireversibilní kapacita, energie vztažená na jednotku hmotnosti hmoty, velké množství cyklů, dlouhá životnost, bezpečnost a nízká cena [9].

Struktura grafitu sestává ze šesti uhlíků v kruhu, přičemž každý uhlík má tři sousední na vrcholech rovnostranného trojúhelníku. Úhel, který svírají uhlíky mezi sebou je 120 ° a vytvářejí pravidelný šestiúhelník. Jednotlivé vrstvy C_6 drží mezi sebou pomocí van der

Walsových sil o energii 0,2 eV/atom. Grafit se může skládat z hexagonálních (viz obrázek č.3) nebo z tzv. Rhombohedral (viz obrázek č.4) mříží. Mříž Rhombohedral je nestabilní a při teplotách nad 2000 °C se mění na hexagonální. Vzdálenost mezi C_6 uvnitř vrstvy je 141,5 pm a vzdálenost mezi vrstvami je kolem 335 pm [9].



Obrázek 3: Hexagonální mřížka [9]



Obrázek 4: Rhombohedral mřížka [9]

3.1.2 Přírodní grafit

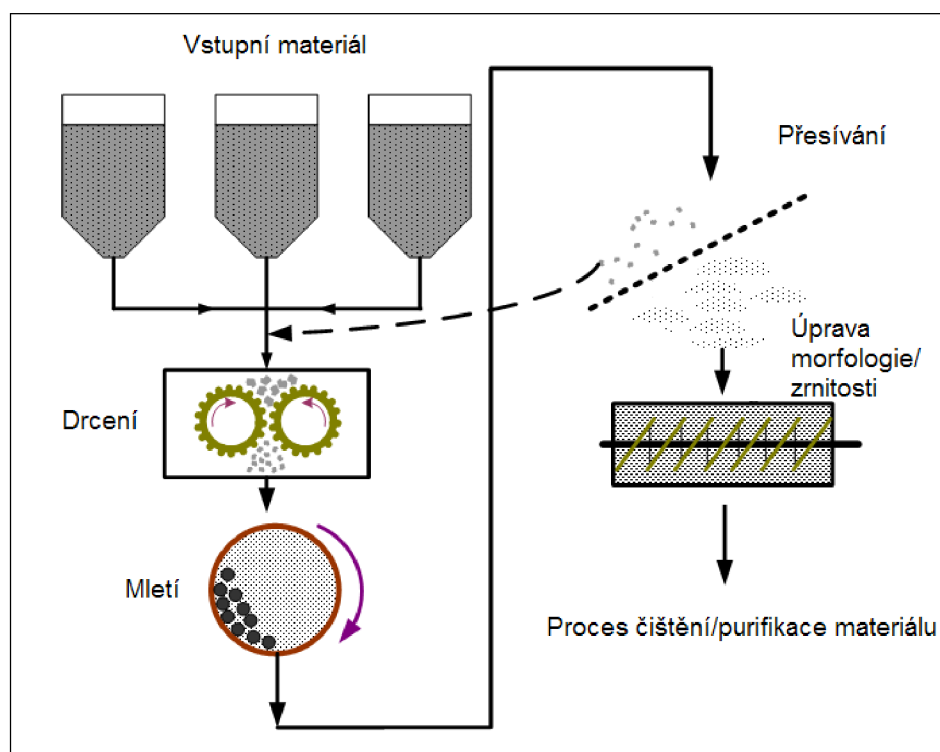
Přírodní grafit je krystalická forma uhlíku. Proces zpracování a purifikace grafitu produkuje vysoce krystalizovaný přírodní grafit, který je velmi dobře tepelně a elektricky vodivý. Známý jsou tři základní druhy: vločkový, žilní a mikrokrystalický.

Vločkový grafit: těžen z karbonových slojí. Má jasně patrný tvar šupin či vloček velikosti od 2 μm do 800 μm . Při těžbě je důležité získat co největší vločky a ty postupně zpracovávat na menší. Opačný postup není možný.

Žilní grafit: jedná se o nejvzácnější a zároveň nejdražší druh přírodního grafitu. Vyznačuje se velmi vysokou čistotou a stupněm krystalinity (míra hmotnostního podílu krystalických oblastí). Díky kvalitě vstupního materiálu se radikálně snižují náklady na další zpracování.

Mikrokrystalický grafit: nejčastější forma grafitu. Často spojen s výskytem uhlí (obsahuje asi 70-75 % uhlíku). Zabírá asi 60 % trhu s grafitem.

Výroba přírodního grafitu probíhá v několika základních krocích, jak je vidět na obrázku č.5.



Obrázek 5: Výroba přírodního grafitu [10]

Oproti výrobě syntetického grafitu obsahuje tento proces podstatně nižší počet procesních kroků. Díky tomu je přírodní grafit podstatně levnější než grafit syntetický [10].

3.1.3 Syntetický grafit

Přírodní grafit je nadrcen a následně smíchán s pojivem (epoxidová pryskyřice, ropná smola). Takto připravený prášek je zhutněn. Používají se tři metody.

Pomocí studeného izostatického lisování je prášek zhutněn při pokojové teplotě a tlaku působícím z několika směrů.

Druhou metodou je extruze čili vytlačování. Extruze je metoda tvarování práškové směsi přes tlakový otvor. Výsledkem jsou dlouhé tyče, které se rozřezávají na požadovanou velikost. Extrudované grafitové materiály jsou izotropní.

Další možností výroby je lisování. Jedná se o metodu, při které je na prášek umístěn mezi dvěma písty vyvíjen jednoosý tlak [9].

Zpevněné části jsou tepelně ošetřené v zapékací peci při 1000 °C až 1200 °C bez přítomnosti vzduchu.

Posledním krokem je grafitizace. V této fázi jsou natvarované a pečené materiály opět vystaveny bez přítomnosti kyslíku extrémně vysoké teplotě 2500 °C až 3000 °C. Při této vysoké teplotě dochází ke krystalizaci z amorfních prekurzorů uhlíku, který se transformuje na krystalickou formu grafitu. Během tohoto procesu je grafit také očištěn od zbytku pojiva, plynu, oxidů síry a jiných nečistot. Jeho čistota dosahuje až 99,5 % [9].

Vzhledem k vysoké ceně takto připraveného materiálu je jeho použití omezeno v podstatě jen na tzv. „high-end“ výrobky, kde nevádí jeho vysoká cena.

3.1.4 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit se vyrábí ponořením vločky přírodního grafitu do lázně kyseliny chromové, pak koncentrované kyseliny sírové, která nutí oddělovat krystalovou mřížku roviny od sebe, čímž se rozšiřuje grafit. Následně se vysušuje při 100 °C po dobu dvou hodin. Poté je vypalován při teplotě 950 °C. Hlavní nevýhodou takto vyrobeného grafitu je nižší čistota získaného materiálu a kontaminace kyselinou sírovou [9].

3.1.5 Lithium-titanát (LTO)

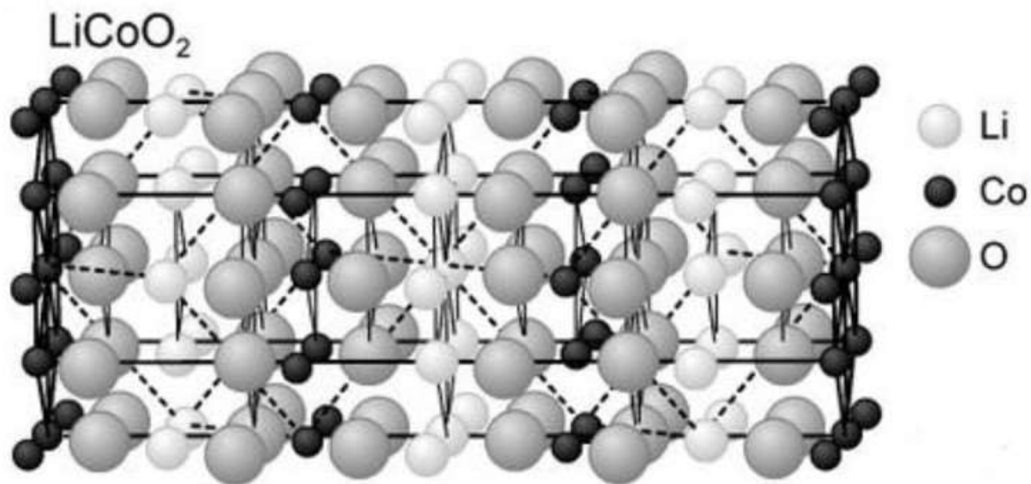
Jedná se o moderní elektrodový materiál, jehož širšímu využití zatím brání jeho asi o polovinu vyšší cena za jednotku kapacity, než je tomu u grafitu. Ve srovnání s grafitem má materiál LTO mnoho výhod. Je stabilnější při cyklování, během nabíjení a vybíjení dochází jen k velmi malým objemovým změnám. Dále dokáže poskytnout podstatně větší proudy. LTO materiál je schopný udržet stabilní kapacitu i při vysokých zatěžovacích proudech spolu s dlouhodobou stabilitou a bezpečností. Teoretická kapacity LTO je oproti grafitu přibližně poloviční [10].

3.2 Kladná elektroda

Pro kladnou elektrodu se využívají materiály lithium-kobalt oxid (LiCoO_2), lithium-mangan oxid ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), lithium-nikl dioxid (LiNiO_2) a další, například lithium-vanad oxid (LiV_2O_5). Materiály pro výrobu katody musí být schopné pojmout velké množství lithia a musí docházet jen k velmi malým strukturálním změnám, což umožní velký počet nabíjecích cyklů a vysokou energetickou účinnost [1], [9].

3.2.1 Lithium-kobalt oxid (LiCoO_2)

V současné době nejpoužívanější materiál, a to díky svému vysokému pracovnímu napětí (4,2 V) a dlouhé životnosti. Dále se vyznačuje specifickou kapacitou 130 mAh/g. Jako první byl použit v sériově vyráběné baterii, nicméně postupně je od tohoto materiálu upouštěno. Kobalt je totiž drahý a zároveň toxický pro životní prostředí. Na obrázku č.6 lze vidět, že má vrstvenou strukturu [11].



Obrázek 6: Vrstvená struktura LiCoO_2 [11]

3.2.2 Lithium-nikl dioxid (LiNiO_2)

Náhrada za LiCoO_2 . Má také vrstvenou strukturu, ale oproti LiCoO_2 mnohem vyšší specifickou kapacitu 200 mAh/g. Niklové články poskytují až o 30 % více energie než články kobaltové. Bohužel pracovní napětí mají nižší 3,6 V [11].

3.2.3 Lithium-mangan oxid (LiMn_2O_4)

Stejné uspořádání jako LiCoO_2 , ale dosahuje nižší kapacity. Ve spinelové struktuře je díky vysoké teplotní stabilitě, nízkým nákladům a šetrnosti k životnímu prostředí považován za náhradu LiCoO_2 . Kapacita 148 mAh/g a napětí okolo 4 V [11].

3.2.4 Lithium-železo fosfát (LiFePO₄)

Vyznačuje se vynikající tepelnou i chemickou stabilitou. Je nehořlavý a teplotně odolný, není tedy tolik náchylný na nesprávné zacházení při nabíjení a vybíjení. Specifická kapacita je 170 mAh/g a napětí 3,3 V. Životnost je vyšší než 500 cyklů a lze použít v rozmezí teplot -20 až 70 °C. Nevýhodou je nízká vodivost [11].

3.3 Elektrolyt

Složka, která vyplňuje prostor mezi anodou a katodou se nazývá elektrolyt. Elektrolyt odděluje dvě elektrody a poskytuje médium pro přenos náboje uvnitř akumulátoru mezi katodou a anodou. Kapalné elektrolyty běžně používané pro lithium-iontové akumulátory jsou složeny ze dvou složek – lithná sůl a organické rozpouštědlo. Lithná sůl umožňuje iontovou vodivost a interkalační proces [11].

Elektrolyty se mohou dělit podle použitého rozpouštědla na vodné a bezvodé (aprotické). Základem vodných elektrolytů je voda smíchaná s kyselinou (např. H_2SO_4) nebo s hydroxidem. Bezvodé elektrolyty jsou roztokem bezvodého organického rozpouštědla a soli. Výhodou aprotického elektrolytu, ve srovnání s vodným, je větší potenciálové okno, avšak na úkor nižší vodivosti. Požadavky na aprotické elektrolyty jsou dobrá vodivost, velké potenciálové okno, dobrá smáčivost elektrod a velký rozsah pracovních teplot. Bezvodé elektrolyty jsou tvořeny organickými rozpouštědly, ve kterých je disociovaná vhodná lithná sůl. Příkladem lithné soli může být $LiPF_6$, $LiClO_4$ nebo $LiBF_4$. Vhodným rozpouštědlem může být ethylen karbonát $C_3H_4O_3$, dimethyl karbonát $C_3H_6O_3$, propylen karbonát $C_4H_6O_3$ dimethylformamid C_3H_7NO případně jejich směsi [11].

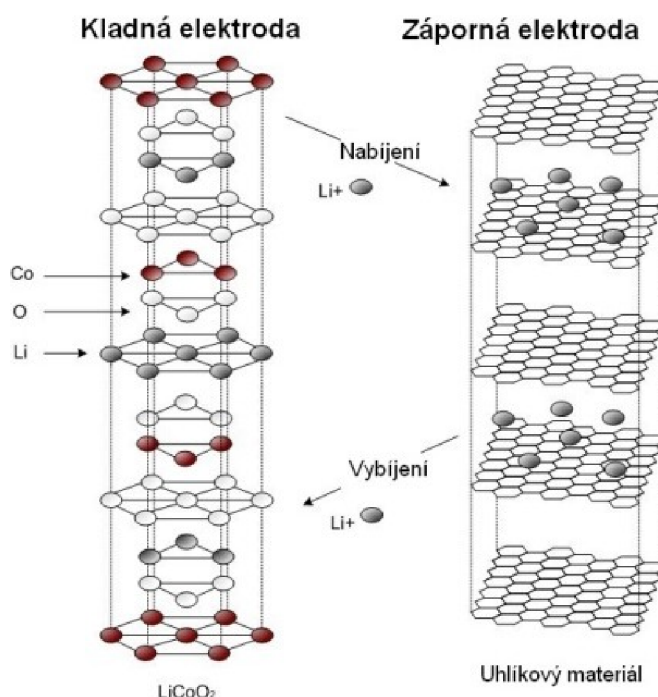
Elektrolytem pro lithium-iontové akumulátory je nejčastěji lithium hexafluorofosfát $LiPF_6$ v organickém rozpouštědle. Rozpouštědlo tvoří nejčastěji směs ethylen karbonát a dimethyl karbonát v poměru 1:1 hmotnostně (ethylen karbonát z důvodu vysoké permitivity (dobré štěpení soli na ionty) a dimethyl karbonát z důvodu nízké viskozity (lepší vodivost). Je nejvíce používaným elektrolytem z důvodu plnění mnohostranných požadavků, které jsou kladeny při různých kompromisech a omezeních. Je citlivý na okolní vlhkost, rozpouštědla a na vysoké teploty. Tato nevýhoda spočívá v problému při její přípravě a čištění [9], [11].

3.4 Separátor

Kladné a záporné elektrody jsou elektricky izolovány mikroporézní polyetylenovou nebo polypropylenovou separátorovou vrstvou. Separátorová vrstva zabraňuje zkratu kladné a záporné elektrody. Zároveň umožňuje přenos iontových nosičů náboje [1], [9].

4 PRINCIP ČINNOSTI LI-ION ČLÁNKŮ

Zásadním rozdílem oproti jiným typům akumulátorů je, že ionty lithia pouze interkalují do struktury záporné elektrody viz. obrázek č. 7. Interkalovat znamená vmístit se do mřížky materiálu bez chemické reakce se samotným materiálem. To znamená, že v podstatě neprobíhá chemická reakce a je tak dosaženo velmi dlouhé životnosti bez velkých změn ve výkonech akumulátoru. Dalším rozdílem je vyšší jmenovité napětí, které u lithium-iontových a lithium-polymerových akumulátorů dosahuje 3,6–3,7 V na článek, u akumulátorů lithium-železo-fosfát pak 3,2 V na článek, respektive 2,4 V na článek u akumulátorů lithium-titan-oxid. Energetická hustota je vyšší než u ostatních typů akumulátorů z velké části právě kvůli vyššímu napětí. Vybíjecí napěťová křivka je relativně plochá, což je výhodné, protože napájené zařízení má po dlouhou dobu téměř konstantní vstupní napětí, na druhou stranu je obtížnější zjistit stav nabití z napětí akumulátoru [1].



Obrázek 7: Interkalace jako princip činnosti [1]

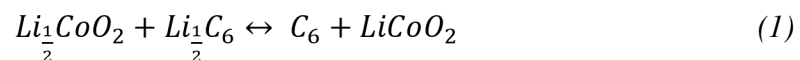
Nevýhodou je použití lithia a jeho sloučenin, které na vzduchu, a zejména při styku s vlhkostí reagují a degradují. Proto je třeba opatrné manipulace s akumulátory tak, aby nedošlo k narušení těsnosti jejich pláště. Novější typy akumulátorů používají relativně méně reaktivní materiály, nicméně i přesto existuje při porušení článku riziko požáru, zejména pak tehdy, když dojde k proražení článku a zkratu jednotlivých vrstev, například kovovým hřebíkem. Pak se vysoká energetická hustota stává naopak nevýhodou, kdy se energie v akumulátoru velmi rychle přemění na teplo. Nejde pouze o reakci materiálů

s kyslíkem a vzdušnou vlhkostí, ale i prudké zahřátí v důsledku zkratu, které může zapálit materiály v okolí akumulátoru. Další nevýhodou je, že po prvním nabití akumulátor postupně v čase ztrácí kapacitu, i když není používán. Materiály uvnitř článku postupně samovolně degradují, což je nevratný proces. Výkony těchto akumulátorů také klesají se snižující se teplotou. S rostoucí teplotou výkon nejprve roste, jedná se ale pouze o krátkodobý účinek. Z dlouhodobého hlediska materiály při vysokých teplotách mnohem rychleji degradují [1].

