



# 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

## PRACOVNÍŠTĚ PRO MĚŘENÍ KAPACITNÍCH A PROUDOVÝCH CHARAKTERISTIK LITHIUM-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ

WORKPLACE FOR MEASURING CAPACITY AND RATE-CAPABILITY CHARACTERISTICS OF LITHIUM-ION  
BATTERIES

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. David Cápál**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Jiří Libich, Ph.D.**

**BRNO 2023**



# Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. David Cápál

**ID:** 211557

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2022/23

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Pracoviště pro měření kapacitních a proudových charakteristik lithium-iontových akumulátorů**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

V úvodu se seznámte s lithium-iontovými elektrochemickými články. Prostudujte základní operační principy, charakteristiky a vývojové směry v oblasti lithium-iontových akumulátorů. Věnujte pozornost komerčním lithium-iontovým akumulátorům a elektrodovým materiálům.

Připravte pracoviště pro měření kapacitních a proudových charakteristik lithium-iontových akumulátorů. Navrhněte a realizujte přípravek pro řízený ohřev a chlazení vybraných komerčních lithium-iontových akumulátorů. Na pracovišti provedte ukázková měření.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2023

**Termín odevzdání:** 23.5.2023

**Vedoucí práce:** Ing. Jiří Libich, Ph.D.

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
předseda rady studijního programu

**UPOZORNĚNÍ:**

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá problematikou lithium-iontových akumulátorů, popisuje běžné typy komerčních lithium-iontových akumulátorů, jejich výhody, nevýhody a charakteristické vlastnosti. Práce se detailněji věnuje vlivu teploty na charakteristiky lithium-iontového akumulátoru. V práci je popsán návrh a realizace pracoviště pro měření kapacitních a proudových charakteristik lithium-iontových akumulátorů za snížené a zvýšené teploty. V práci je popsána realizace chladicího a ohřívacího modulu využívajícího systém chlazení a ohřevu založeného na peltierových článcích.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Lithium-Iontový Akumulátor, Baterie, Kapacita, Vybíjecí Charakteristika, Snížená Teplota, Zvýšená Teplota, Degradace, Životnost

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with the issues of lithium-ion batteries, describing common types of commercial lithium-ion batteries, their advantages, disadvantages, and characteristic properties. The thesis focuses in more detail on the influence of temperature on the characteristics of lithium-ion battery. The thesis describes the design and construction of a workplace for measuring capacity and rate-capability characteristics of lithium-ion batteries at low and high temperatures. The thesis also describes the implementation of a cooling and heating module using a system based on Peltier device.

## **KEYWORDS**

Lithium-Ion Battery, Battery, Capacity, Discharge Characteristic, Low Temperature, High Temperature, Degradation effects, Battery Life

CÁPAL, David. *Pracoviště pro měření kapacitních a proudových charakteristik lithium-iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2023, 71 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

# Prohlášení autora o původnosti díla

**Jméno a příjmení autora:** Bc. David Cápál

**VUT ID autora:** 211557

**Typ práce:** Diplomová práce

**Akademický rok:** 2022/23

**Téma závěrečné práce:** Pracoviště pro měření kapacitních a proudových charakteristik lithium-iontových akumulátorů

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné 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 závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno .....

.....

podpis autora\*

---

\*Autor podepisuje pouze v tištěné verzi.

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci a Ing. Pavlu Čudkovi, Ph.D. za snímky z elektronového mikroskopu. Dále bych chtěl poděkovat své přítelkyni a rodičům za podporu během celé doby studia.

# Obsah

Úvod	12
<b>1 Elektrochemické zdroje energie</b>	<b>13</b>
1.1 Funkce elektrochemických zdrojů energie	13
1.1.1 Primární články	13
1.1.2 Sekundární články	14
1.1.3 Typy sekundárních článků	14
<b>2 Lithium–iontové články</b>	<b>17</b>
2.1 Historie lithiových článků	17
2.2 Princip funkce lithiových článků	18
2.2.1 Interkalace	18
2.3 Využití lithiových článků	19
2.3.1 Výhody	20
2.3.2 Nevýhody	20
2.4 Typy Li–Ion akumulátorů	20
2.5 Kladné elektrodové materiály	22
2.6 Záporné elektrodové materiály	24
2.7 Elektrolyty	27
2.7.1 Rozpouštědla	28
2.7.2 Soli pro elektrolyty	29
2.8 Separátory	29
2.9 Životnost Li-ion článků	30
2.9.1 Teplota okolí	31
<b>3 Praktická část</b>	<b>38</b>
3.1 Pracoviště	38
3.1.1 Ohřev a chlazení	38
3.1.2 Izolační komora	39
3.1.3 Termostat	39
3.1.4 Měřicí přístroj	40
3.1.5 Nabíjení	41
3.1.6 Proudové charakteristiky	42
3.2 Výsledky	44
3.2.1 Použité akumulátory	44
3.2.2 Zhodnocení výsledků	49
<b>Závěr</b>	<b>50</b>

<b>Literatura</b>	<b>51</b>
<b>Seznam symbolů a zkratk</b>	<b>56</b>
<b>Seznam příloh</b>	<b>57</b>
<b>A Návod k laboratorní úloze</b>	<b>58</b>
<b>B Technická dokumentace</b>	<b>59</b>
B.1 SONY US14500VR2 . . . . .	59
B.2 SONY US18650VTC5 . . . . .	64
B.3 PANASONIC NCR18650GA . . . . .	69