4.1 Elektrochemické procesy

Probíhající chemická reakce v článku je známa jako oxidačně-redoxní reakce. Je to druh chemické reakce, při které nastává oxidace jedné a zároveň redukce druhé látky. Dochází při tom k odevzdávání a přijímání valenčních elektronů, přičemž nemusí vždy vznikat ionty. K oxidaci dochází při přijímání elektronů na záporné elektrodě a k redukci, při odevzdávání elektronů na kladné elektrodě, jak ukazuje obrázek č.8 [9].

Základní zjednodušenou chemickou reakci ukazuje rovnice č.1:



Při vybíjení:

Kladná elektroda (katoda) redukční reakce, viz. rovnice č.2:



Záporná elektroda (anoda) oxidační reakce, viz. rovnice č.3:



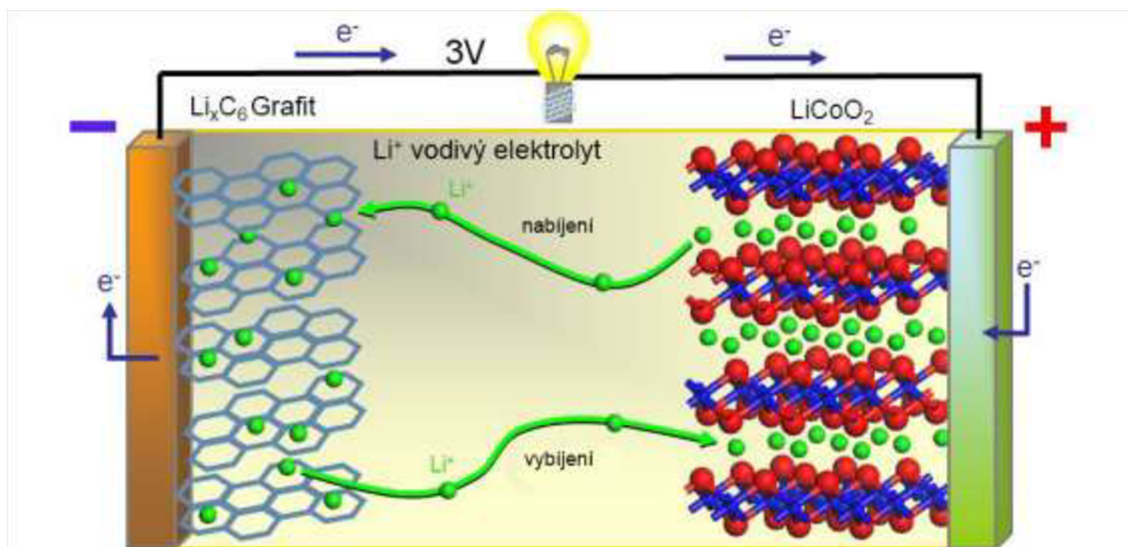
Při nabíjení:

Kladná elektroda (katoda) oxidační reakce, viz. rovnice č.4:



Záporná elektroda (anoda) redukční reakce, viz. rovnice č.5:





Obrázek 8: Elektrochemická reakce [9]

4.2 SEI vrstva

Vrstva na rozhraní elektroda-elektrolyt anglicky nazývaná Solid Electrolyte Interface (SEI) vzniká v souvislosti s pracovním potenciálem záporné elektrody jako pevný polymerní film mezi elektrodou a kapalným elektrolytem. Vzniká také na rozhraní kladné elektrody a elektrolytu. Vyznačuje se vlastnostmi, které ovlivňují činnost celého systému.

Z pohledu záporné elektrody tato vrstva brání redukci lithných kationtů v elektrolytu, a tím udržuje náboj v záporné elektrodě. Také působí jako selektivní membrána, přes kterou mohou procházet lithné ionty, ale pro elektrony je izolační.

SEI vrstva vzniká během prvního a druhého nabíjecího cyklu, což jsou tzv. formovací cykly. Během dalších cyklů je již vrstva stabilizovaná. Kladem této vrstvy je její schopnost udržovat stabilitu mezi elektrodou a elektrolytem. Bohužel také snižuje kapacitu článku, protože váže část lithia pro své formování. Během vysokého zatěžování akumulátoru toto může představovat problém. Při vysokém zatížení článku může SEI vrstva popraskat a na jejím místě se začne tvořit nová vrstva. Ta váže další část lithia a tím opět snižuje kapacitu článku [10].

4.3 Kapacita elektrodového materiálu

Kapacita představuje množství elektrického náboje Q získaného chemickou reakcí z elektrochemického článku. Kapacita elektrodového materiálu je určována vzorcem odvozeným z druhého Faradayova zákona, viz rovnice č. 6. Specifická kapacita elektrodového materiálu je vztažena na hmotnost elektrochemicky aktivní hmoty elektrody z důvodu možnosti porovnávání kapacity článků.

$$q = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} [mAh/g] \quad (6)$$

Kde:

n...počet elektronů připadajících na jednu částici

M...molární hmotnost [$kg \cdot mol^{-1}$]

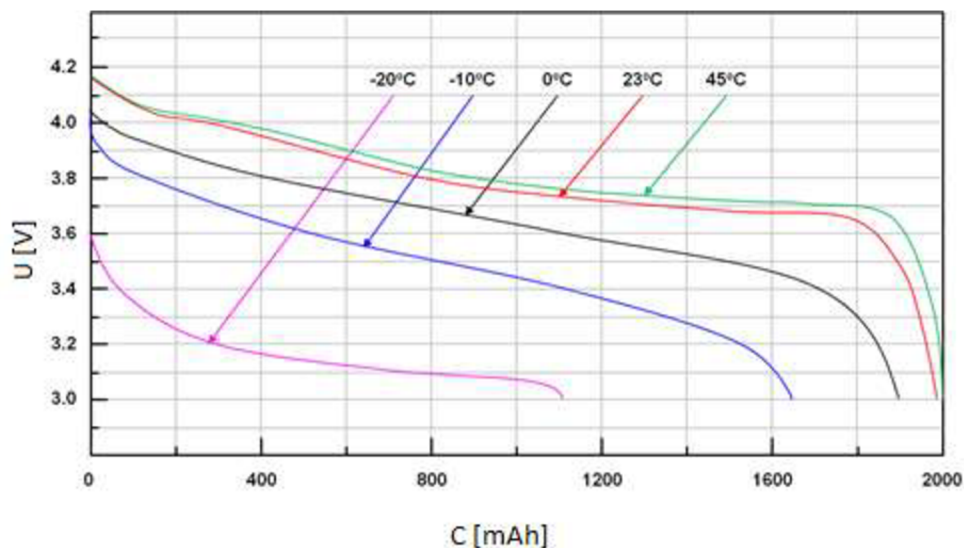
F...Faradayova konstanta ($96\,485,33 \text{ C} \cdot mol^{-1}$)

Na základě vztahu 6 je tedy možné vypočítat teoretické kapacity materiálů pro zápornou elektrodu.

5 VLIV TEPLoty NA PARAMETRY LI-ION ČLÁNKŮ

Lithium-iontové články jsou limitovány pracovní teplotou stejně, jako kterýkoliv jiný článek. Teplota ovlivňuje výkon, životnost i bezpečnost lithium-iontových článků. Nejdůležitějším ukazatelem funkce akumulátoru je bezesporu jeho kapacita. Dále počet cyklů, velikost proudu, který je schopna poskytnout a v neposlední řadě i rychlost nabíjení. Všechny tyto parametry jsou teplotně závislé.

Současná literatura se shoduje, že ideální teplotou pro provoz lithium-iontových akumulátorů je tzv. pokojová teplota, tedy asi 25 °C. Použitelné bez výrazných ztrát kapacity jsou v rozmezí od 5 °C do 45 °C. Jak ukazuje graf na obrázku č. 9, v rozmezí 20 °C až 45 °C není výrazný rozdíl. Při vyšších teplotách nejsou baterie běžně používané, lze tedy pokládat toto rozmezí za dostačující.



Obrázek 9: závislost kapacity lithium-iontového článku na teplotě [12]

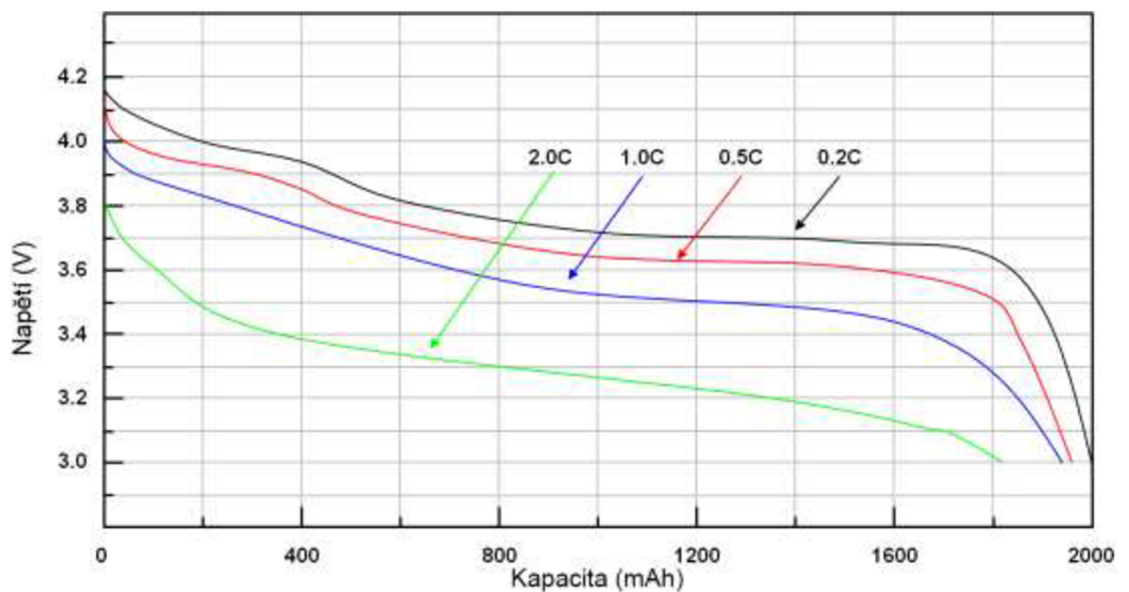
Jak ovšem graf ukazuje, větším problémem jsou v současné době záporné teploty. Již při -20 °C ztrácí baterie až 50 % své maximální kapacity. Tato skutečnost se projevuje negativně například při použití v elektromobilech, ale i dalších elektrozařízeních, které pro svou funkci využívají právě lithium-iontové baterie.

Důvodem této teplotní závislosti jsou elektrochemické procesy a změny, které se dějí uvnitř baterie. Těmto procesům podléhají materiály popsány v předchozích kapitolách, tvořící lithium-iontový článek. Bližšímu popisu degradačních procesů se budou věnovat následující kapitoly.

Teplota není jediný činitel stojící za degradací baterií. Kapacita postupně klesá během cyklování, tedy periodického nabíjení a vybíjení baterie. Tomuto poklesu nelze zabránit a u lithium-iontové baterie dosahuje asi 10 % až 20 % z počáteční kapacity po 500 cyklech. Je tedy zřejmé, že i běžné opotřebení má vliv na výkon baterie [12].

I lithium-iontové baterie jsou náchylné ke ztrátě kapacity při skladování. Naštěstí oproti starším typům baterií již tyto ztráty nejsou tak výrazné. Jedná se o pokles o 1 % až 2 % za měsíc při pokojové teplotě. Se zvyšující se teplotou tyto ztráty rostou [12].

V neposlední řadě ovlivňuje kapacitu baterie i velikost odebíraného proudu. Jak ukazuje obrázek č.10, čím vyšší proud je odebírán, tím nižší vykazuje baterie kapacitu. Proud zde prezentuje ukazatel C. Tento parametr je běžně používaný v problematice nabíjení a vybíjení baterií. Základní nastavení tohoto parametru je 1C. 1C značí proud, potřebný pro vybití, nebo nabití baterie za dobu jedné hodiny. Tento proud je tedy pokaždé jiný, v závislosti na aktuální kapacitě baterie a okolních podmínkách. Pokud tedy je nastaven proud 0,2C, bude baterie nabita, nebo vybita za dobu pěti hodin.

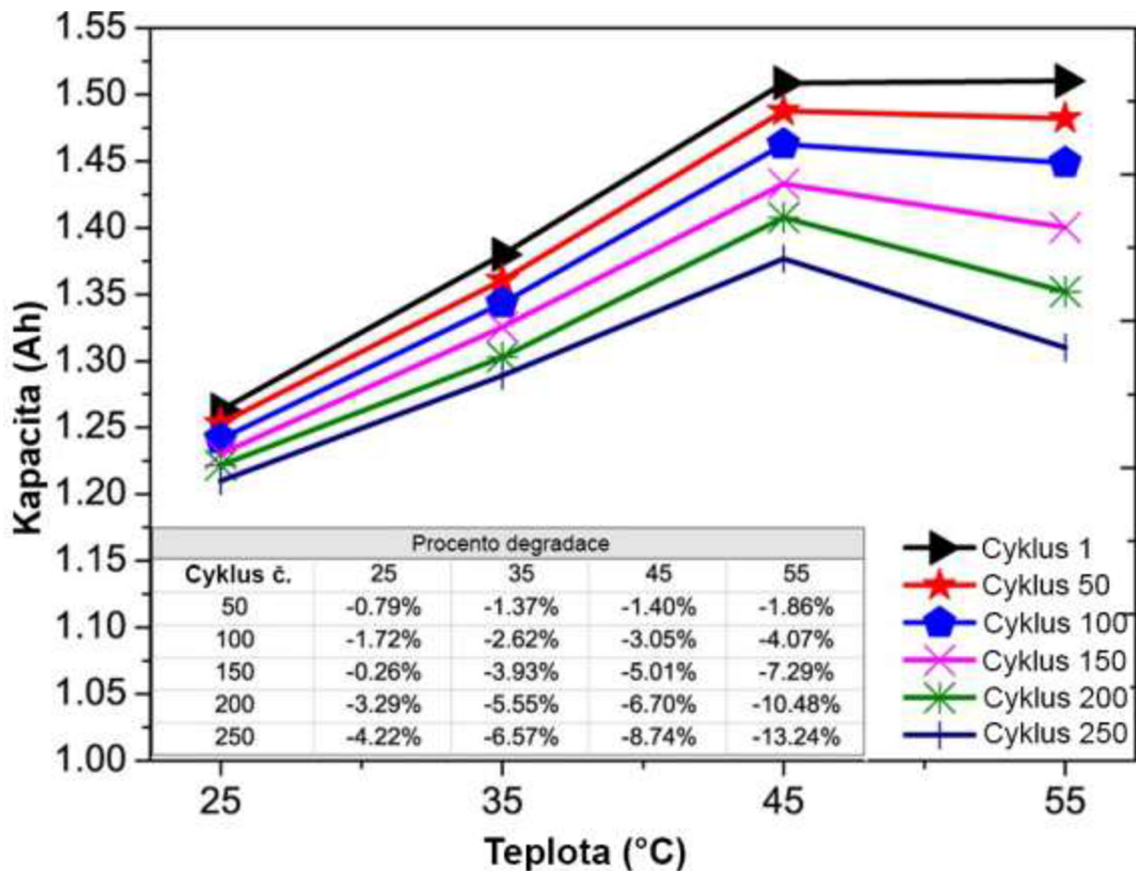


Obrázek 10: vliv odebíraného proudu na kapacitu a napětí lithium-iontového článku [12]

5.1 Vliv vysoké teploty

Mnohé výzkumy ukazují, že cyklování za vysokých teplot 25 °C až 55 °C vede k elektrochemickým změnám vlastností materiálů, které tvoří lithium-iontový článek. Konkrétně lze mluvit o strukturních změnách elektrod, rozkladu elektrolytu, rozpouštění aktivních materiálů, nebo tvorbě pasivního filmu na povrchu elektrod.

Graf na obrázku č.11 ukazuje, že rostoucí teplota vede ke krátkodobému zvýšení kapacity, ta začíná klesat při teplotě 55 °C. Vysoká teplota ovšem také urychluje degradaci baterie.



Obrázek 11: vliv vysoké teploty na kapacitu lithium-iontového článku [13]

5.1.1 Degradace kladné elektrody

Degradaci kladné elektrody můžou způsobit dva známé mechanismy. Prvním je tvorba povrchového filmu (SEI vrstva) a jeho následná modifikace na elektrodě. Dalším mechanismem je změna struktury elektrody z hexagonální na strukturu kubickou, nebo spinelovou (stabilnější, ale pomalejší). Oba uvedené mechanismy mají za následek omezení přenosu náboje při cyklování [13].

5.1.2 Degradace záporné elektrody

Degradace záporné elektrody je dána především růstem SEI vrstvy na povrchu grafitové elektrody. Jak bylo zmíněno dříve v této práci, růst SEI vrstvy je možný díky spotřebě iontů lithia, což způsobuje nevratné snižování kapacity [13].

5.2 Vliv nízké teploty

Obecně je známo, že komerčně vyráběné lithium-iontové akumulátory ztrácí při teplotách $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až 50 % své kapacity a výkonu. Při teplotách $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dokonce ztrácí až 90 % výkonu. Lithium-iontové akumulátory také není možné nabíjet při teplotách nižších, než je $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je dále možné je vybíjet, ale pouze značně redukováným proudem. Z těchto důvodů například nejsou současné elektromobily schopné správně pracovat v nízkých teplotách bez přídavných ohřívacích systémů, které udržují akumulátory zahřáté na „provozní teplotu“.

V současnosti je nejvíce přijímán názor, že za ztrátu kapacity při nízkých teplotách může zvýšení nabíjecí rezistivity, která zapříčiní zpomalení přenosu náboje mezi elektrodou a elektrolytem [14].

5.3 Bezpečnost Lithium-iontových akumulátorů

Největším nebezpečím při používání lithium-iontových akumulátorů je jejich přebíjení.