# Seznam obrázků

1	Schéma Voltova článku . . . . .	17
2	Replika prvního experimentálního lithiového akumulátoru [10] . . . . .	18
3	Princip interkalace v lithiovém akumulátoru [12] . . . . .	19
4	Konstrukce válcového akumulátoru [16] . . . . .	21
5	Prismatický tvar lithium iontového článku [17] . . . . .	21
6	Tvar pouch a mincový tvar lithium iontového článku [17] . . . . .	22
7	Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky elektrodových materiálů [19] . . . . .	23
8	Struktura atomové mřížky grafitu [25] . . . . .	25
9	Snímek grafitu zachycený elektronovým mikroskopem. Poskytl Ing. Pavel Čudek, Ph.D. . . . .	25
10	Snímek LTO zachycený elektronovým mikroskopem. Poskytl Ing. Pavel Čudek, Ph.D. . . . .	26
11	Schéma ochranného obvodu v akumulátoru 18650 [29] . . . . .	30
12	Vliv rozsahu nabíjení na udržení kapacity akumulátoru [30] . . . . .	31
13	Vliv rozsahu vybíjení na udržení kapacity akumulátoru [30] . . . . .	32
14	Vliv teplot v rozsahu -20 °C až 40 °C na vybíjecí charakteristiky [15] . . . . .	33
15	Závislost nízké teploty na kapacitě pro elektrolyt s a bez příměsí 0,05 M CsPF <sub>6</sub> [30] . . . . .	34
16	Závislost teplotního stárnutí na kapacitě [30] . . . . .	34
17	Vlivy zvýšených a snížených teplot na Li-ion akumulátor [32] . . . . .	36
18	Rozklad elektrolytu vlivem vysoké teploty [31] . . . . .	37
19	Spodní strana chladicího prvku . . . . .	38
20	Vrchní strana chladicího prvku . . . . .	39
21	Model chladicí komory v programu SolidWorks . . . . .	40
22	Otevřená izolační komora . . . . .	40
23	Otevřená izolační komora s izolací víka . . . . .	41
24	Vnější pohled na izolační komoru . . . . .	41
25	Termostat W1209 [36] . . . . .	42
26	Cyklovač EBC-A05+ od firmy ZKETECH . . . . .	42
27	Průběh CCCV nabíjení [34] . . . . .	43
28	Nabíjecí charakteristika v prostředí programu EB Tester . . . . .	43
29	Vybíjecí charakteristiky pro sníženou, pokojovou a zvýšenou teplotu okolí pro SONY US14500VR2 . . . . .	45
30	Vybíjecí charakteristiky při různých vybíjecích proudech pro SONY US14500VR2 . . . . .	45
31	Vybíjecí charakteristiky pro sníženou, pokojovou a zvýšenou teplotu okolí pro SONY US18650VTC5 . . . . .	46

32	Vybíjecí charakteristiky při různých vybíjecích proudech pro SONY US18650VTC5 . . . . .	47
33	Vybíjecí charakteristiky pro sníženou, pokojovou a zvýšenou teplotu okolí pro PANASONIC NCR18650GA . . . . .	48
34	Vybíjecí charakteristiky při různých vybíjecích proudech pro PANA- SONIC NCR18650GA . . . . .	48

## Seznam tabulek

1	Srovnání vlastností typů primárních článků [4] . . . . .	14
2	Srovnání vlastností různých typů akumulátorů [8] . . . . .	16
3	Srovnání vlastností různých typů Li-Ion akumulátorů [18] . . . . .	24
4	Naměřené hodnoty pro SONY US14500VR2 . . . . .	44
5	Naměřené hodnoty pro SONY US18650VTC5 [38] . . . . .	46
6	Naměřené hodnoty pro PANASONIC NCR18650GA . . . . .	47

# Úvod

V současné době lze pozorovat rostoucí trend využívání bezdrátových elektronických zařízení, které vyžadují zdroj energie. Z ekologického hlediska je důležité se zaměřit na jejich znovunabíjitelnost. Pro tyto účely jsou nejlepší lithium-iontové sekundární články, které se využívají v nejrůznějších zařízeních, počínaje kuchyňskými váhami, přes mobilní telefony, až po v dnešní době čím dál důležitější baterie pro elektroautomobily.

Proto je důležité se věnovat intenzivnímu výzkumu v této oblasti. Jednou částí tohoto výzkumu je snaha najít lepší materiály pro kladné a záporné elektrody. Další částí je optimalizovat výrobu a recyklaci, pro co největší udržitelnost a šetrnost k životnímu prostředí. Poslední částí je zdokonalování parametrů stávajících akumulátorů, především zvýšení energetické hustoty a prodloužení životnosti. Životnost a bezpečnost lithium iontových akumulátorů jsou úzce spjaty, protože vlivy ovlivňující životnost mají vliv i na poruchy a případné nebezpečí, které jimi může být způsobeno.

Tato práce se věnuje právě poslední části. Nejdříve budou představeny komerční lithium-iontové akumulátory a historie jejich vzniku. Dále jejich parametry a části, ze kterých se skládají a použité materiály. Velký prostor je věnován právě životnosti a bezpečnosti, především vlivům nízkých a vysokých teplot a podrobnému rozboru toho, jak tyto teploty způsobují snižování životnosti, jak zabránit poruchám, a tím zvýšit bezpečnost lithium iontových akumulátorů.

# 1 Elektrochemické zdroje energie

## 1.1 Funkce elektrochemických zdrojů energie

Elektrochemický zdroj energie je obecně zařízení, ve kterém dochází k přímé přeměně chemické energie na energii elektrickou, pomocí chemických reakcí mezi tuhou látkou (elektrodou) a iontovým roztokem (elektrolytem). Spojením elektrody a elektrolytu vzniká poločlánek, na kterém vzniká elektrická dvojvrstva s neměřitelným elektrickým potenciálem. Při spojení dvou poločlánků vzniká elektrochemický článek s měřitelným potenciálem [1].

Tyto články můžeme rozdělit podle jejich schopnosti znovunabití na články primární a sekundární.

### 1.1.1 Primární články

Primární články, nebo také galvanické články jsou elektrochemické zdroje energie, které nelze znovu nabíjet. Obsahují kvůli své konstrukci určité omezené množství reaktantů a mají tedy omezenou kapacitu. Po tom, co proběhnou požadované reakce mezi reaktanty je článek vybitý, a nemá žádné další využití [2].

Výhodami primárních článků jsou vysoká hustota energie, bezúdržbovost, dlouhá životnost a nízká cena. Primární články se proto nejčastěji objevují v dětských hračkách nebo malých přenosných zařízeních v domácnostech.

Nejběžnějším typem primárních článků jsou tzv. *suché články*. Anoda tohoto článku je tvořena ze zinkové nádoby, která tvoří vnější obal článku. Katoda je uvnitř tohoto obalu ve formě práškového oxidu manganického ( $\text{MnO}_2$ , obecně známého jako burel) smíchaného s práškovým uhlíkem. Jako elektrolyt je použitý vodný roztok chloridu amonného ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , známý jako salmiak). V tomto typu článku není elektrolyt v tekuté podobě, ale je nasáknutý do katody, z čehož pochází název suchý článek [3].