Během přebíjení dochází k uvolňování několika druhů plynů (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 and C_2H_4), především pak CO_2 , který je produkován oxidací elektrolytu na katodě. Tato reakce je urychlována při teplotě přesahující $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato informace koresponduje s obvyklým pracovním rozsahem lithium-iontových akumulátorů, kdy nelze překročit teplotu $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

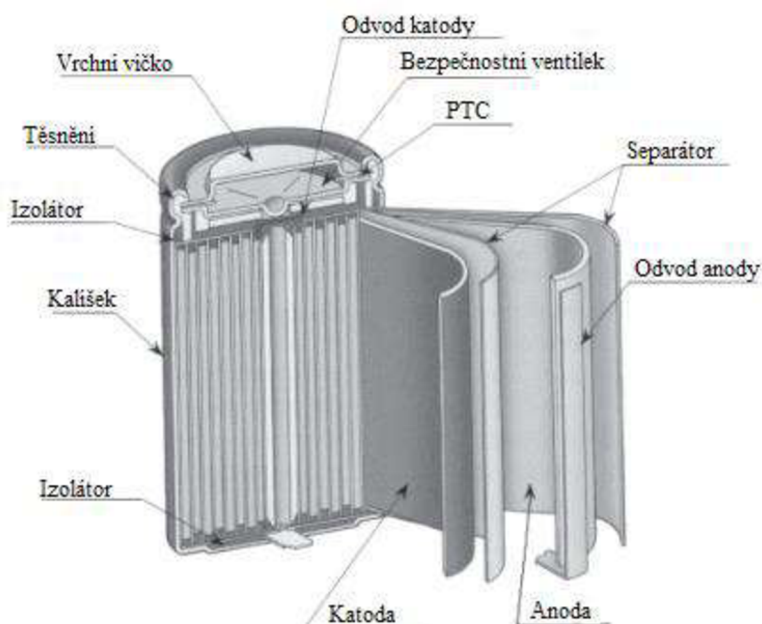
Následkem exotermní reakce na katodě je prudká tepelná reakce mezi anodou a rozpouštědlem elektrolytu, která vede k teplotním únikům.

Veškeré komerčně vyráběné akumulátory jsou vybavené ochrannou elektronikou, která zabraňuje přebíjení, tak aby v praxi nemohlo k podobným únikům docházet. O ochranné elektronice bude pojednávat jedna z následujících kapitol [15].

6 KONSTRUKCE LI-ION AKUMULÁTORŮ

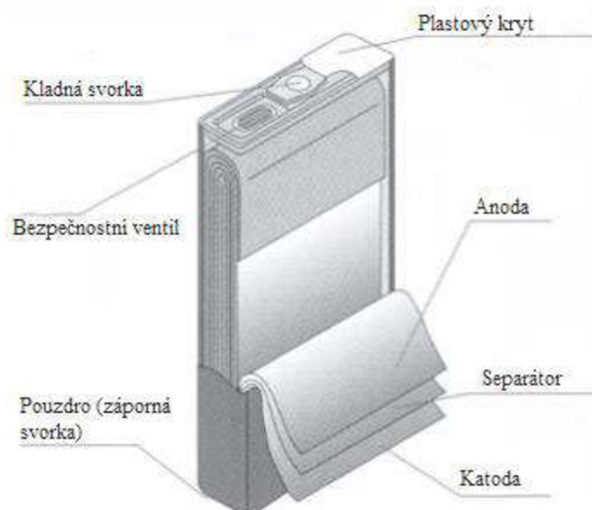
Lithium-iontové akumulátory se vyrábí ve třech základních provedeních: válcová (cylindrická), hranolová (prismatická) a pytlíková/pouzdrová, tzv. pouch konstrukce.

Válcová konstrukce je jednoduchá na výrobu, má dobrou mechanickou stabilitu, dlouhou životnost, je ekologická. Na obrázku č.12 lze vidět, že tato konstrukce má několik typů bezpečnostních prvků. Jedním z nich je tepelná ochrana pomocí PTC termistoru (Positive Temperature Coefficient). Pokud je článek vystaven nadměrnému proudu, je díky tomu i zahříván. Pokud teplota přesáhne určitou mez, zastaví PTC přívod proudu a zabrání tak zkratu. Jakmile se teplota zase sníží, vrací se článek do vodivého stavu a je opět funkční. Další ochranou je membránové těsnění, které praskne při velkém tlaku. Tento typ článku lze používat v elektrickém nářadí, lékařských nástrojích atd. [16].



Obrázek 12: Válcová konstrukce lithium-iontového akumulátoru (16)

Hranolová konstrukce je nejčastěji využívána tam, kde je potřeba tenký článek. Jejich malá velikost je dána vrstvením jednotlivých komponent. Tato konstrukce má velkou škálu využití od mobilních telefonů až k pohonným jednotkám v elektromobilech. Konstrukce dovoluje lepší využití v prostoru, ale je nákladná na výrobu, má kratší dobu životnosti a je problematická regulace teploty. Hranolová konstrukce na obrázku č.13 [16].



Obrázek 13: Hranolová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [16]

Pouzdrová konstrukce (obrázek č.14) byla velmi inovativní řešení. Místo kovového válce byly na elektrody připojeny vodivé foliové úchytky. Díky tomuto měkčímu obalu dosahovala tato konstrukce až 95 % využití prostoru. Navíc odstraněním kovového obalu se snižuje váha. Nevýhodou je uzpůsobení prostoru pro baterie, pro tento typ konstrukce. Další nevýhodou je postupné nafouknutí baterie při používání. I s tímto se musí při návrhu uložení akumulátoru počítat. Tento typ konstrukce se využívá pro spotřebitelské, vojenské i automobilové aplikace. Často se využívají pro spotřebiče, které vyžadují vysoké zatížení [16].



Obrázek 14: Pouzdrová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [16]

7 VYUŽITÍ LI-ION AKUMULÁTORŮ

Využití lithium-iontových akumulátorů je poměrně široké. Vzhledem ke svým výhodám oproti jiným druhům, jako je jejich nízká hmotnost a vysoká kapacita se využívají u většiny mobilních zařízení. Najdeme je v chytrých telefonech, tabletech, noteboocích a další nositelné elektronice. Dále ve většině „aku“ nářadí. Dalším v současné době populárním využitím je pohon elektromobilů, případně dalších elektro „vozítek“. V neposlední řadě se lithium-iontové akumulátory využívají ve stacionárních aplikacích pro ukládání energie vyrobené z obnovitelných zdrojů.

7.1 Přenosné aplikace

Na obrázku č.15 je příklad akumulátoru válcové konstrukce. Z jeho označení 18650 vyplývá, že má průměr 18 mm a délku 65 mm. Z těchto akumulátorů je složena většina velkých průmyslových lithium-iontových akumulátorů a také akumulátory pro pohon elektromobilů.



Obrázek 15: Válcová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [17]

Akumulátory do mobilních telefonů jsou ploché, hranolové konstrukce. Příklad na obrázku č.16.



Obrázek 16: Hranolová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [18]

Akumulátory do notebooků jsou vlastně tzv. battery packy, které obsahují více lithium-iontových článků pro vyšší dosažitelnou kapacitu. Viz. Obrázek č.17.



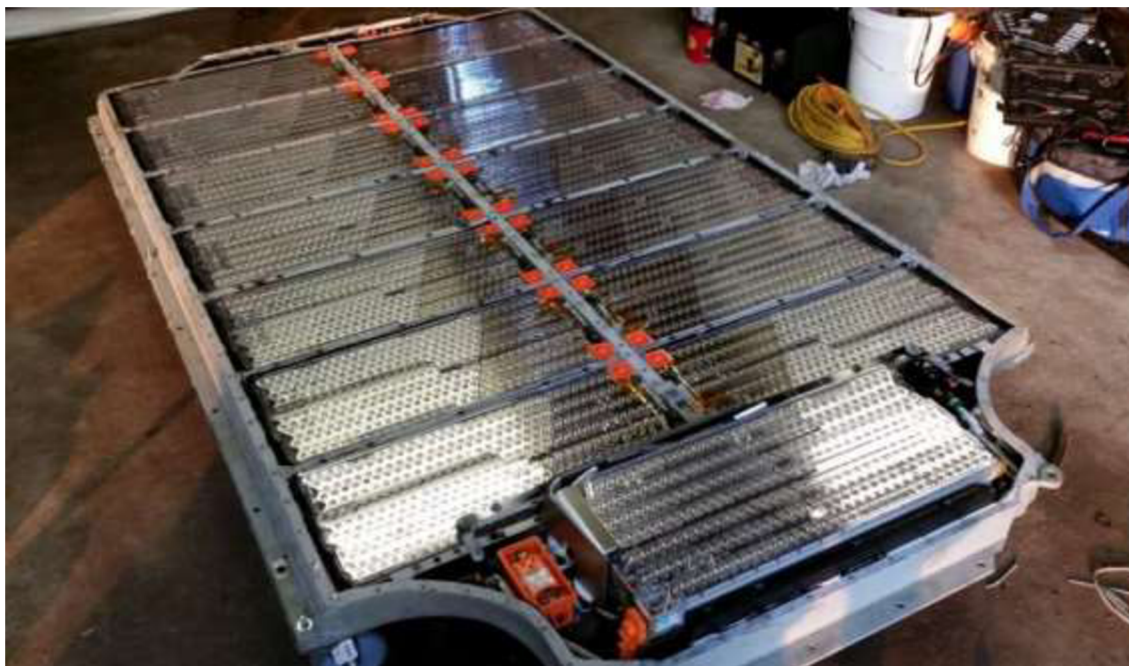
Obrázek 17: Battery pack

7.2 Elektromobilita

Další využití, které v budoucnu dále poroste se nachází v automobilech. Většina současných elektromobilů využívá pro skladování elektrické energie právě lithium-iontové články. V tomto případě se jedná o zapojení velkého množství článků sérioparalelně. Například automobilka Tesla je známá tím, že v jejích automobilech se nachází tisíce jednotlivých článků. Jedno takové zapojení je níže na obrázku č. 18 [19].

- Celá baterie akumulátorů čítá 7104 kusů jednotlivých článků 18650
- Tyto články jsou sestaveny do 16 stejných skupin
- Každá skupina je sestavena ze 444 článků
- Články jsou uspořádány do 74 podskupin, které jsou vzájemně paralelně propojeny
- Každá podskupina má tedy 6 článků v sérii

Každý článek má napětí přibližně 3,70 V až 4,20 V, což je celkem 355 V až 405 V – dle stupně nabití a zatížení. Kapacita článku činí asi 3600 mAh a krátkodobé zatížení až 30 A. Každá skupina článků má vlastní řídicí obvod. Tento obvod řídí odebraný i dodávaný proud, dle stavu každého článku tak, aby byly zatěžovány přibližně stejně, včetně vybíjení pod stanovenou mez. Tím se značně prodlužuje životnost [19].



Obrázek 18: battery pack pro vůz značky Tesla [19]

7.3 Stacionární využití

Při výrobě elektrické energie pomocí obnovitelných zdrojů je třeba řešit problém s ukládáním vyrobené energie. Časté je použití olověných akumulátorů podobných těm v automobilech. V současnosti ovšem roste podíl využití právě lithium-iontových akumulátorů i v této oblasti.

V podstatě se jedná o stejný princip jako u automobilů Tesla. Mnoho článků 18650 se skládá dohromady a prodává v boxu, jehož možné provedení je vidět na obrázku č.19.



Obrázek 19: box na lithium-iontové akumulátory pro stacionární použití [20]

Níže v tabulce č.2 jsou uvedeny specifikace takového akumulátoru, jak je udává prodejce.

Tabulka 2: příklad specifikace lithium-iontového akumulátoru

Specifikace výrobku:

Energie nominální: 6,74 kWh

Energie využitelná: 5.4 kWh

Nom. napětí: 55 V

Koncové nabíjecí napětí: 61,5 V

Koncové vybíjecí napětí: 45,0 V nebo dosažení 0 % SOC

Nominální kapacita: 121,5 Ah

Maximální nabíjecí proud (trvalý): 90 A

Maximální vybíjecí proud (trvalý): 160 A

Maximální vybíjecí proud (okamžitý): 300 A

Při překročení max. okamžitého proudu se baterie vypne

Maximální vybíjecí výkon: 16 kW

Efektivita cyklu nabití/vybití: 97 %

Životnost: 5000 cyklů při 80 % DoD-nejvyšší ze všech Li baterií

Stupeň krytí: IP21

Váha: 95 kg

Rozměry: 638 x 421 x 487 mm

Složení článků: Li-Ion LiNiMnCo (NMC)

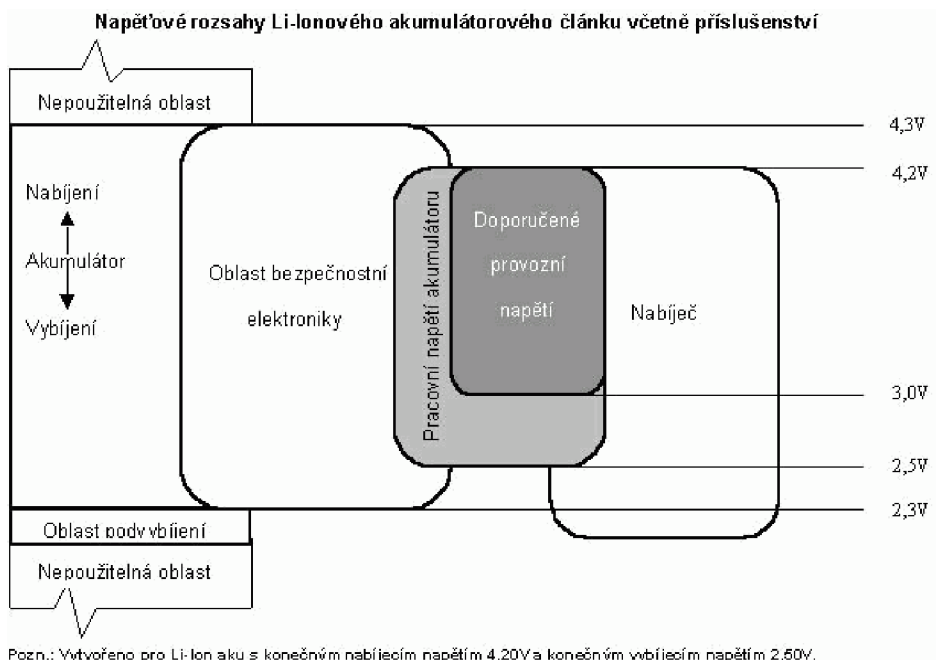
Pracovní teplota (doporučeno pro plnou záruku): 10 až 25 stupňů Celsia

Pracovní teplota (max. rozsah): 2 až 45 stupňů Celsia [20].

7.4 Ochranná elektronika

Ve všech aplikacích vždy doprovází lithium-iontový akumulátor nějaká elektronika. Její význam spočívá ve vyrovnávání napětí jednotlivých lithiových článků v akumulátoru při nabíjení i vybíjení. Většinou se tam nachází ještě proudová pojistka proti zkratu a teplotní čidla. Není ovšem možné přeceňovat význam této elektroniky, která většinou řídí i konečné nabíjecí a konečné vybíjecí napětí. Nemusí totiž zohledňovat bezpečnost. To znamená, že např. pokud je konečné nabíjecí napětí 4,2 V, tak elektronika vypíná třeba až na hodnotě 4,3 V a tato hodnota již může akumulátor znehodnocovat a mít negativní vliv na životnost akumulátoru. Podobně je tomu i při vybíjení [21].

Také je třeba zamyslet se nad rozdílem mezi pracovním napětím lithium-iontového akumulátoru a jeho doporučeným provozním napětím. Pracovní napětí slouží ke zjištění jmenovité kapacity, ale doporučené provozní napětí je rozsah, kdy akumulátor dosahuje daleko větší životnosti. Pokud je uvažován akumulátor s pracovním napětím 2,5 V až 4,2 V, pak je schopen pracovat přibližně 500 cyklů. Ale pokud je vybíjení ukončeno na 3,0 V, pak se jeho životnost pohybuje i přes 1500 cyklů (podobně jako u Ni-Cd a Ni-MH akumulátorů, pokud je využito pouze 10 % jejich kapacity, životnost těchto akumulátorů je i 10 000 cyklů. Příklad napěťových rozsahů akumulátoru s konečným nabíjecím napětím 4,2 V a konečným vybíjecím napětím 2,5 V je vidět na obrázku č.20 [21].



Obrázek 20: Napěťové rozsahy lithium-iontového akumulátorů [21]

8 PRINCIP MĚŘENÍ CHARAKTERISTIK LI-ION AKUMULÁTORŮ

V rámci této diplomové práce byly použity vybrané metody měření charakteristik lithium-iontových článků. V následujících odstavcích jsou popsány.

8.1 GCPL (Galvanostatické cyklování)

Jednoduchá metoda, kterou je možné zjistit reálný počet nabíjecích cyklů akumulátoru. Nabíjený akumulátor je vybíjen pevně nastaveným proudem až do určené hodnoty minimálního napětí. Ve chvíli dosažení minimálního napětí je vybíjení ukončeno a baterie je opět nabita na plnou kapacitu. Tento proces se opakuje po určený počet cyklů. Po skončení měření je možné zjistit o kolik klesla kapacita baterie vlivem vybíjení a nabíjení. Dále tato metoda dává představu o stabilitě (cyklovatelnosti) akumulátoru.

8.2 CV (cyklická voltametrie)

CV je nejrozšířenější technikou při získávání kvalitativních informací o elektrochemické reakci. Tato metoda poskytuje širokou škálu výstupních informací o redoxních procesech, procesech, při kterých dochází k přenosu elektronů, ale i o absorpčních procesech.

CV je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu nehybné pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět.

Výsledkem měření je voltamogram, což je proudová odezva v závislosti na určitém napětí [10].