Prvním primárním článkem v podobě, jaký je známe dnes je Leclancheův článek. Byl pojmenován po svém vynálezci Georgi Leclanchéovi, který si jej patentoval roku 1866. Vylepšováním použitého elektrolytu vznikl výše zmíněný suchý článek. O 33 let později, roku 1899, byly vyvinuty alkalické články, které měly lepší elektrické vlastnosti, než zinkochloridové články. V roce 1970 se poprvé objevují primární lithiové články [3].

V Tab.1 jsou porovnány vlastnosti některých primárních článků.

Tab. 1: Srovnání vlastností typů primárních článků [4]

Typ článku	Napětí článku	Měrná kapacita	Účinnost	Životnost
	[V]	[mAh]	[%]	[roky]
ZnCl	1,5	400–1700	75	2
Alkalický	1,5	1800–2600	73	7
Lithiový	1,5	2500–3400	80	15

### 1.1.2 Sekundární články

Sekundární články, nebo také akumulátory, jsou elektrochemické zdroje energie s konstrukcí velice podobnou primárním článkům. Stejně jako primární články mají omezenou kapacitu množstvím reaktantů. Pomocí elektrické energie lze chemické reakce *otočit* a reaktanty vrátit do původního stavu před vybitím. Akumulátory jsou využívány nejčastěji v přenosných zařízeních jako jsou mobilní telefony nebo notebooky, v autech se spalovacím motorem, jako záložní zdroje energie, pro uchování energie vyrobené obnovitelnými zdroji energie a v dnešní době i elektromobilech. Nejběžněji využívanými druhy akumulátorů jsou olověné, metal–hydridové, nikel–kadmiové a lithium–iontové akumulátory. V současné době probíhají výzkumy o vylepšení za pomoci síry nebo sodíku [2].

### 1.1.3 Typy sekundárních článků

#### Olověné akumulátory

Nejstarším typem akumulátoru je olověný akumulátor vynalezený Gastonem Plantém roku 1859 ve Francii. Díky jejich jednoduché a levné výrobě představují okolo 60 % celkových prodejů především díky automobilovému průmyslu a jejich využití jako záložních zdrojů. Jejich nevýhodou je především velká hmotnost, kvůli použití olova a využití síry, která je stejně jako olovo toxická a nešetrná k životnímu prostředí [5].

Olověné akumulátory je nutné skladovat nabité. V opačném případě dochází k tzv. *sulfuraci*, při které se začne zvyšovat vnitřní odpor akumulátoru, což vede k tvorbě krystalů síranu olovnatého uvnitř akumulátoru. V nejhorším případě pak krystaly zkratují celý akumulátor. Další degradaci olověných akumulátorů způsobuje odlupování olova vlivem přebíjení a nadměrným cyklováním [5].

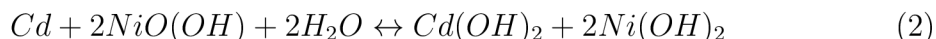
Zápornou elektrodu v olověných akumulátorech tvoří porézní olovo, kladnou elektrodu tvoří oxid olovičitý ( $PbO_2$ ) a jako elektrolyt je použita kyselina sírová ( $H_2SO_4$ ) s koncentrací přibližně 35 %. Procesy nabíjení a vybíjení lze popsat chemickou rovnicí:



### Nikl–kadmiové akumulátory

Nikl–kadmiové akumulátory, známé spíše jako NiCd akumulátory, podle chemických značek použitých prvků, byly vyvinuty v roce 1899 Waldemarem Jungnerem a představovaly první alternativu k olověným akumulátorům, které byly do té doby jediné akumulátory na trhu. Oproti olověným akumulátorům nabízí větší měrnou energii, možnost skladování ve vybitém stavu, rychlejší nabíjení a větší počet cyklů. Jejich nevýhodami jsou menší napětí a vyšší rychlost samovybíjení. Důležitým faktorem je samotné kadmium, které je toxické a mnohem dražší než olovo. NiCd akumulátory mají *paměťový efekt* a proto je důležitá správná údržba – akumulátor by se měl vybit a nabít v celém svém rozsahu, jinak hrozí snížení kapacity [6].

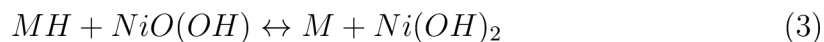
Záporná elektroda je tvořena kadmíem a kladná elektroda je tvořena z oxidu niklitého ( $NiO(OH)$ ). Jako elektrolyt se obvykle používá roztok hydroxidu draselného ( $KOH$ ). Rovnice nabíjení a vybíjení je:



### Nikl–metal hydridové akumulátory

Výzkum Nikl–metal hydridových akumulátorů začal v roce 1967 jako náhrada a vylepšení NiCd akumulátorů. Oproti NiCd akumulátorům mají asi dvakrát větší kapacitu a jsou levnější na výrobu, ale mají menší počet cyklů a trpí větším samovybíjením [6].

Kladná elektroda a elektrolyt jsou stejné, jako u NiCd akumulátoru – oxid niklitý ( $NiO(OH)$ ) a hydroxidu draselný ( $KOH$ ) a záporná elektroda je ze kovové slitiny z niklu, kobaltu, manganu, lanthanu a dalších kovů, která s vodíkem vytváří hydridy. Rovnice nabíjení a vybíjení je:



Kde M je slitina kovů a MH je slitina kovů s navázaným vodíkem [6].

## Porovnání sekundárních článků

V Tab. 2 jsou přehledně uvedeny vlastnosti výše zmíněných typů akumulátorů.

Tab. 2: Srovnání vlastností různých typů akumulátorů [8]

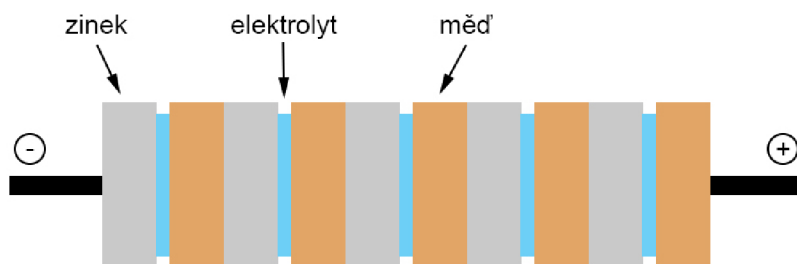
Typ akumulátoru		Olověný	NiCd	NiMH
Energetická hustota	[Wh/kg]	30-50	45-80	60-120
Počet nabíjecích cyklů	[-]	200-300	1000	300-500
Samovybíjení	[%/měsíc]	5	20	30
Napětí	[V]	2	1,2	1,2
Toxicita	[-]	vysoká	vysoká	nízká
Počátek využívání	[rok]	1859	1950	1990



## 2 Lithium–iontové články

### 2.1 Historie lithiových článků

Historicky prvním elektrochemickým článkem je galvanický článek sestrojený Alessandrem Voltou roku 1800. Voltův článek se skládá ze sériového zapojení zinkové a měděné elektrody mezi kterými je kůže namočená v roztoku kyseliny.



Obr. 1: Schéma Voltova článku

První experimentální primární lithiové články se objevily již okolo roku 1912, ale komerčně se začaly vyrábět až v 70. letech 20. století. Tyto články používaly kovové lithium a šlo o články Li-SO<sub>2</sub>, Li-MnO<sub>2</sub> nebo Li-TiS<sub>2</sub>. V 80. letech přišly první sekundární lithiové články díky objevu nového elektrodového materiálu kobaltitanu lithného (*LiCoO<sub>2</sub>*). Tento materiál jako donor lithných iontů objevil J. Goodenough roku 1979 a znamenal použití jiného materiálu než kovového lithia jako záporné elektrody. Tím vyřešil velký problém článků s kovovým lithiem – nestálost a prudkou exotermní reaktivitu se vzdušnou atmosférou a vodou [9].

Roku 1987 si nechal patentovat svůj návrh znovunabíjitelného článku japonský chemik Akira Yoshino. Replika článku je na Obr.2. Společně s Johnem Goodenoughem a Rachidem Yazamim byli v roce 2019 oceněni Nobelovou cenou za chemii za vývoj lithium iontových akumulátorů.

V roce 1991 společnost Sony uvedla na trh první lithiový akumulátor založený na Yoshinově patentu. Zároveň vznikl i běžně používaný název pro tyto akumulátory "Li-ion", který zavedl tehdejší ředitel Sony Energytec Keizaburo Tozawa. Slovo *Ion* vychází z iontů Li<sup>+</sup>, které se při nabíjení pohybují z kladné elektrody na zápornou [7].



Obr. 2: Replika prvního experimentálního lithiového akumulátoru [10]

## 2.2 Princip funkce lithiových článků

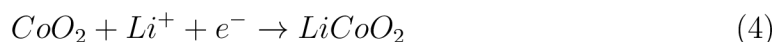
Lithium-iontové akumulátory fungují na odlišném principu než výše zmíněné akumulátory, které využívají olovo nebo nikl. Nedochozí v nich ke klasickým redoxním reakcím, ale využívají interkalace lithia do elektrod. Proto se nepoužívá tekutý elektrolyt, který je vodivý pro elektrony, ale bezvodý elektrolyt, ve kterém je rozpuštěná sůl lithia v organickém rozpouštědle, který je vodivý pouze pro lithné ionty.

### 2.2.1 Interkalace

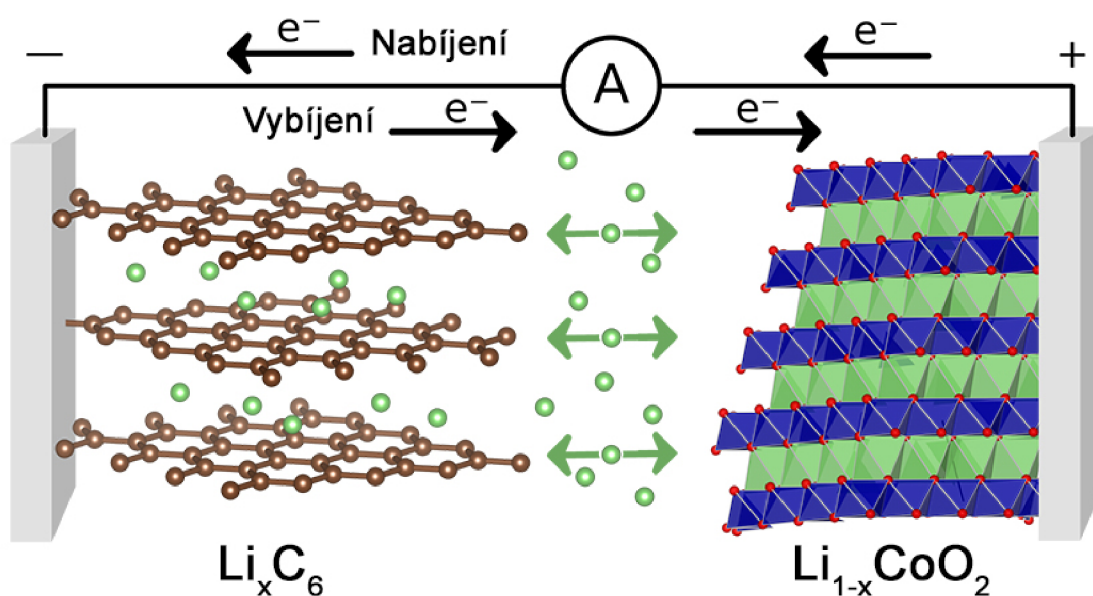
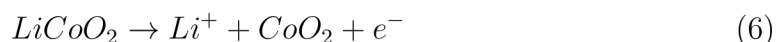
Interkalace je reversibilní proces, při kterém jsou zabudovány ionty materiálu do mřížky hostitelského materiálu, aniž by došlo k jeho narušení nebo podstatným změnám v jeho struktuře a vlastnostech. Interkalace je využívána pro výrobu záporných elektrod s grafitem, kvůli problémům s kovovým lithiem zmíněnými dříve [11].