8.3 OCV (Open circuit voltage)

OCV je metoda, při které na pracovní elektrody není v rámci periody přiváděn žádný proud a napětí se taktéž nepřivádí. Pracovní cely je odpojená od zdroje. Měří se pouze potenciál cely a měří se, dokud se nezaznamená klidové napětí. Tato doba se běžně používá jako stabilizační čas nebo čas po dosažení termodynamické rovnováhy systému [10].

9 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je porovnání aktivních materiálů pro záporné elektrody lithium-iontových článků. Teoretická část popisuje druhy materiálů ve vztahu k principu činnosti lithium-iontových článků. Cílem praktické části diplomové práce je porovnání vybraných elektrodových materiálů (280H a LTO) v závislosti na teplotě. Práce zjišťuje kapacitu a cyklovatelnost článků s těmito elektrodami.

10 PRAKTICKÁ ČÁST

Prvním krokem v samotném měření je příprava elektrod. Následuje složení tzv. „cely“. Tato cela je pak podrobena potřebným měřicím metodám.

Měřeny byly materiály 280H, tedy přírodní grafit a LTO.

10.1 Příprava elektrod

Proces přípravy elektrod může být dále rozdělen na několik dílčích fází:

- Příprava elektrodové hmoty
- Nanášení elektrodové hmoty
- Sušení elektrodové hmoty
- Vyseknutí elektrody
- Lisování elektrody
- Sušení elektrody

10.1.1 Příprava elektrodové hmoty

Na základě informací získaných z literatury a na doporučení vedoucího diplomové práce, pana Ing. Mácy byly stanoveny jednotlivé přísady a jejich poměr dle tabulky č. 2 umístěné níže.

Tabulka 3: Poměry složek elektrodové hmoty

Aktivní elektrodová hmota	Pojivo	Zvodivující přísada	Celkem	Rozpouštědlo
Hmotnost [%]				Objem [μ l]
80	10	10	100	
Hmotnost [g]				1300
0,16	0,02	0,02	0,2	

Aktivní elektrodovou hmotu, která tvoří většinou část směsi tvoří vzorek přírodního grafitu 280H, popřípadě LTO.

Pojivem je v našem případě práškový polyvinyliden fluorid (PVDF). Tento materiál patří do skupiny termoplastů a vyznačuje se vysokou mechanickou a elektrochemickou odolností, a to až do teploty přibližně 150 °C. Pro účely dobré homogenizace pojiva

s aktivní elektrodovou hmotou je nutné použít rozpouštědlo. V našem případě bylo použito rozpouštědlo 1 - methyl 2 – pyrrolidon (NMP).

Zvodivující přísadou je v našem případě Super P, což je amorfní uhlík. Tento uhlík obaluje jednotlivá grafitová zrna a zlepšuje jejich propojení. Tím dokáže zvyšovat vodivost.

Na začátku měření byly připraveny dva stejné kelímky. Nejprve byly do obou kelímků vloženy pojivo s rozpouštědlem a následně byly tyto materiály 15 minut míchány na automatické míchačce. Poté byla přidána zvodivující přísada a následovalo míchání do druhého dne. Po dokonalém promíchání směsi byla přidána aktivní hmota, viz. obrázek č.21. Do jednoho kelímku materiál 280H a do druhého LTO. Následoval týden míchání pomocí automatické míchačky. Výsledek míchání je vidět na obrázku č.22.



Obrázek 21: aktivní hmota LTO a 280H



Obrázek 22: promíchané materiály LTO a 280H

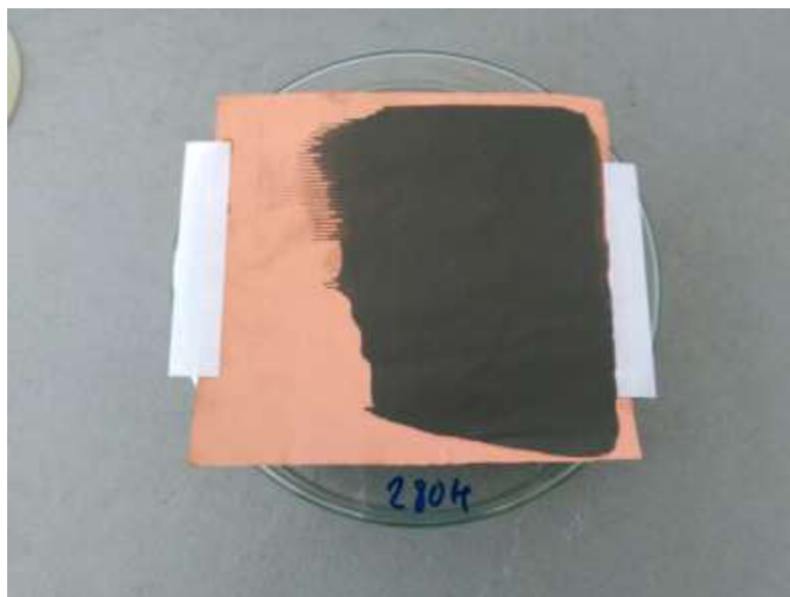
10.1.2 Nanášení elektrodové hmoty

Výsledná viskózní elektrodová hmota byla nanášena v definované vrstvě o velikosti 100 μm na jednostranně leštěnou měděnou fólii (obrázek č.24). K nanesení se používá speciální tyč, která zajišťuje vytvoření vrstvy homogenní s přesně definovanou výškou (obrázek č.23).



Hustota a výška závitů udává výslednou tloušťku nanesené vrstvy

Obrázek 23: tyč pro nanášení přesně definované vrstvy elektrodové hmoty



Obrázek 24: vrstva elektrodové hmoty

Následovalo sušení za atmosférického tlaku na vzduchu, během kterého došlo k odpaření rozpouštědla NMP.

10.1.3 Lisování elektrod

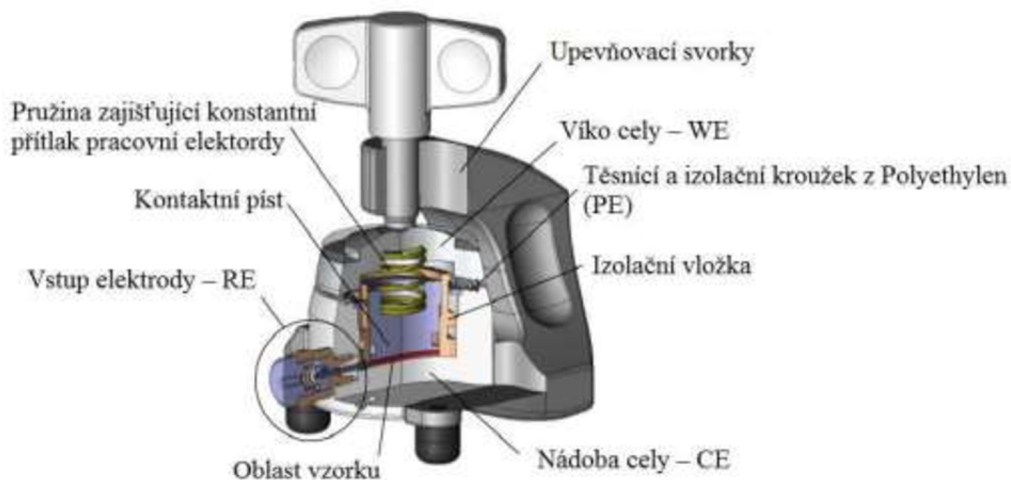
Po vysušení byly pomocí výsečnicku vyraženy kruhové elektrody o průměru 18 mm. Dále byly lisovány tlakem 50 kN. Materiál 280H byl lisován v hliníkové fólii, materiál LTO v měděné fólii. Po vylisování byly elektrody vloženy do pece a sušeny. Lis na elektrody zobrazen na obrázku č.25.



Obrázek 25: lisování elektrod

10.2 Složení cely

Kompletace cely proběhla v ochranné argonové atmosféře rukavicového boxu. Schéma cely s popisem jednotlivých částí uvedeno na obrázku č.26.



Obrázek 26: cely pro měření elektrodových materiálů [10]

V rukavicovém boxu je do cely nejprve vloženo kovové lithium, dále separátor, elektrolyt 1:1 EC:DMC 1M LiPF₆ (130 μl), a nakonec aktivní materiál záporné elektrody (280H, LTO). Cely je uzavřena a poté vyjmuta z ochranné atmosféry. Následuje připojení k měřicí stanici, kde je podrobena vybraným měřením. V našem případě se jedná o měření OCV charakteristiky, CV charakteristiky a GCPL.

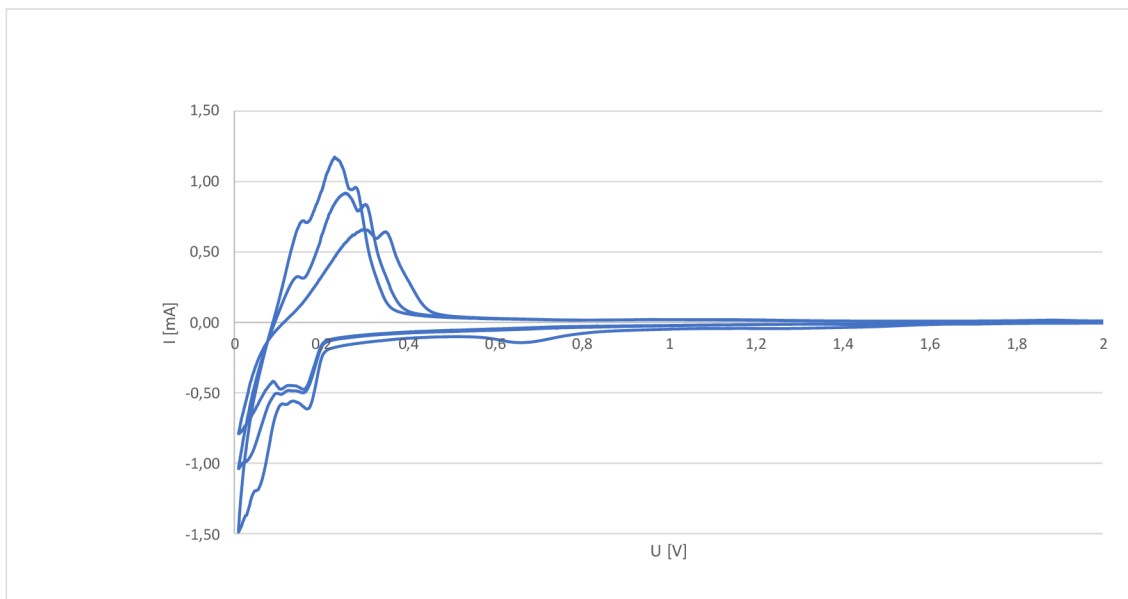
10.3 Výsledky měření

Výstupem měření jsou CV charakteristika, charakteristika cyklování, závislost kapacity na počtu cyklů a Coulombická účinnost.

10.3.1 Měření vzorku 280H při pokojové teplotě

Jako první byl měřen průběh cyklické voltametrie. Z charakteristiky zobrazené na obrázku č. 27 lze zjistit reakční potenciály grafitu vůči kovovému lithiu. Jednotlivé tzv. „píky“ představují interkalaci iontů lithia do grafitové struktury.

V záporné části osy y proběhlo nabíjení záporné elektrodové hmoty (redukční oblast). Pík v této části značí interkalaci iontů lithia do struktury grafitu. V kladné části osy y proběhlo vybíjení záporné elektrodové hmoty (oxidační oblast). Pík v této části znamená deinterkalaci iontů lithia z grafitu.



Obrázek 27: CV charakteristika 280H při pokojové teplotě

Jako další část měření byla provedena charakterizace vzorku pomocí galvanostatického cyklování (GCPL), pro stanovení kapacitních parametrů. Toto měření bylo primárně řízeno velikostí zatěžovacího proudu I . Příklad výpočtu zatěžovacího proudu je uveden ve vzorci č.7 níže.

$$I = \frac{m_{el} \cdot C_{teor}}{X} = \frac{0,0027 \cdot 280}{10} = 78 \text{ mA} \quad (7)$$

Kde:

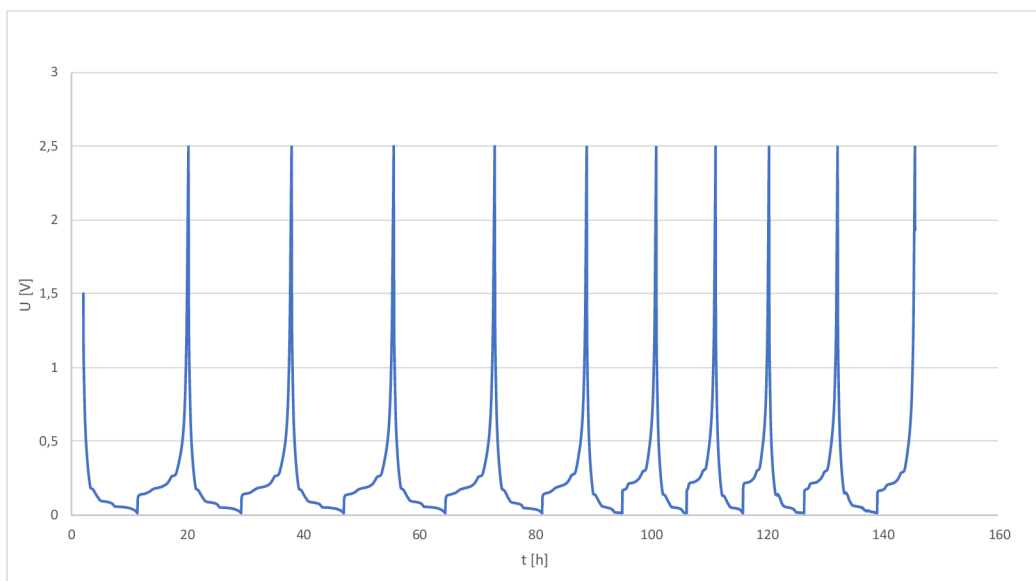
m_{el} hmotnost aktivní elektrodové hmoty [g]

C_{teor} teoretická kapacita materiálu [m.A.h/g]

X koeficient udávající relativní poměr zatěžovacího proudu vzhledem ke kapacitě elektrody. Například pro $X = 10$ se jedná o tzv. desetihodinový proud.

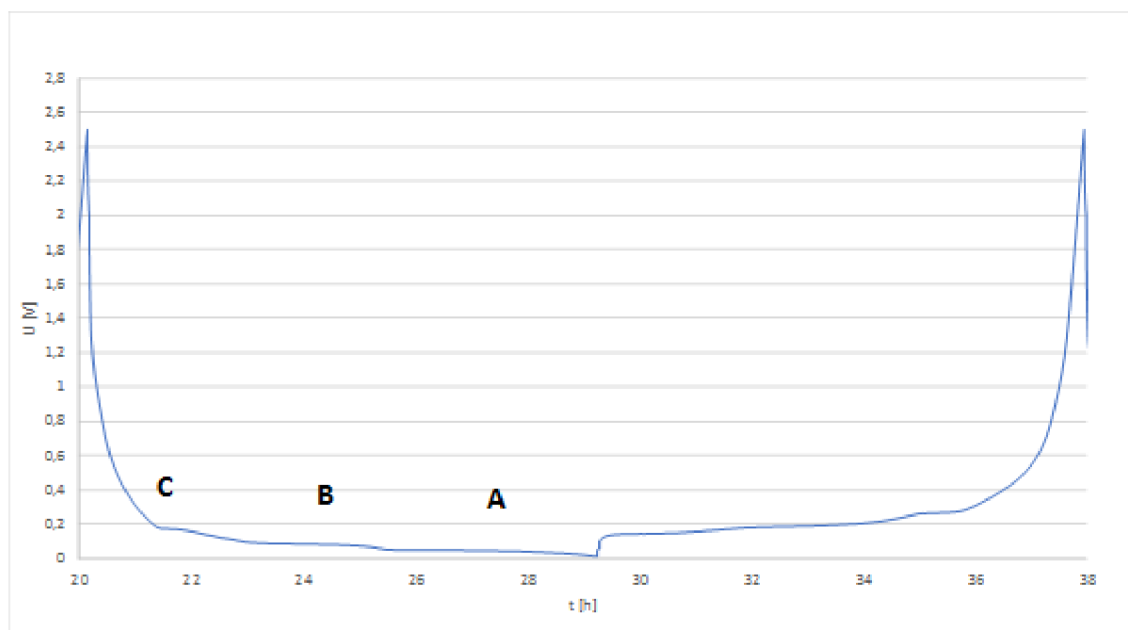
Nejprve byla pomocí dvou cyklů desetihodinového proudu stanovena reálná kapacita materiálu, která je vždy nižší než kapacita teoretická. Pomocí zjištěné reálné kapacity materiálu byl nastaven tříhodinový proud a změřeno deset cyklů.

Výsledný průběh je níže na obrázku č. 28. Každé „U“ představuje jeden úplný cyklus nabití a vybití. Protože se jedná o nabíjení záporné elektrody, nabíjí se do 0 V.



Obrázek 28: cyklování 280H při pokojové teplotě

Jednotlivá plata ukazují formování sloučeniny L_iC_x . Na obrázku č. 29 níže je vidět zvětšené plato z předchozího průběhu. V bodě C se nachází oblast počáteční lithiace, probíhá vytváření L_iC_{18} . V bodě B (120 mV až 90 mV) probíhá formování sloučeniny L_iC_{12} . V bodě A (90 mV až 55 mV) pak formování sloučeniny L_iC_6 .

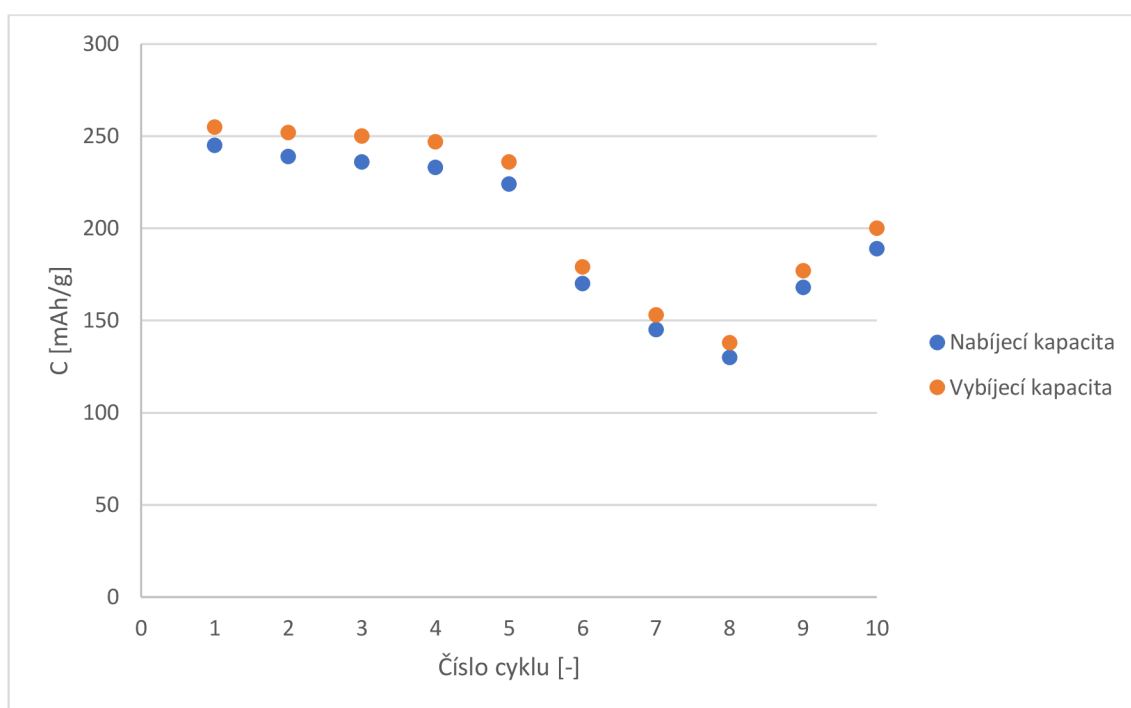


Obrázek 29: příklad "plata" vzorku 280H

Dalším výstupem měření metodou GCPL byly hodnoty nabíjecí a vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, jak je ukazuje graf na obrázku č. 30. Jak je z grafu patrné,

kapacita s narůstajícím množstvím cyklů klesala. Z grafu je patrný prudký pokles kapacity od šestého cyklu, který koresponduje s rychlejším průběhem nabíjecí charakteristiky z obrázku č. 28. To bylo způsobeno zvýšením hodnoty zatěžovacího proudu.

Nabíjecí kapacita byla v tomto případě nižší než vybíjecí kapacita. Tento jev není častý, ale je možný. Nastává v situaci, kdy je během formovacích cyklů dodán vysoký počet lithných iontů během nabíjení a stejný počet není zároveň zpět odebrán během vybíjení. „Zbylé“ ionty lithia jsou pak postupně vybíjeny v následujících cyklech. Z tohoto důvodů je možné naměřit vybíjecí kapacitu vyšší než nabíjecí.



Obrázek 30: nabíjecí a vybíjecí kapacity jednotlivých cyklů 280H při pokojové teplotě

Z hodnot nabíjecích a vybíjecích kapacit byla pomocí vzorce č. 8 níže vypočtena Coulombická účinnost.

$$\eta = \frac{C_{vyb}}{C_{nab}} * 100 = \frac{255}{245} * 100 = 104 [\%] \quad (8)$$

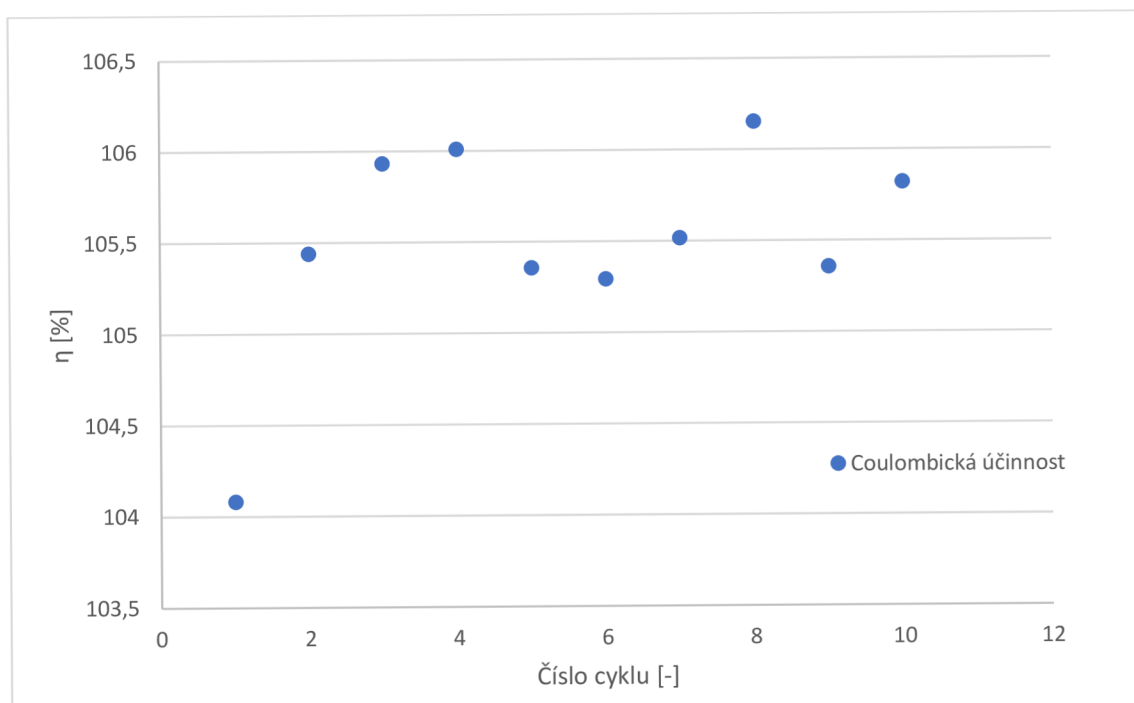
Kde:

η ...Coulombická účinnost [%]

C_{vyb} ...vybíjecí kapacita [m.A.h/g]

C_{nabb} ...nabíjecí kapacita [m.A.h/g]

Hodnoty Coulombické účinnosti by měly dosahovat hodnot 90 % až 99 %. Z výsledných hodnot zobrazených také na obrázku č. 31 plyne, že měření může být z důvodů vnitřních dějů v článku ovlivněno.

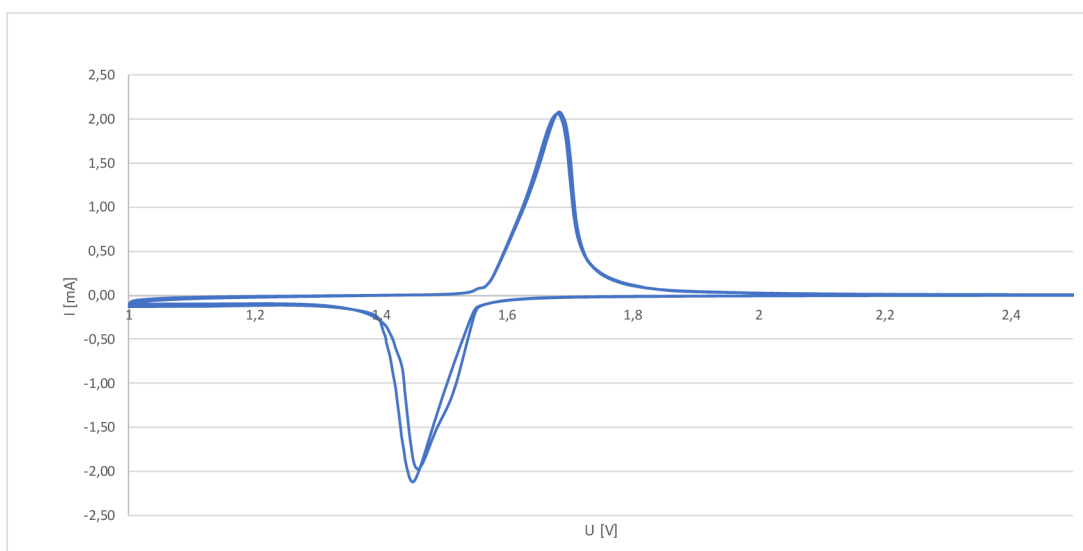


Obrázek 31: Coulombická účinnost 280H při pokojové teplotě

10.3.2 Měření vzorku LTO při pokojové teplotě

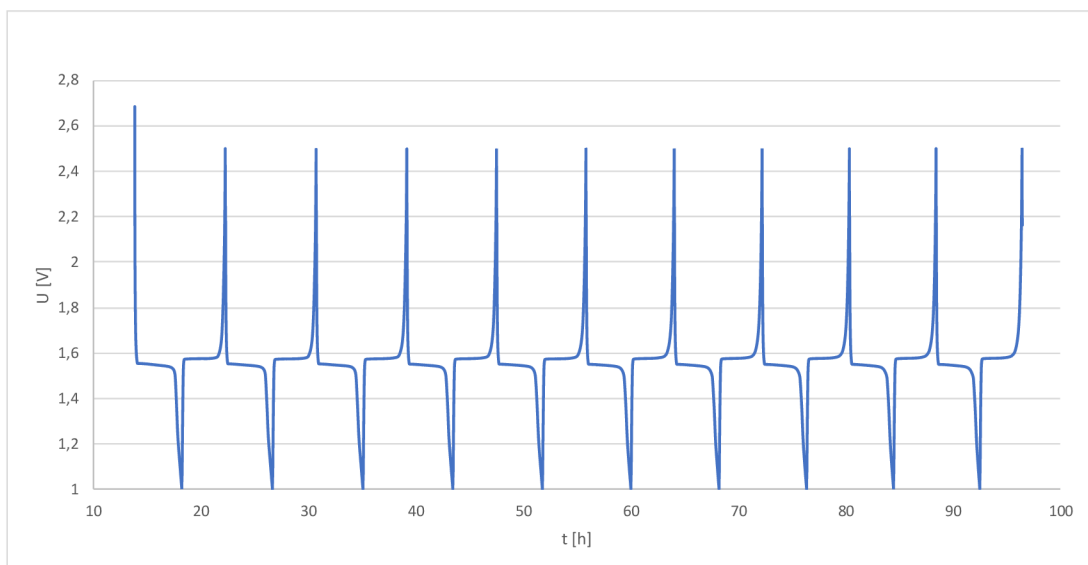
Měření vzorku LTO proběhlo stejně jako měření vzorku 280H. Výsledné charakteristiky budou tedy řazeny a popsány obdobným způsobem.

Z charakteristiky cyklické voltametrie zobrazené na obrázku č. 32 lze zjistit reakční potenciály grafitu vůči kovovému lithiu. Jednotlivé tzv. „píky“ představují interkalaci iontů lithia do grafitové struktury. Záporná část osy y představuje redukční oblast. Kladná část osy y představuje oxidační oblast.



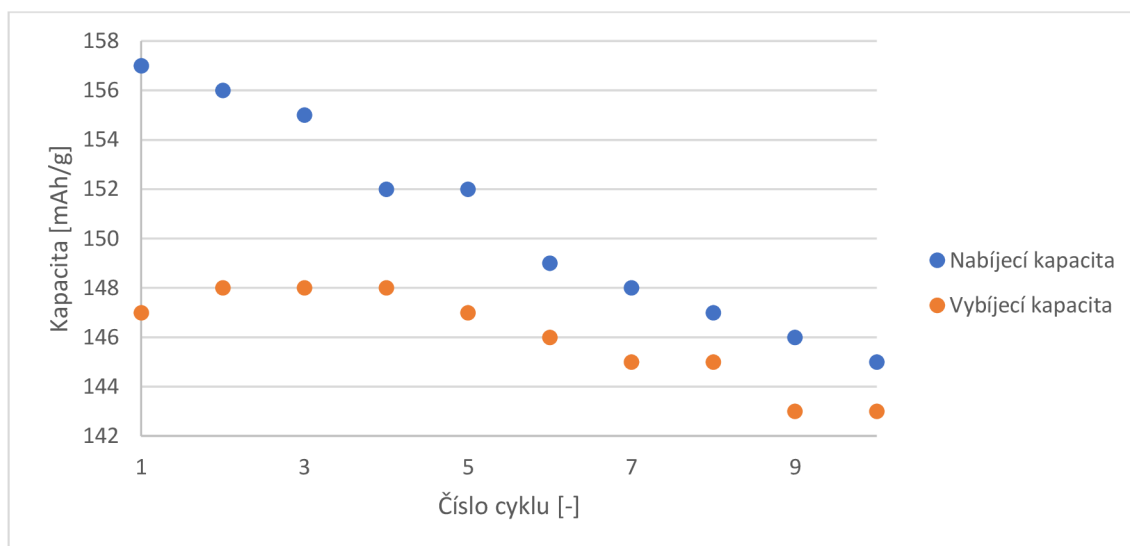
Obrázek 32: CV charakteristika LTO při pokojové teplotě

Obrázek č. 33 ukazuje deset cyklů nabíjení a vybíjení LTO. V první části cyklu proběhlo nabíjení záporné elektrodové hmoty, ve druhé části cyklu její vybíjení. Na rozdíl od materiálu 280H je zde plato umístěno v úrovni vyššího potenciálu kolem 1,5 V.



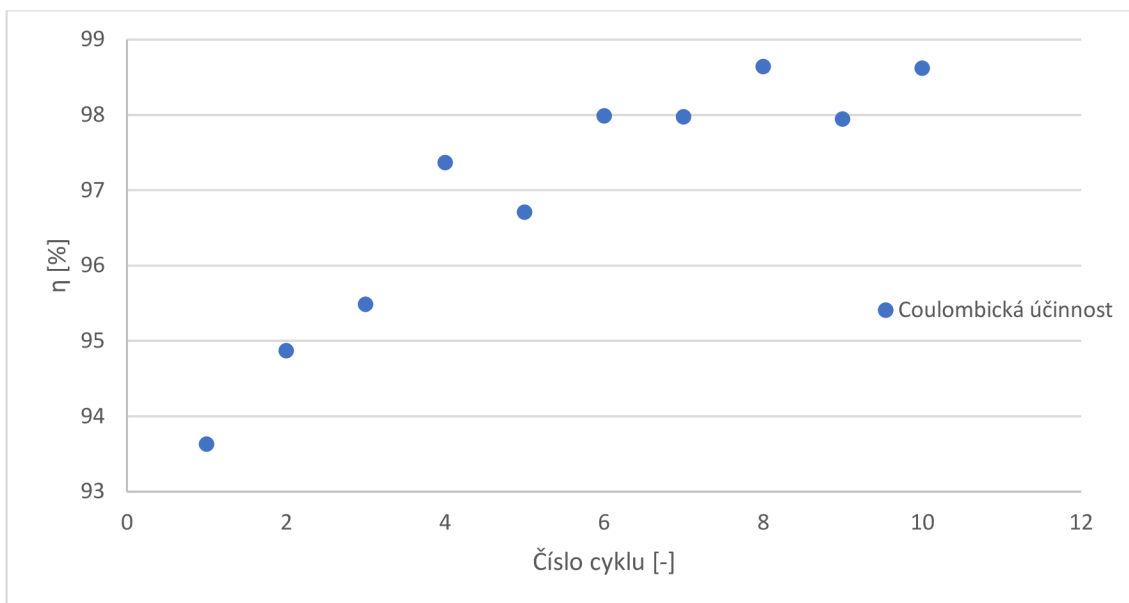
Obrázek 33: cyklování LTO při pokojové teplotě

V případě materiálu LTO již výsledky měření ukázaly, že nabíjecí kapacita je větší než vybíjecí. Viz. obrázek č. 34. Z počátku byl tento rozdíl poměrně veliký. Způsoben je tvorbou SEI vrstvy, která spotřebovala část iontů lithia. Po skončení třetího cyklu se tato vrstva již stabilizovala a rozdíl mezi oběma kapacitami nebyl tak výrazný. Kapacita opět postupně klesala s rostoucím počtem cyklů.



Obrázek 34: nabíjecí a vybíjecí kapacity v cyklech LTO při pokojové teplotě

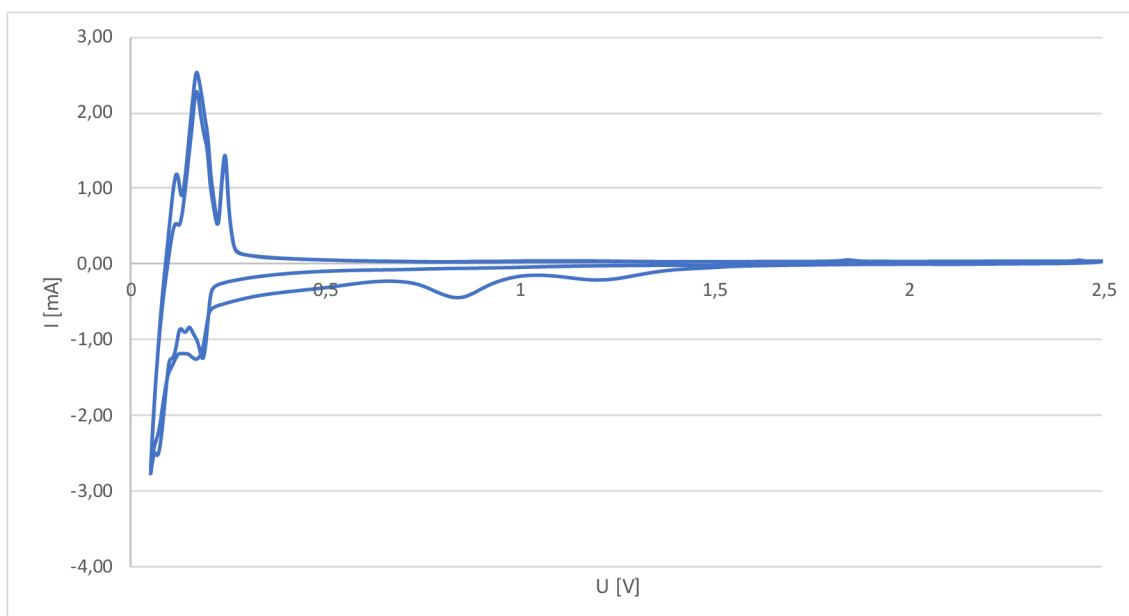
Graf výsledných hodnot Coulombické účinnosti zobrazený na obrázku č. 35 ukazuje postupné zvyšování účinnosti nabíjení od 93 % až do 98,5 %.