V režimu vybíjení dochází k oxidaci záporné elektrody a redukci kladné elektrody. Ionty lithia se přesouvají ze záporné elektrody a jsou interkalovány do struktury kladné elektrody. Tento proces je graficky znázorněn na Obr.3. Chemické reakce při vybíjení ve článku se zápornou elektrodou z grafitu a kobaltitanu lithného ( $LiCoO_2$ )

lze popsat pomocí následujících rovnic:



Při nabíjení probíhají chemické reakce v opačném směru – k oxidaci dochází na kladné elektrodě a k redukci na záporné elektrodě.



Obr. 3: Princip interkalace v lithiovém akumulátoru [12]

## 2.3 Využití lithiových článků

V roce 2009 tvořil podíl prodaných Li-Ion článků 37 % celkového trhu s elektrochemickými články. Zároveň se předpovídá, že poptávka po Li-Ion akumulátorech mezi lety 2020 a 2030 vzroste až 11 x kvůli jejich snižující se ceně a rostoucí popularitě automobilů s elektrickým pohonem. Li-ion akumulátory se ale běžně využívají hlavně v přenosných elektronických zařízeních, jako jsou mobilní telefony nebo notebooky [13].

### 2.3.1 Výhody

Největší výhodou Li–Ion akumulátorů je jejich vysoké jmenovité napětí 3,6 V. Oproti ostatním typům akumulátorů jsou bezúdržbové, mají mnohem vyšší energetickou hustotu a nižší hmotnost. Je možné je konstruovat v různých tvarech a proto se dobře hodí například do mobilních telefonů, kde je kladen důraz na malou tloušťku zařízení. Účinnost nabíjení přesahuje 80 %, samovybívají se pouze o 8 % za měsíc (u některých typů dokonce jen o méně než 1 %) a nemají paměťový efekt. Li–Ion akumulátory jsou zároveň šetrnější k životnímu prostředí, jelikož neobsahují olovo ani kadmium [14].

### 2.3.2 Nevýhody

Nevýhodou Li–Ion akumulátorů je složitější obsluha a použití. Nesmí dojít k vybití akumulátoru pod určitou hodnotu napětí, jelikož by došlo k nevratnému poškození. Z tohoto důvodu je nutné používat ochranné obvody. Li–Ion akumulátory sice mají velký počet nabíjecích cyklů, ale jejich životnost je kratší než u jiných typů akumulátorů – po 2 až 3 letech ztrácí až 20 % celkové kapacity [14].

## 2.4 Typy Li–Ion akumulátorů

### Cylindrický tvar

Nejběžnějším typem sekundárního lithiového článku je článek válcový (na Obr.4), jehož tvar zajišťuje dobrou mechanickou stabilitu. Mezi základní konstrukční součásti patří kladná a záporná elektroda, separátor a elektrolyt.

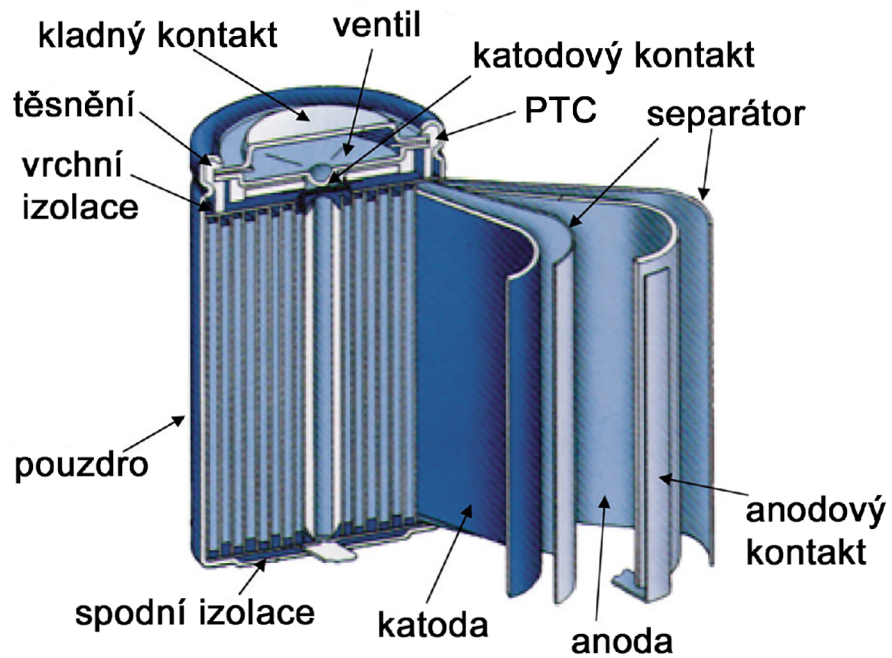
Kladná elektroda je tvořena látkami, které slouží jako zdroj iontů lithia. Záporná elektroda je tvořena materiály na bázi uhlíku, které jsou schopné vázat ionty lithia.

### Prismatický tvar

Dříve často používané do mobilů nebo tabletů. V dnešní době je částečně nahradily pouch články. Nemají příliš dobrou kapacitu a mají problémy s přehříváním a jejich výroba je nákladná. Tento typ je zobrazen na Obr.5.

### Tvar Pouch

Běžně využívané do mobilů, tabletů a jiných přenosných zařízení. Jsou konstrukčně jednodušší než prismatické články a proto jsou levnější na výrobu, ale jsou náchylnější k poškození obalu. Ze všech typů mají největší hustotu energie. Tento typ je zobrazen na Obr.6 vlevo.



Obr. 4: Konstrukce válcového akumulátoru [16]



Obr. 5: Prismatický tvar lithium iontového článku [17]

### Mincový tvar

Většinou se jedná o primární články, neznámější je typ CR2032. Používané díky svým malým rozměrům do přenosných zařízení jako jsou např. kuchyňské váhy, které nevyžadují velkou kapacitu. Nejmenší mincové články se používají do hodinek nebo naslouchátek. Tento typ je zobrazen na Obr.6 vpravo.



Obr. 6: Tvar pouch a mincový tvar lithium iontového článku [17]

## 2.5 Kladné elektrodové materiály

### **LiCoO<sub>2</sub>**

Dodnes nejpoužívanější materiál pro lithiové akumulátory díky jeho bezpečnosti, snadné výrobě elektrod a dobré hustotě energie. Komerčně se poprvé objevil právě u prvních lithiových akumulátorů prodávaných firmou Sony. Společně s grafitovou zápornou elektrodou vytváří během chemických reakcí sloučeninu LiC<sub>6</sub>. Nevýhody tohoto materiálu spočívají ve vysoké ceně kobaltu, teplotní nestabilitě a krátké životnosti. Teoretická kapacita je přibližně 274 mAh/g, ale reálná kapacita je pouze poloviční [19].