Obrázek 35: Coulombická účinnost LTO při pokojové teplotě

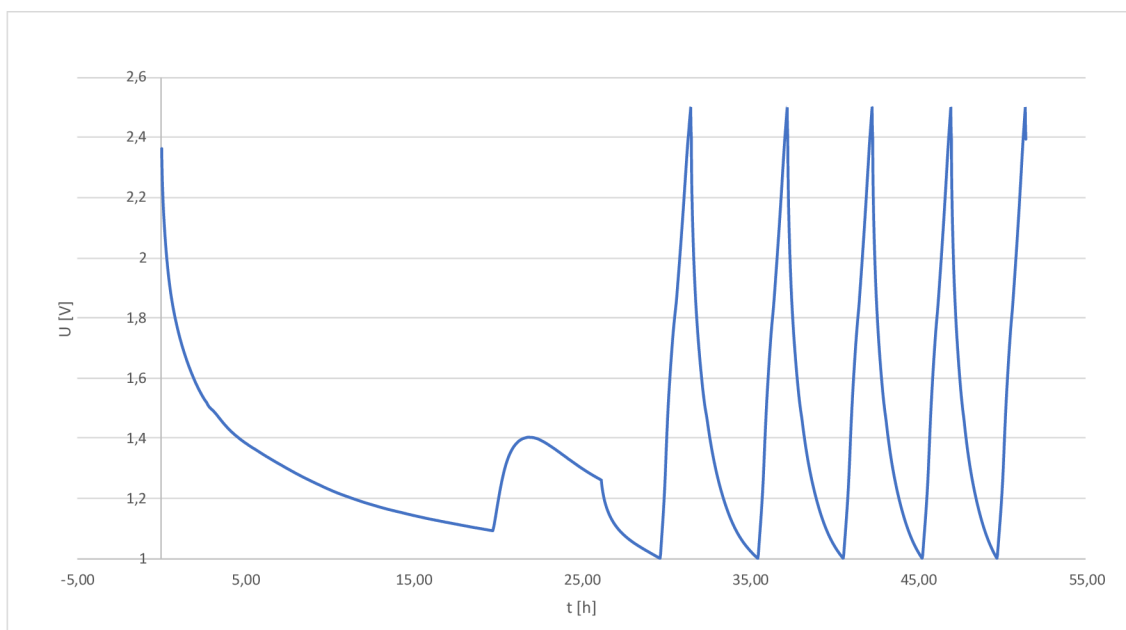
10.3.3 Měření 280H při teplotě 60 °C

Měření při zvýšené teplotě v hodnotě 60 °C probíhá v tepelné komoře. V ní je udržována stálá teplota 60 °C po celou dobu měření. Graf cyklické voltametrie na obrázku č. 36 ukazuje, že proud je oproti měření za pokojové teploty přibližně dvojnásobný. Napětí je nezměněno.

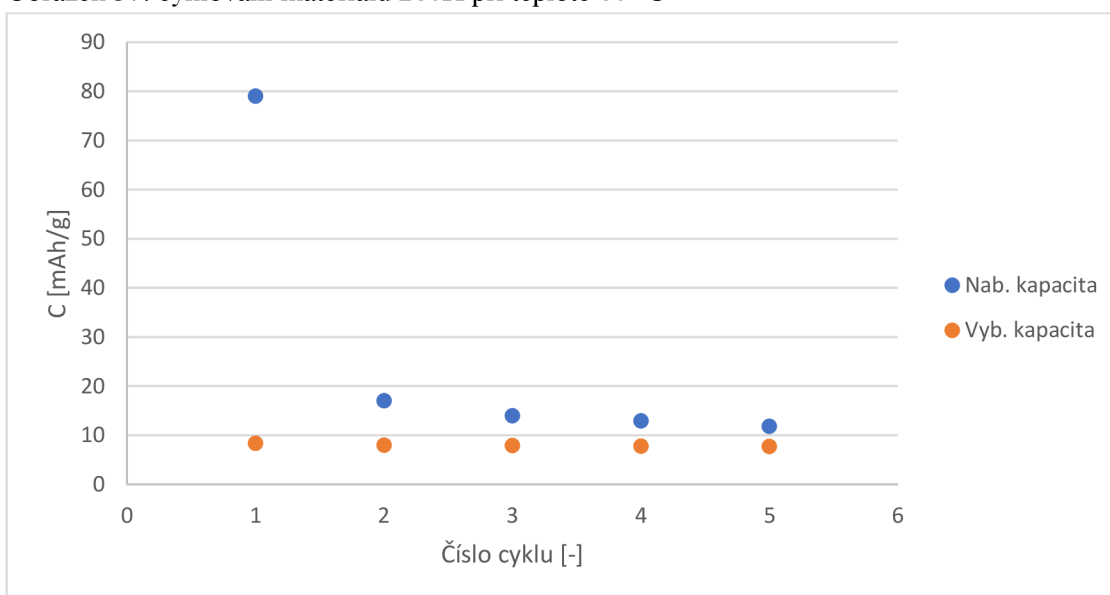


Obrázek 36: CV charakteristika materiálu 280H při teplotě 60 °C

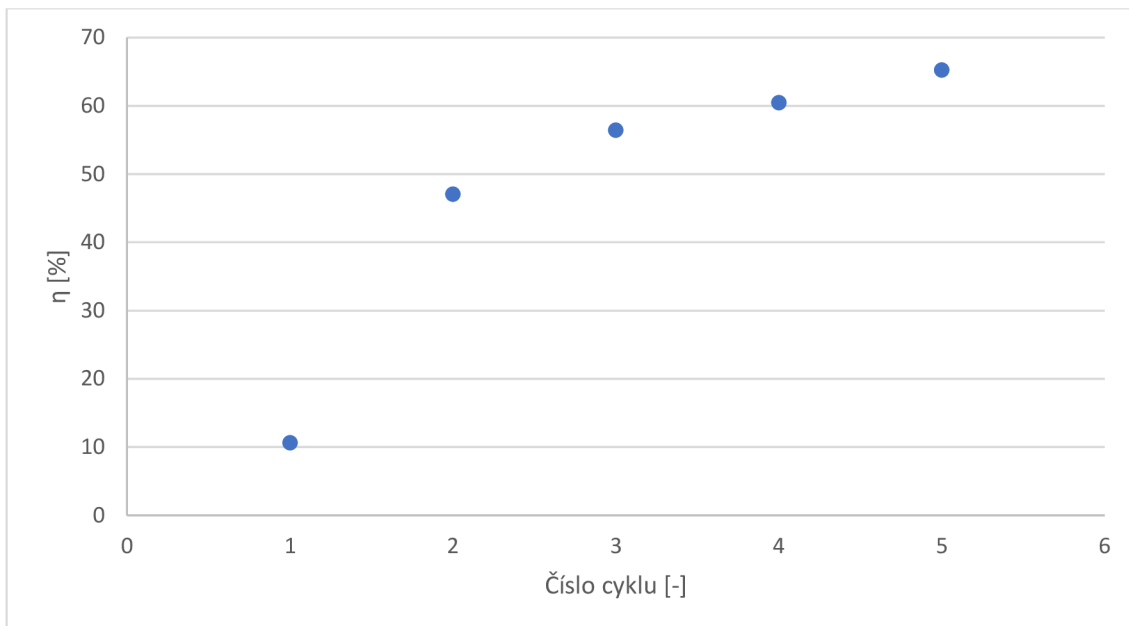
Měření napět'ové charakteristiky 280H při teplotě 60 °C proběhlo jen v pěti cyklech, jak ukazuje obrázek č. 37. Jak tento průběh, tak i průběhy kapacity na obrázku č. 38 a Coulombické účinnosti na obrázku č. 39 ukazují, že vlivem vysoké teploty nejprve nabíjecí kapacita vzroste na hodnotu 80 mAh/g, aby následně prudce poklesla až k hodnotám pod 20 mAh/g. Coulombická účinnost nedosahuje ani 80 %.



Obrázek 37: cyklování materiálu 280H při teplotě 60 °C



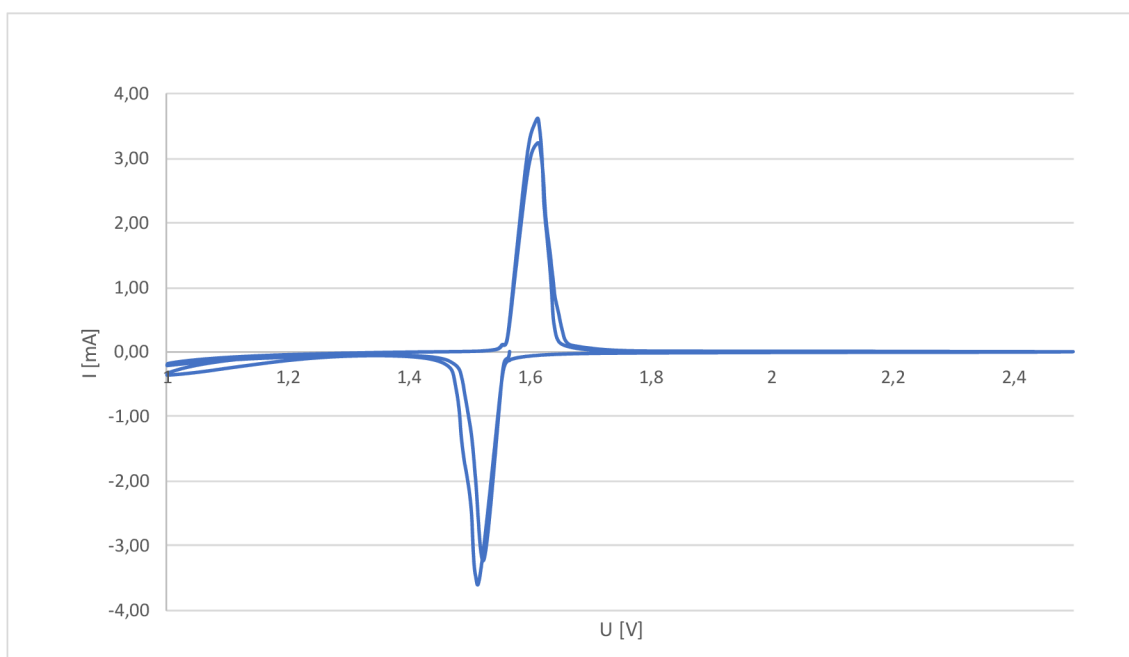
Obrázek 38: nabíjecí a vybíjecí kapacity materiálu 280H při teplotě 60 °C



Obrázek 39: Coulombická účinnost 280H při teplotě 60 °C

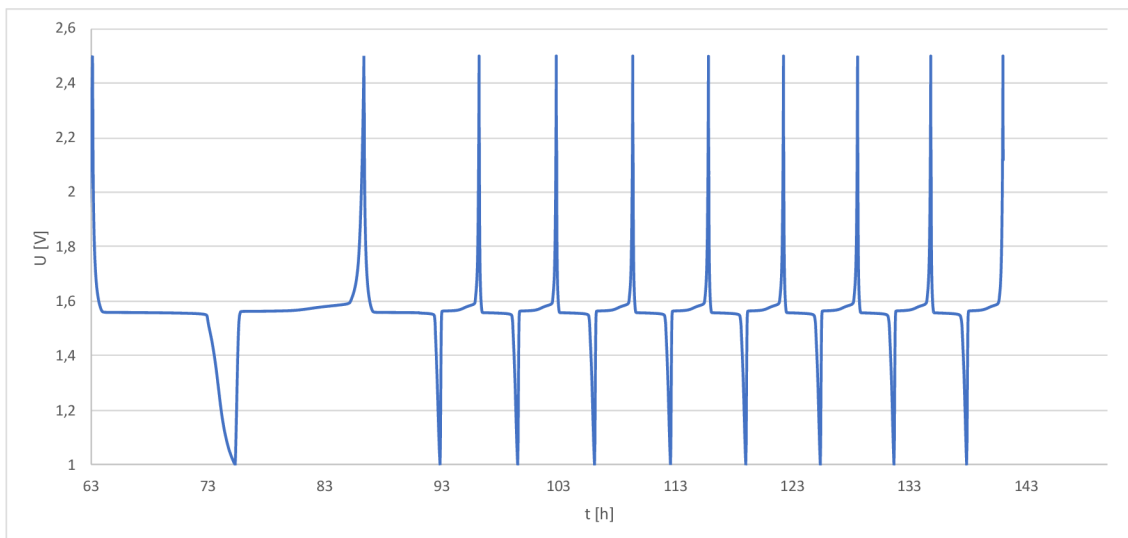
10.3.4 Měření LTO při teplotě 60 °C

Graf cyklické voltametrie na obrázku č. 40 ukazuje, že proud se oproti měření za pokojové teploty téměř zdvojnásobil. Napětí zůstalo stejné.



Obrázek 40: CV charakteristika LTO při teplotě 60 °C

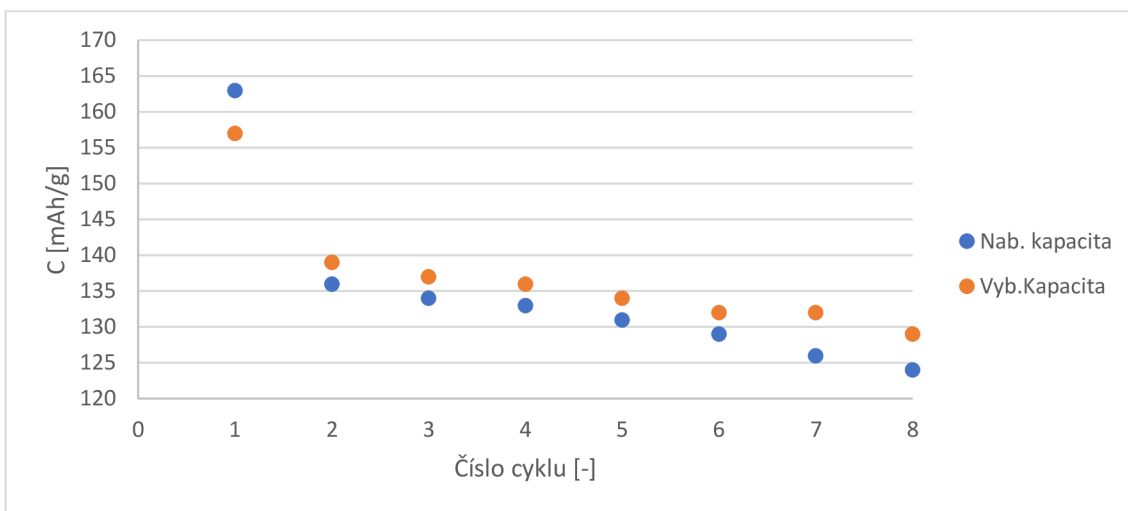
Graf na obrázku č. 41 ukazuje galvanostatické cyklování materiálu LTO při teplotě 60 °C. První, tzv. formovací cyklus byl pomalejší než cykly následující, protože byl prováděn nižším proudem (0,1C) oproti proudu následujících cyklů (0,3C).



Obrázek 41: cyklování LTO při teplotě 60 °C

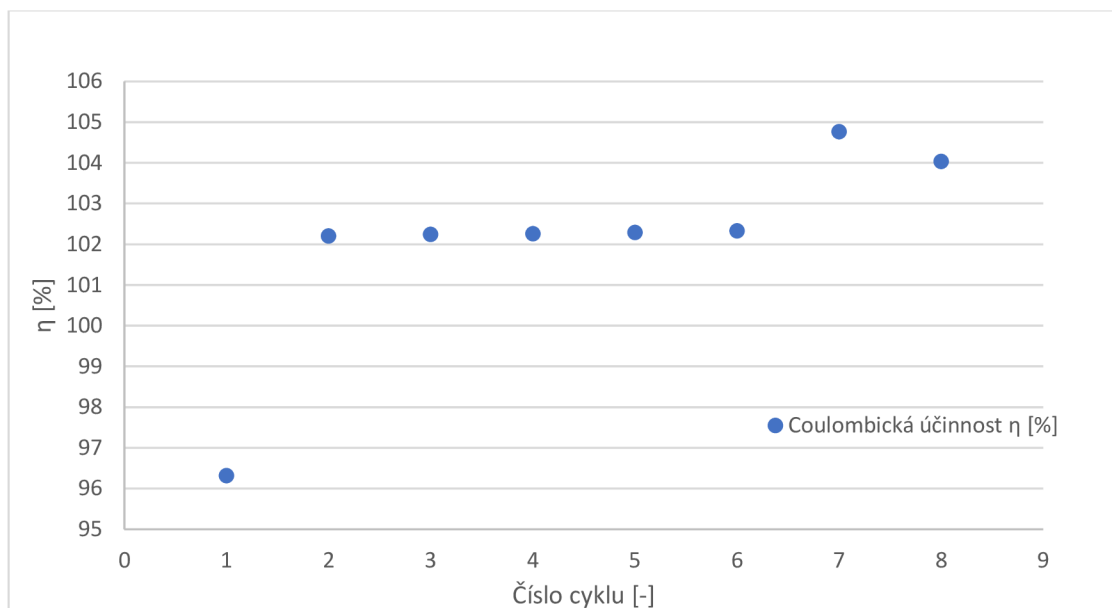
Jak je prezentováno na obrázku č. 42, kapacita LTO během měření při teplotě 60 °C byla celkově nižší než během měření při pokojové teplotě. Z dané statistiky vybočila pouze hodnota kapacity během prvního cyklu, která dokonce převýšila hodnotu kapacity z měření při pokojové teplotě.

Za tuto odchylku mohly být zodpovědné dva faktory. Prvním je dokonalost složení měřící cely, která bohužel může ovlivňovat většinu měření. Druhým faktorem jsou elektrochemické procesy uvnitř článku, které za zvýšených teplot mohou způsobit krátkodobé zvýšení kapacity článku. Z dlouhodobého pohledu však vedou k urychlené degradaci materiálů.



Obrázek 42: nabíjecí a vybíjecí kapacity v cyklech LTO při teplotě 60 °C

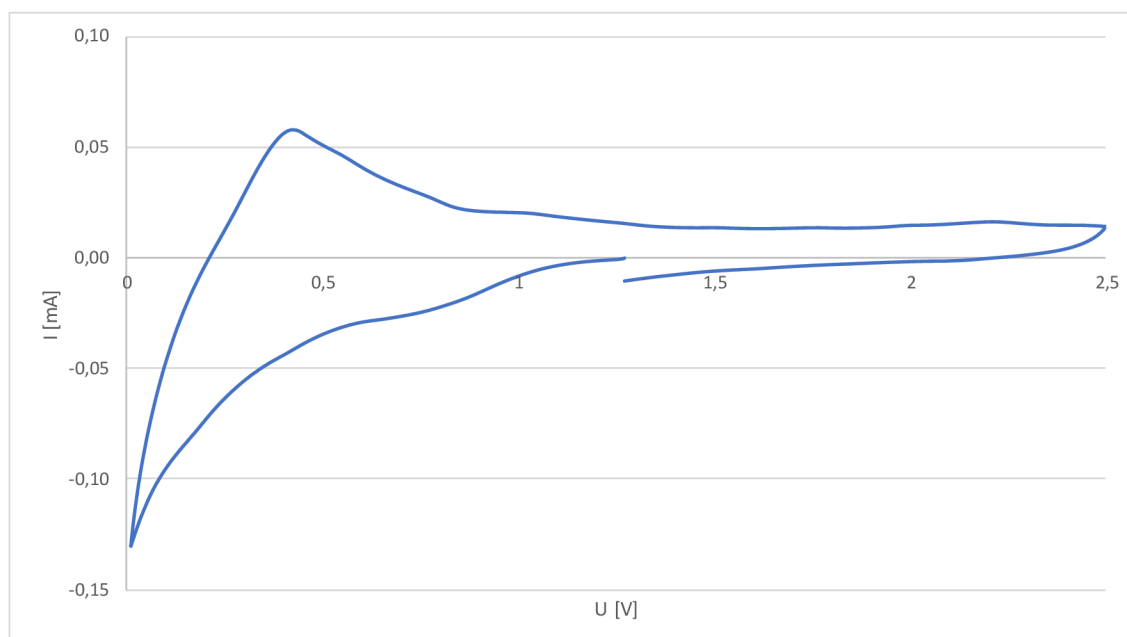
Na obrázku č. 43 je zobrazen graf Coulombické účinnosti.



Obrázek 43: Coulombická účinnost LTO při teplotě 60 °C

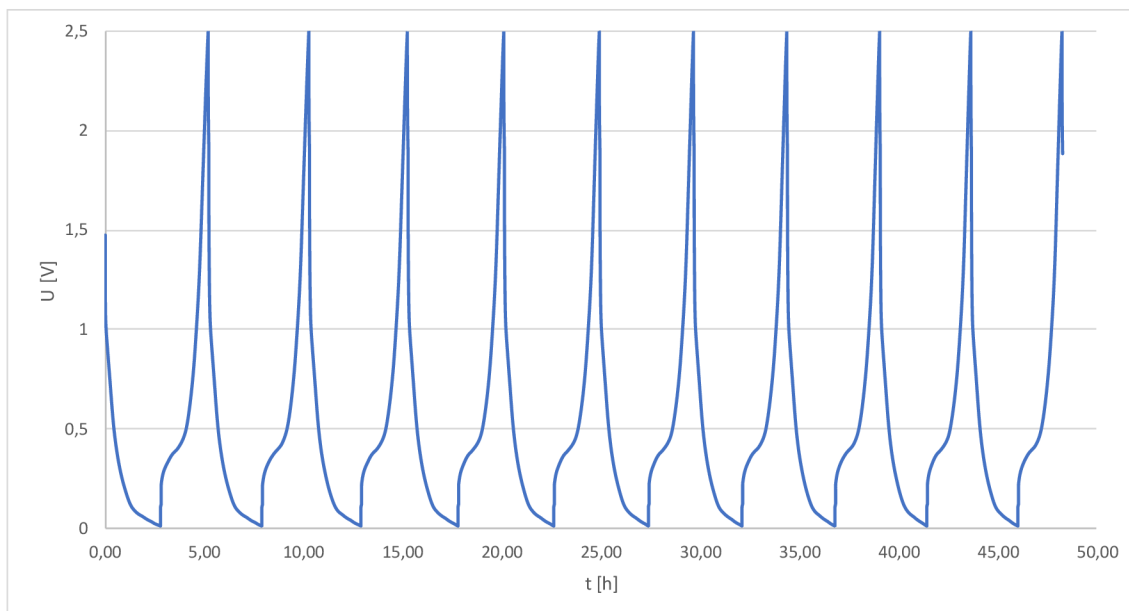
10.3.5 Měření 280H při záporné teplotě (-25 °C)

Měření při záporných teplotách proběhlo v zařízení, zajišťující vzorkům stálou teplotu -25 °C. CV charakteristika vzorku s materiálem 280H zobrazená na obrázku č. 44 již viditelně není ideální. Proud je oproti měření za pokojové teploty prakticky desetkrát menší. Stále je ovšem možné vypořadovat jeden „pík“ v oxidační oblasti a jeden „pík“ v redukční oblasti.

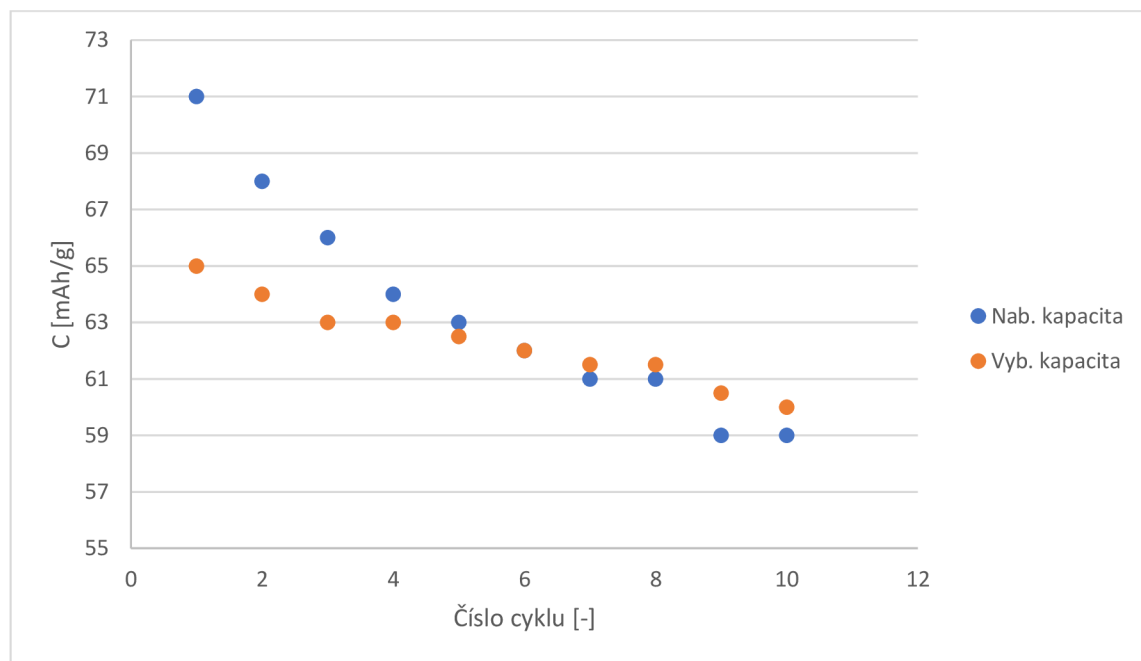


Obrázek 44: CV charakteristika 280H při teplotě -25 °C

Dále bylo provedeno deset kompletních cyklů měření metodou GCPL, viz. obrázek č. 45. Metodou bylo zjištěno, že při záporné teplotě již „plata“ nejsou v ideální rovině. Naopak jsou prudce zkosená, což znamená kratší dobu, po kterou mohou ionty lithia přecházet mezi oběma elektrodami. Z toho vyplývá i snížená kapacita materiálu oproti pokojové teplotě, viz obrázek č. 46.

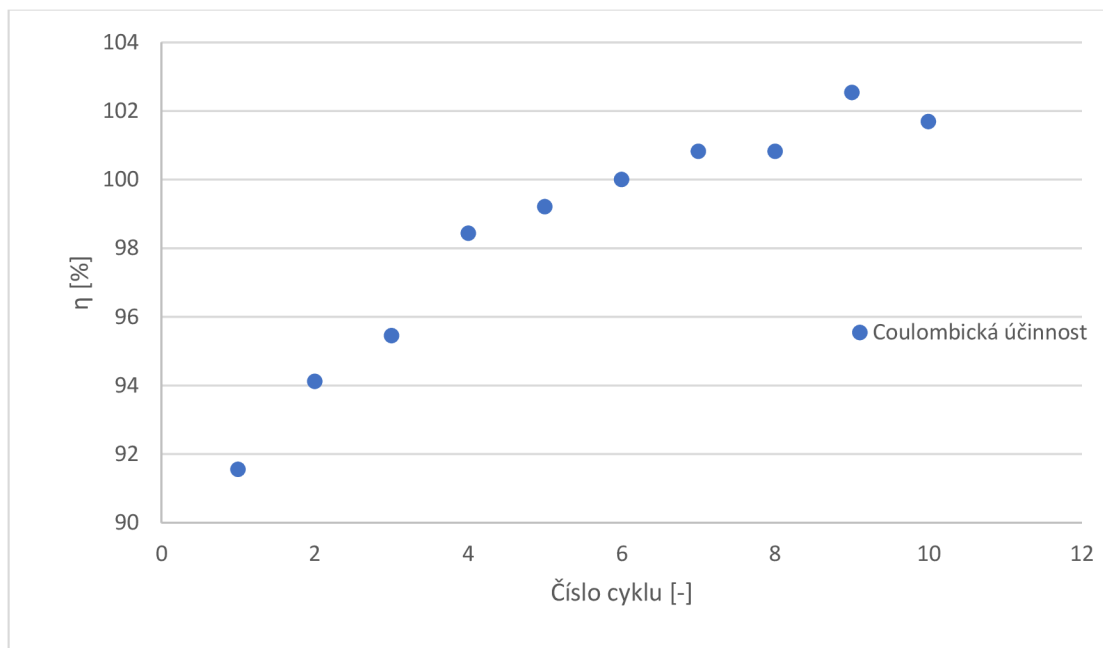


Obrázek 45: Cyklování 280H při teplotě -25 °C



Obrázek 46: Kapacity 280H při teplotě -25 °C

Na obrázku č. 47 je zobrazena Coulombická účinnost materiálu 280H při snížené teplotě.

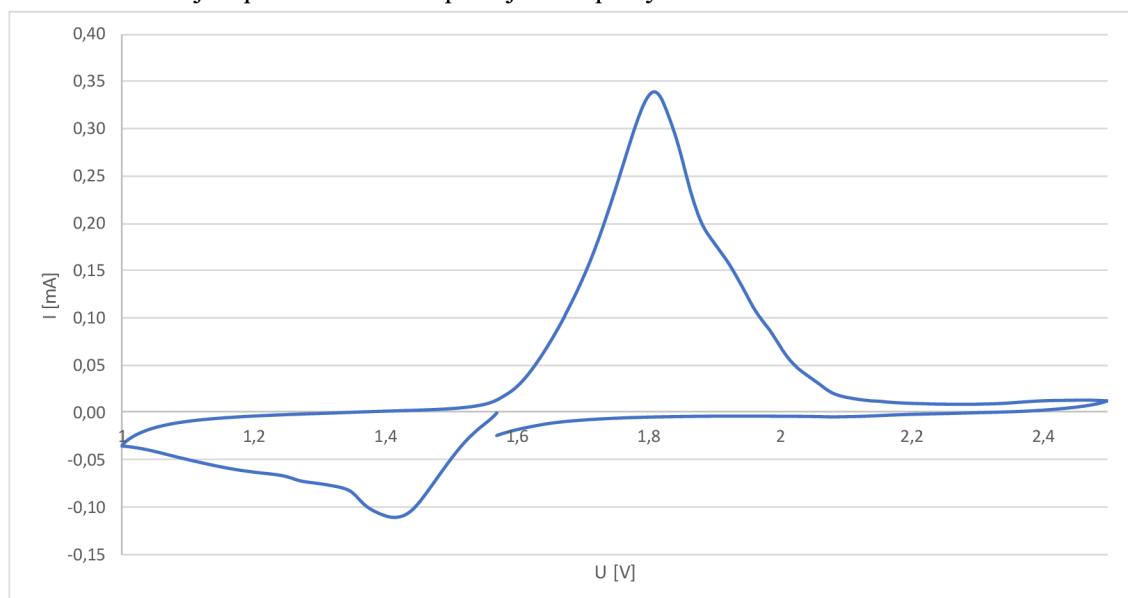


Obrázek 47: Coulombická účinnost 280H při teplotě -25 °C

10.3.6 Měření LTO při záporné teplotě (-25 °C)

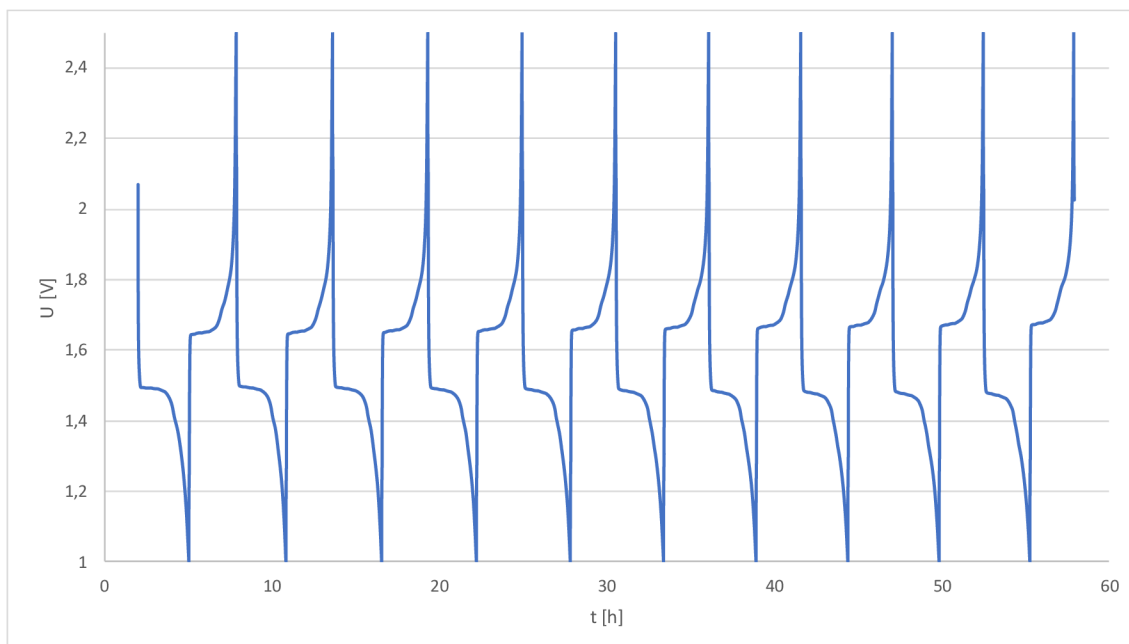
Měření vzorku s materiálem LTO bylo provedeno stejným způsobem a za stejných podmínek, jako měření s materiálem 280H.

CV charakteristika uvedená na obrázku č. 48, stejně jako u materiálu 280H, není ideální. Proud je oproti měření za pokojové teploty téměř desetkrát menší.

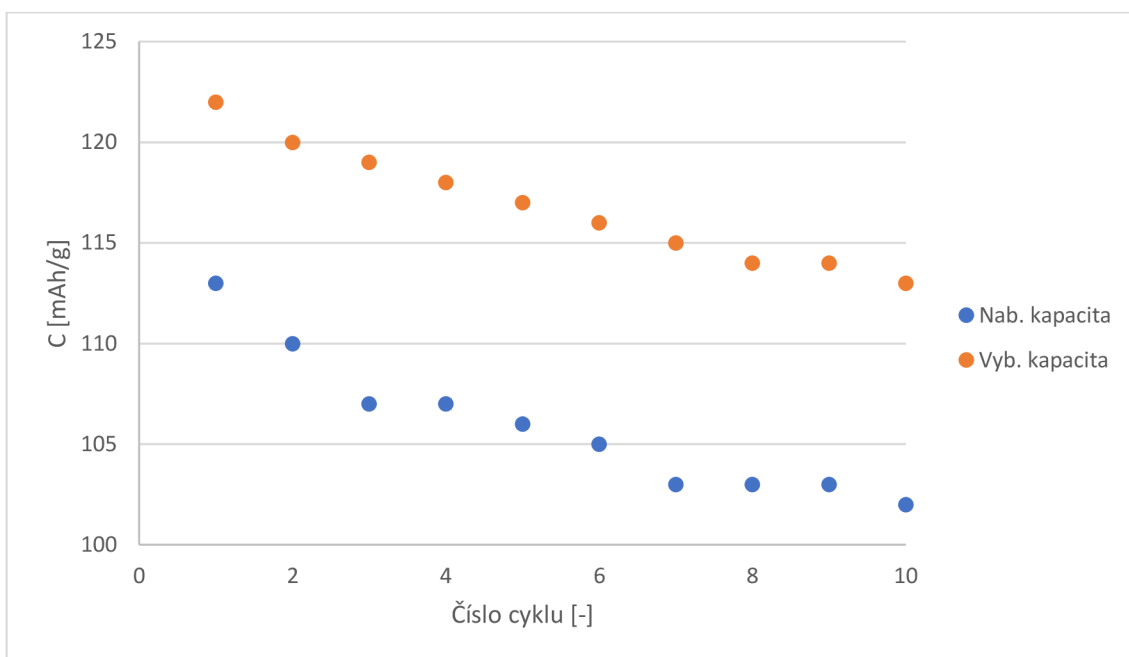


Obrázek 48: CV charakteristika LTO při teplotě -25 °C

Naproti tomu měření metodou GCPL vykázalo velice pěkné výsledky, blíží se výsledkům naměřeným při pokojové teplotě, viz obrázky č. 49 a 50.