### **LiFePO<sub>4</sub>**

Materiál vznikl jako snaha vylepšit slabé stránky LiCoO<sub>2</sub> a má velmi dobrou teplotní a chemickou stabilitu a je stabilnější při dlouhodobém cyklování. Jeho hlavní nevýhodou je nízká elektrická vodivost při běžných teplotách, kvůli pomalé difúzi lithia. Samotný materiál obtížně dosahuje své teoretické kapacity. Dosahoval jí jen při vysokých teplotách nebo při nízké proudové hustotě, což se řeší nanesením vrstvy uhlíku na kladnou elektrodu. Oproti LiCoO<sub>2</sub> je manipulace s tímto materiálem bezpečnější [19].

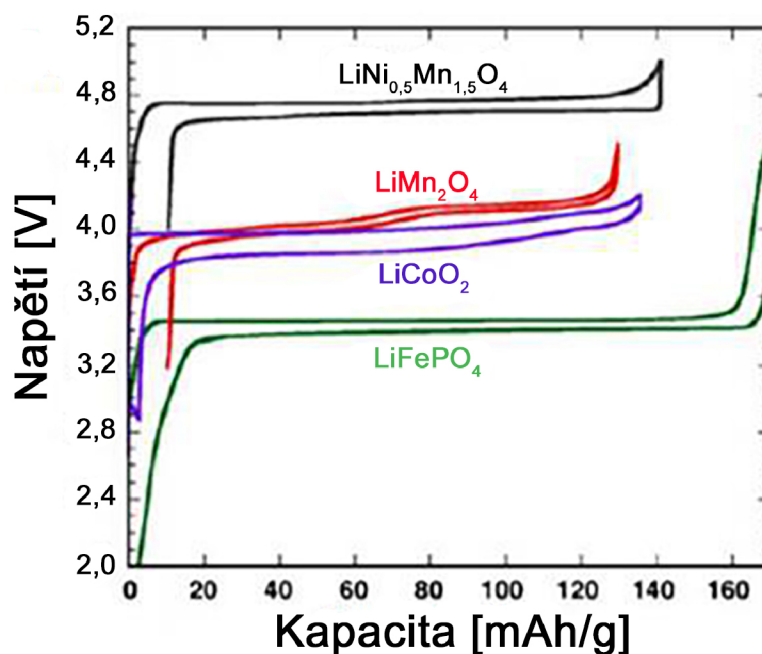
### **LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Perspektivní materiál díky minimální toxicitě a nízkým výrobním nákladům, tedy šetrnosti k životnímu prostředí. Oproti LiCoO<sub>2</sub> má velmi dobré elektrické a chemické vlastnosti a je schopen v akumulátoru zaručit vyšší napětí (okolo 4 V). Nevýhodou LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je velký pokles kapacity při skladování i při cyklování, což ho činí nevhodným pro aplikaci v elektroautomobilech [19].

## $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jedná se o vysokonapěťový materiál – články používající tento materiál mají napětí až 4,7 V a velmi vysokou energetickou hustotu okolo 700 Wh/kg. Materiál je velmi odolný vůči proudovému zatížení, a proto je vhodný pro automobilový průmysl. Nevýhodou je rozpouštění manganu v elektrolytu při vyšších teplotách během cyklování, což může způsobit vznik poruch akumulátoru při dlouhodobém používání [19].

Parametry lithium iontových akumulátorů používající výše zmíněné elektrodové materiály jsou uvedeny v Tab.3, kde jsou zároveň porovnány s jinými druhy akumulátorů. Na Obr.7 jsou porovnány nabíjecí a vybíjecí charakteristiky akumulátorů používající tyto materiály.



Obr. 7: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky elektrodoých materiálů [19]

Tab. 3: Srovnání vlastností různých typů Li-Ion akumulátorů [18]

Typ akumulátoru	Nominální napětí	Hustota energie	Počet nabíjecích cyklů	Samovybíjení
	[V]	[Wh/kg]	[-]	[%/měsíc]
LiCoO <sub>2</sub>	3,6	195	1000	2–8
LiFePO <sub>4</sub>	3,2	160	2000	3
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,9	150	700	<1
LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	3,6	205	2000	<1

## 2.6 Záporné elektrodové materiály

První lithium-iontové články používaly jako zápornou elektrodu kovové lithium, které mělo sice velice výhodné vlastnosti, jako je např. vysoká teoretická kapacita (3862 mAh/g) a pracovní potenciál -3,04 V, ale docházelo ke tvorbě dendritů, které způsobovaly zkrat článku, což bylo zvláště nebezpečné kvůli vysoké reaktivitě kovového lithia. Z tohoto důvodu se jako záporná elektroda začal používat grafit a oxid lithný, které umožňují interkalaci iontů lithia. Z těchto dvou je více používaný grafit nanesený na měděném kolektoru [20].

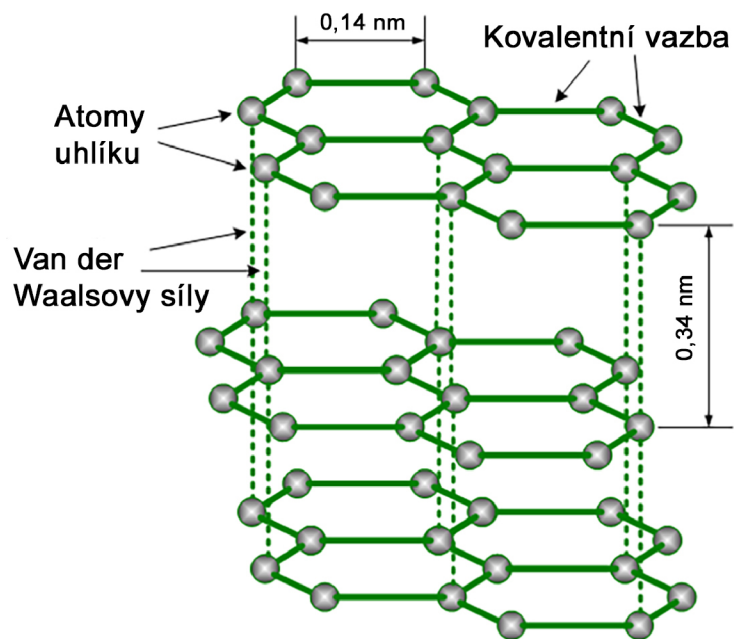
### Grafit

Ze všech forem uhlíku je používán grafit, díky lepším vlastnostem oproti ostatním formám, jako je tepelná, elektrická a chemická odolnost, odolnost vůči vysokým teplotám, kapacita a počet cyklů. Oproti kovovému lithiu má sice pouze 10% kapacitu, což je ale vyváženo stabilitou a mnohem delší životností [21].

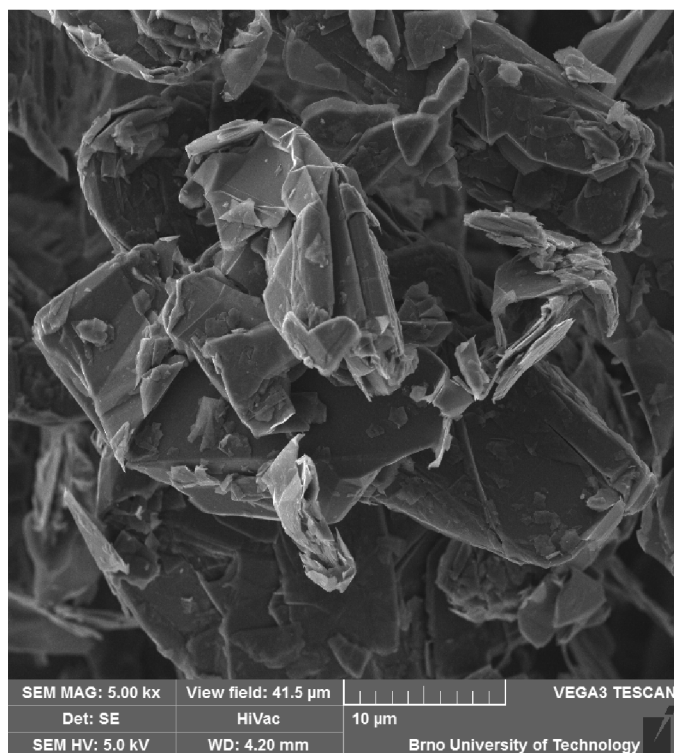
Přestože je možné grafit synteticky vyrobit, je přibližně 65 % uhlíku používaného pro záporné elektrody v jeho přírodní podobě [22].

Struktura grafitu je zobrazena na Obr.8 a snímek grafitu pořízený elektronovým mikroskopem je na Obr.9.





Obr. 8: Struktura atomové mřížky grafitu [25]



Obr. 9: Snímek grafitu zachycený elektronovým mikroskopem. Poskytl Ing. Pavel Čudek, Ph.D.

## Lithium–Titan–Oxid

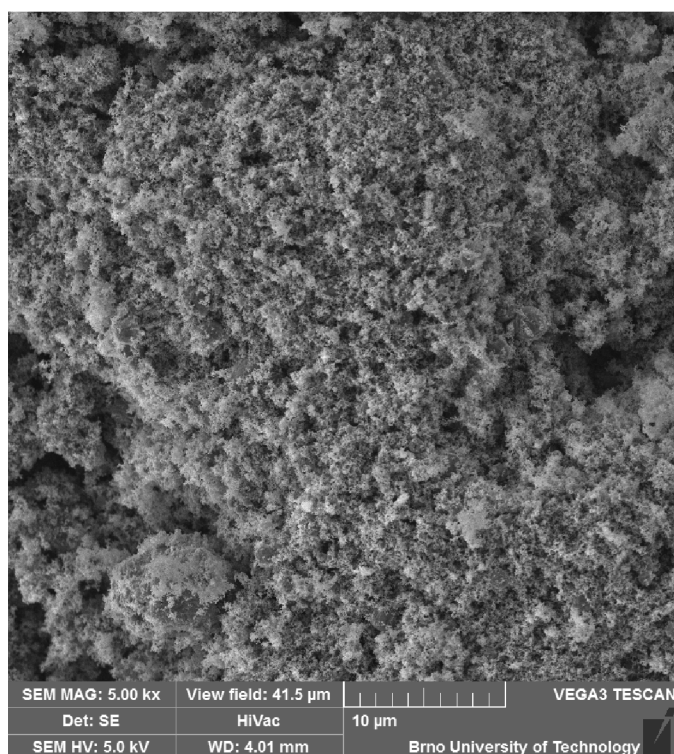
Další možností pro zápornou elektrodu je sloučenina oxidu lithného a oxidu titaničitého označovaná zkratkou LTO (ze slov lithium, titan a oxid). Pro LTO akumulátory se používají dva oxidy se spinelovou strukturou –  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nebo  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [24].

Největší výhodou LTO akumulátorů je rychlost nabíjení a vybíjení, která začíná na 10C, ale může být i násobně vyšší. K plnému nabití tak stačí přibližně 5 minut. Krom velkého rozsahu pracovních teplot nabízí i více než 10 000 nabíjecích cyklů. Na rozdíl od běžných Li–Ion akumulátorů dochází k tvorbě mnohem užší vrstvy SEI [24].

Nevýhodou je ale mnohem menší energetická hustota (60-110 Wh/kg), nižší jmenovité napětí (2,3 V) a mnohem větší spotřeba lithia na výrobu, což zvyšuje cenu [24].

LTO akumulátory jsou vhodné k využití pro stacionární systémy nebo jako baterie elektrických autobusů pro MHD [24].

Na Obr.10 je snímek LTO pořízený elektronovým mikroskopem.



Obr. 10: Snímek LTO zachycený elektronovým mikroskopem. Poskytl Ing. Pavel Čudek, Ph.D.

## 2.7 Elektrolyty

Elektrolyt obecně je elektricky vodivý roztok nebo tavenina. Komerčně dostupné lithium-iontové akumulátory používají většinou bezvodé (aprotické) elektrolyty, ve kterých je rozpuštěná sůl (nejčastěji hexafluorofosforečnan lithný –  $\text{LiPF}_6$ ) v organickém rozpouštědle, ale používají se také gelové nebo pevné elektrolyty a elektrolyty z roztoku lithné soli a iontové kapaliny.