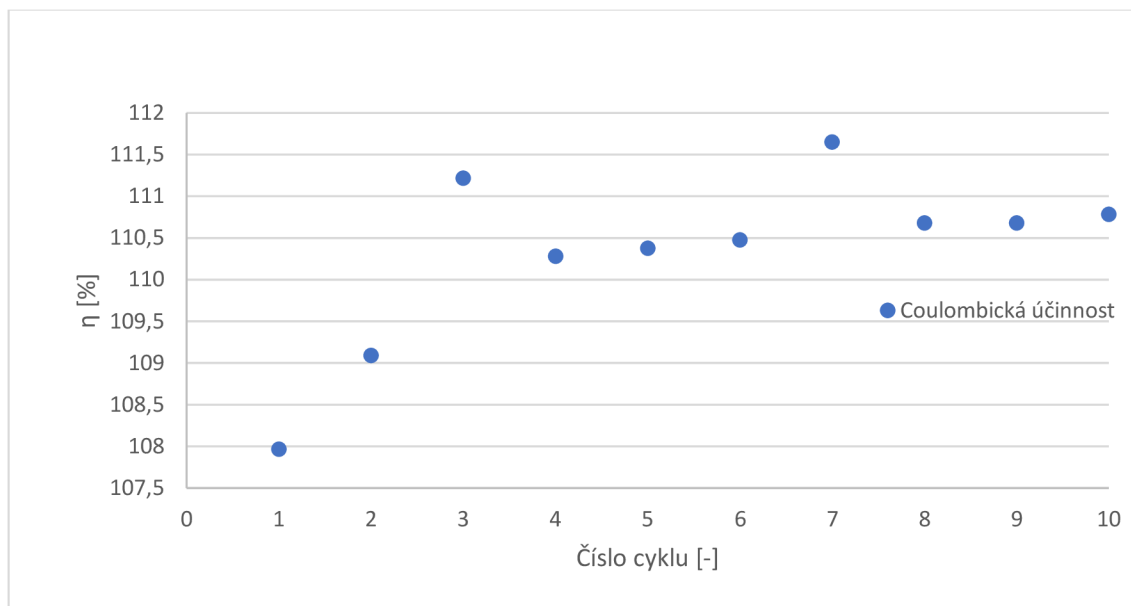


Obrázek 49: Cyklování LTO při teplotě -25 °C



Obrázek 50: Kapacity LTO při teplotě -25 °C

Obrázek č. 51 ukazuje průběh Coulombické účinnosti, která přesahuje hodnoty 100 %.



Obrázek 51: Coulombická účinnost LTO při teplotě -25 °C

11 ZÁVĚR

V teoretické části diplomové práce je popsána technologie lithium-iontových akumulátorů. Jejich složení a princip funkce. Li-ion akumulátory se skládají z jednotlivých lithium-iontových článků, které jsou tvořeny především elektrodami, separátorem a elektrolytem. Záporné elektrody jsou v současnosti z velké většiny vyráběny z grafitu. Příkladem je materiál 280H, který je předmětem měření v praktické části diplomové práce. Druhým materiálem, na který je zaměřena pozornost je LTO neboli lithium-titanát-oxid. LTO je v komerční sféře zatím využíván jen minimálně, a to především kvůli jeho vysoké ceně, potažmo nízké kapacitě v porovnání s grafitem. Kladnou elektrodu v současné době tvoří vždy některá ze sloučenin lithia. Nejčastěji používanou sloučeninou je lithium-kobalt oxid (LiCoO_2).

Principem funkce lithium-iontového článku je tzv. interkalace. To znamená, že při nabíjení se ionty lithia přesouvají z kladné elektrody na zápornou. A naopak při vybití se přesouvají ze záporné elektrody zpět na kladnou. Nabíjení a vybití se tedy obejde zcela bez chemické reakce. Materiály lithium-iontového akumulátoru díky tomu disponují poměrně dlouhou životností. Nevýhodou tohoto řešení je, že materiály pomalu degradují samovolně po prvním cyklu nabití a vybití akumulátoru, a to i pokud akumulátor není zatěžován.

Neméně důležitou součástí akumulátoru je separátor. Ten zajišťuje oddělení kladné a záporné elektrody. Tím zamezuje zkratu akumulátoru. Elektrolyt zajišťuje médium pro přenos iontů lithia mezi elektrodami.

Hlavním tématem, které je v diplomové práci zkoumáno, je vliv teploty na funkci lithium-iontových akumulátorů. Při teplotách pod bodem mrazu ztrácejí lithium-iontové akumulátory většinou část kapacity a výkonu. Tento jev je způsoben růstem vnitřní rezistivity, která zpomaluje přenos iontů lithia během cyklování. Teploty větší než pokojové ($20\text{ }^\circ\text{C}$ až $55\text{ }^\circ\text{C}$) způsobují dočasný růst kapacity, a to díky zrychlenému přenosu iontů lithia. Bohužel také urychlují degradaci materiálů, tvořících lithium-iontový článek. Při teplotách nad $55\text{ }^\circ\text{C}$ již není používání lithium-iontových akumulátorů bezpečné z důvodů tvorby plynů uvnitř článku, které mohou mít až devastační účinky. Z těchto důvodů obsahují akumulátory elektronické ochranné součástky, které zajišťují například vypnutí akumulátoru při přesažení mezních teplot.

V praktické části diplomové práce je studován vliv teploty na kapacitu a cyklovatelnost článků tvořených uvedenými (280H, LTO) materiály. Materiály jsou vkládány do takzvaných cel spolu s ostatními nezbytnými složkami pro vytvoření funkčního článku. Tyto cely jsou v rámci diplomové práce podrobeny měření nejprve při pokojové teplotě ($20\text{ }^\circ\text{C}$) a následně při zvýšené ($60\text{ }^\circ\text{C}$) a snížené ($-25\text{ }^\circ\text{C}$) teplotě.

Za referenční jsou považována měření při pokojové teplotě. Pro funkci v této teplotě jsou lithium-iontové články primárně vyráběny.

Výsledky měření materiálu 280H:

Při pokojové teplotě bylo dosaženo kapacity až 250 mAh/g. Teoretická kapacita činí 280 mAh/g. Dosažitelná kapacita ovšem výrazně závisí na hodnotě nabíjecího proudu. Dojde-li k jejímu zvýšení, dochází ke snížení maximální dosažitelné kapacity akumulátoru. Děje se tak proto, že ionty lithia nestíhají při zvýšené rychlosti přenosu interkalovat. Materiál 280H dosahuje při pokojové teplotě výborné cyklovatelnosti. Kapacita se snižuje v průběhu cyklování jen velice pomalu.

Při teplotě 60 °C ztrácí materiál 280H většinu své kapacity. Ta se pohybuje pod hodnotou 20 mAh/g. Článkem prochází téměř dvojnásobný proud oproti měření za pokojové teploty. Projevuje se zde výrazná degradace materiálů tvořících články. Průběhy GCPL jsou výrazně zhoršené. Vyšší teplotou již nelze článek bezpečně zatěžovat z důvodu tvorby plynů uvnitř článku.

Při teplotě -25 °C dochází ke snížení proudu článkem prakticky na desetinu proudu za pokojové teploty. To je způsobeno zvýšením vnitřní rezistivity článku, která představuje největší problém lithium-iontových akumulátorů v mrazivých teplotách. Na druhou stranu, materiály nedegradují a článek si díky tomu dokáže udržovat kapacitu okolo hodnoty 60 mAh/g. Hlavním problémem lithium-iontového akumulátoru v nízkých teplotách je tedy kromě snížení kapacity nemožnost nabíjení a vybíjení vysokým proudem.

Výsledky měření materiálu LTO:

Za pokojové teploty dosahuje materiál LTO kapacity až 160 mAh/g. Teoretická kapacita činí 175 mAh/g. Kapacitu v průběhu cyklování ztrácí naprosto minimálně. Oproti materiálu 280H tedy ztrácí v hodnotách maximální kapacity. Výrazně ale vyčnívá ve stabilitě a udržování maximální hodnoty kapacity.

Materiál LTO vykazuje vysoké hodnoty kapacity (až 140 mAh/g) i při měření za teploty 60 °C. Tuto kapacitu navíc velmi dobře udržuje i během cyklování.

Oproti materiálu 280H udržuje materiál LTO stabilní kapacitu i za teplot pod bodem mrazu (-25 °C). Za těchto teplot dosahuje kapacity až 110 mAh/g. Jediným nedostatkem tedy zůstává nemožnost zatěžování vysokými proudy z důvodu růstu vnitřní rezistivity.

12 LITERATURA

- [1]. **Tichý, Ing. Jiří.** oze.tzb-info.cz. *tzl-info*. [Online] 21. Prosinec 2015. [Citace: 10. Listopad 2018.] <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>.
- [2]. **Novák, Adam.** [Online] 2017. [Citace: 11. Říjen 2018.] https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=149027.
- [3]. **Richtek Technology.** Designing Applications with Li-ion Batteries. *Richtek*. [Online] 2014. [Citace: 20. Listopad 2018.] <https://www.richtek.com/battery-management/en/designing-liion.html>.
- [4]. **cnews.cz, Redakce.** Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část). *cnews.cz*. [Online] 15. Duben 2011. [Citace: 20. Listopad 2018.] <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>.
- [5]. **Battex.** Historie. *Battex.info*. [Online] [Citace: 20. Říjen 2018.] <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/historie>.
- [6]. **Ministerstvo životního prostředí.** [Online] Leden 2017. [Citace: 11. Listopad 2018.] [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/ukazatele_odpadoveho_hospodarstvi_baterie_akumulatory/\\$FILE/OODP-vyhodnoceni_2015_baterie_a_akumulatory-20170131.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/ukazatele_odpadoveho_hospodarstvi_baterie_akumulatory/$FILE/OODP-vyhodnoceni_2015_baterie_a_akumulatory-20170131.pdf).
- [7]. **Javůrek, Karel.** vtm. *vtm.zive.cz*. [Online] 3. březen 2018. [Citace: 6. Listopad 2018.] <https://vtm.zive.cz/clanky/novy-typ-li-ion-baterie-pracuje-stabilne-i-pri--70-stupnich-celsia-muze-pomoci-elektromobilum-i-vesmirnemu-cestovani/sc-870-a-192083/default.aspx>.
- [8]. **Dong, Xiaoli, a další.** Organic Batteries Operated at -70°C . *ScienceDirect*. [Online] 16. květen 2018. [Citace: 2. Listopad 2018.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S254243511830045X>.
- [9]. **Šikuda, Milan.** Závěrečné práce. *VUT v Brně*. [Online] 2013. [Citace: 13. Říjen 2018.] https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=68471.
- [10]. **Jiří, Ing. Libich.** www.vutbr.cz. [Online] 16. Prosinec 2015. [Citace: 2. Duben 2019.] https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/87386?zp_id=87386.
- [11]. **Bukáčková, Ivana.** Závěrečné práce. *VUT v Brně*. [Online] 2016. [Citace: 22. Říjen 2018.] https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=68471.
- [12]. **Richtek.** technical documents. *www.richtek.com*. [Online] [Citace: 12. Duben 2019.] <https://www.richtek.com/Design%20Support/Technical%20Document/AN024>.

- [13]. **Feng Leng, Cher Ming Tan & Michael Pecht.** nature.com. [Online] 6. Srpen 2015. [Citace: 20. Duben 2019.] <https://www.nature.com/articles/srep12967>.
- [14]. **S.S.Zhang, K.Xu, T.R.Jow.** science direct. [Online] [Citace: 15. březen 2019.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775302006183>.
- [15]. **Kuboki, Takashi , a další.** science direct. [Online] 2005. [Citace: 12. Duben 2019.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775305005112>.
- [16]. **VUT.** MDME protokol. 2018.
- [17]. **braunstar.** [Online] https://rybar.braunstar.cz/baterie/nabijeci-baterie-18650-3-7-v-5200-mah-lithium-li-ion-1ks/?gclid=EAlaIQobChMIoY-rvYmb4gIVCJ3VCh3zAg4oEAQYCCABEGl1ZfD_BwE.
- [18]. **tsbohemia.** [Online] https://www.tsbohemia.cz/baterie-do-mobilu-siemens-cf62-li-ion-3-6v-750mah-nahrada-eba-660-a_d190949.html.
- [19]. **Srb, Luděk.** Elektrické vozy. [Online] 13. únor 2018. [Citace: 1. Listopad 2018.] <https://elektrickevozy.cz/clanky/jak-to-ze-tesla-dosahne-vykonu-310-kw-z-tuzkove-baterie>.
- [20]. **Baterie BMZ Li 48V 121Ah 6,7kWh ESS 7.0.** ostrovni-elektrarny. [Online] [Citace: 11. Listopad 2018.] <http://www.ostrovni-elektrarny.cz/index.php?category=baterie-li-ion&sort=dprice>.
- [21]. **Battex.** Používání Li-Ion akumulátorů v praxi. Battex.info. [Online] [Citace: 19. Říjen 2018.] <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/pouzivani-li-ion-akumulatoru-v-praxi>.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Lithiové akumulátory [3]	11
Obrázek 2: Porovnání množství akumulátorů v tříděném odpadu [6]	13
Obrázek 3: Hexagoniální mřížka [9]	16
Obrázek 4: Rhombohedral mřížka [9]	16
Obrázek 5: Výroba přírodního grafitu [10]	17
Obrázek 6: Vrstvená struktura LiCoO_2 [11]	19
Obrázek 7: Interkalace jako princip činnosti [1]	21
Obrázek 8: Elektrochemická reakce [9]	23
Obrázek 9: závislost kapacity lithium-iontového článku na teplotě [12].....	25
Obrázek 10: vliv odebíraného proudu na kapacitu a napětí lithium-iontového článku [12].....	26
Obrázek 11: vliv vysoké teploty na kapacitu lithium-iontového článku [13].....	27
Obrázek 12: Válcová konstrukce lithium-iontového akumulátoru (16)	29
Obrázek 13: Hranolová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [16]	30
Obrázek 14: Pouzdrová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [16].....	30
Obrázek 15: Válcová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [17].....	31
Obrázek 16: Hranolová konstrukce lithium-iontového akumulátoru [18]	32
Obrázek 17: Battery pack.....	32
Obrázek 18: battery pack pro vůz značky Tesla [19]	33
Obrázek 19: box na lithium-iontové akumulátory pro stacionární použití [20]	34
Obrázek 20: Napěťové rozsahy lithium-iontového akumulátorů [21]	35
Obrázek 21: aktivní hmota LTO a 280H	39
Obrázek 22: promíchané materiály LTO a 280H	40
Obrázek 23: tyč pro nanášení přesně definované vrstvy elektrodové hmoty.....	40
Obrázek 24: vrstva elektrodové hmoty	41
Obrázek 25: lisování elektrod	41
Obrázek 26: cela pro měření elektrodových materiálů [10]	42
Obrázek 27: CV charakteristika 280H při pokojové teplotě.....	43
Obrázek 28: cyklování 280H při pokojové teplotě.....	44
Obrázek 29: příklad "plata" vzorku 280H	44
Obrázek 30: nabíjecí a vybíjecí kapacity jednotlivých cyklů 280H při pokojové teplotě.....	45
Obrázek 31: Coulombická účinnost 280H při pokojové teplotě	46
Obrázek 32: CV charakteristika LTO při pokojové teplotě	47
Obrázek 33: cyklování LTO při pokojové teplotě	48
Obrázek 34: nabíjecí a vybíjecí kapacity v cyklech LTO při pokojové teplotě.....	48
Obrázek 35: Coulombická účinnost LTO při pokojové teplotě.....	49

Obrázek 36: CV charakteristika materiálu 280H při teplotě 60 °C.....	49
Obrázek 37: cyklování materiálu 280H při teplotě 60 °C.....	50
Obrázek 38: nabíjecí a vybíjecí kapacity materiálu 280H při teplotě 60 °C.....	50
Obrázek 39: Coulombická účinnost 280H při teplotě 60 °C.....	51
Obrázek 40: CV charakteristika LTO při teplotě 60 °C.....	51
Obrázek 41: cyklování LTO při teplotě 60 °C.....	52
Obrázek 42: nabíjecí a vybíjecí kapacity v cyklech LTO při teplotě 60 °C.....	52
Obrázek 43: Coulombická účinnost LTO při teplotě 60 °C.....	53
Obrázek 44: CV charakteristika 280H při teplotě -25 °C.....	53
Obrázek 45: Cyklování 280H při teplotě -25 °C.....	54
Obrázek 46: Kapacity 280H při teplotě -25 °C.....	54
Obrázek 47: Coulombická účinnost 280H při teplotě -25 °C.....	55
Obrázek 48: CV charakteristika LTO při teplotě -25 °C.....	55
Obrázek 49: Cyklování LTO při teplotě -25 °C.....	56
Obrázek 50: Kapacity LTO při teplotě -25 °C.....	56
Obrázek 51: Coulombická účinnost LTO při teplotě -25 °C.....	57

Seznam tabulek

Tabulka 1: Podíl článků na trhu [6].....	13
Tabulka 2: Příklad specifikace lithium-iontového akumulátoru.....	34
Tabulka 3: Poměry složek elektrodové hmoty.....	38

Seznam použitých symbolů a zkratek

LTO	Lithium-Titanát Oxid
CV	Cyclic Voltammetry
OCV	Open Circuit Voltage
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limitation