Primární funkce elektrolytu je přesun iontů lithia mezi kladnou a zápornou elektrodou pomocí uzavření elektrického obvodu. Sekundární funkce zabránění tvorby dendritů a zlepšení vlastností akumulátoru, čehož se dosahuje použitím vhodných přísad, které tvoří maximálně 5 % roztoku [26].

Ideální elektrolyt by měl mít schopnost rozpustit sůl lithia v dostatečné koncentraci, neměl by reagovat s elektrodami a sběrači proudu v akumulátoru, měl by mít dobrou smáčivost vůči elektrodám a separátoru, měl by být kapalný ve vysokém rozsahu teplot a měl by mít nízkou viskozitu kvůli transportu iontů [26].

### Pevné

Pevné elektrolyty fungují na principu přenosu iontů díky poruchám v krystalové mřížce materiálu. U pevných elektrolytů není potřeba používat separátor, protože elektrolyt samotný zabraňuje dotyku elektrod. Pro Li-Ion akumulátory se využívají pevné elektrolyty ve formě polymerů – typickým zástupcem je poly(ethylenoxid) (PEO). Používají se ale také jiné polymery, např. polyakrylonitril (PAN), poly(methylmetakrylát) (PMMA) nebo poly(vinylidenfluorid)(PVDF) [27].

Výhoda takových elektrolytů spočívá ve vysoké elektrochemické stabilitě a v možnosti sestavit akumulátor v požadované velikosti a tvaru, jelikož nehrozí vytečení elektrolytu [27].

### Gelové

Hranice mezi pevnými a gelovými elektrolyty není přesně definována a proto mezi nimi ani nejsou velké rozdíly. Podle jedné z definic gelový elektrolyt obsahuje polymerní matici a kapalné rozpouštědlo [27].

Pro gelové elektrolyty se často používá Poly(vinylidenfluorid) (PVDF). Výzkum z roku 2016 použil k PVDF příměs hexafluorpropylenu (HPF). Tento článek bylo možné ohýbat bez mechanického poškození a bez zhoršení elektrochemických vlastností [27].

## Kapalné

Základem kapalných elektrolytů je organické rozpouštědlo a lithná sůl. Další látky přidávané do elektrolytu slouží k zlepšování jeho vlastností a tím zlepšují i vlastnosti článku [27].

V komerčních článcích se nejčastěji používá lithná sůl rozpuštěná ve směsi ethylenkarbonátu (EC). Nevýhodou karbonátů je jejich hořlavost a toxicita. Místo karbonátů je možné použít iontové kapaliny, které dobře rozpouští lithné soli, jsou nehořlavé a mají větší potenciálové okno. Jejich nevýhodami jsou vyšší viskozita, která způsobuje nižší iontovou vodivost, a nedostatečná tvorba vrstvy SEI. Možností je tedy přidat příměs karbonátů do iontové kapaliny, což pomáhá potlačit tyto nevýhody [27].

### 2.7.1 Rozpouštědla

Rozpouštědla jsou podle definice látky, které rozpouští jiné chemické látky, aniž by s nimi reagovaly a je možné je z nich poté znovu odstranit bez změny složení rozpouštědla. Nejčastěji používané rozpouštědlo je voda, ale v poslední době se začínají využívat i organická aprotická (bezvodá) rozpouštědla, hlavně pro elektrolyty kvůli iontové vodivosti [28].

Pro akumulátory je voda jako rozpouštědlo nevhodná kvůli reaktivitě lithia, a proto je nutné použít aprotická rozpouštědla. Volba správného rozpouštědla závisí na jeho fyzikálních a chemických vlastnostech. Z fyzikálních vlastností je důležitá smáčivost, relativní permitivita ( $\epsilon_r$ ) nebo dipólový moment molekul. Pro rozpouštědla použitá v elektrolytech je potřebná relativní permitivita alespoň  $\epsilon_r = 30$ , aby došlo ke kompletní disociaci na ionty, čehož jsou schopná pouze organická aprotická rozpouštědla [28].

Rozpouštědla použitelná pro elektrolyty lithium iontových akumulátorů musí mít následující vlastnosti:

- Vysoká hodnota  $\epsilon_r$
- Dobrá rozpustnost pro ionty
- Nízká viskozita, kvůli zajištění vysoké pohyblivosti iontů
- Dostatečný rozsah teplot pro zajištění kapalného skupenství elektrolytu
- Chemická stabilita
- Dostupnost, nízká cena a snadné čištění
- Nízká toxicita

## 2.7.2 Soli pro elektrolyty

Výběr soli je důležitý pro vlastnosti lithium iontového akumulátoru. Ideální sůl by měla splňovat několik vlastností:

- Plně se rozpouští v rozpouštědle v dostatečné koncentraci
- Ionty se pohybují v celém objemu
- Vzniklé anionty jsou odolné vůči rozkladu
- Anionty jsou netoxické a jsou termodynamicky stabilní
- Podporuje vznik iontově vodivé stabilní vrstvy na elektrodách
- Je levný a jednoduchý na výrobu i ve velkých objemech
- Je stabilní ve vodě

V komerčně prodávaných lithium iontových akumulátorech se používají různé soli, nejčastěji jde o Lewisovy kyseliny jako je  $PF_5$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$  nebo  $AsF_5$ . Z těchto kyselin se získávají anionty, které jsou stabilní při různých potenciálech a dobře se rozpouští i v málo polárních médiích jako jsou  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $AsF_6^-$  nebo  $AlCl_4^-$ .

Přestože existuje nemalé množství solí, pro lithium iontové akumulátory se téměř nepoužívá jiná sůl než  $LiPF_6$ , kvůli jejímu širokému využití a nejvyšší měrné vodivosti jejího roztoku v organických rozpouštědlech [28].

## 2.8 Separátory

Separátor je membrána umožňující průchod iontů lithia a zároveň oddělující elektrody pro co největší zmenšení vnitřního odporu článku a umožnění co nejkompaktnějších rozměrů akumulátoru, jelikož bez separátoru by mohlo dojít ke zkratu. Požadavky na separátor jsou proto:

- Chemická stabilita
- Možnost průchodu iontů
- Mechanická odolnost
- Nízká cena

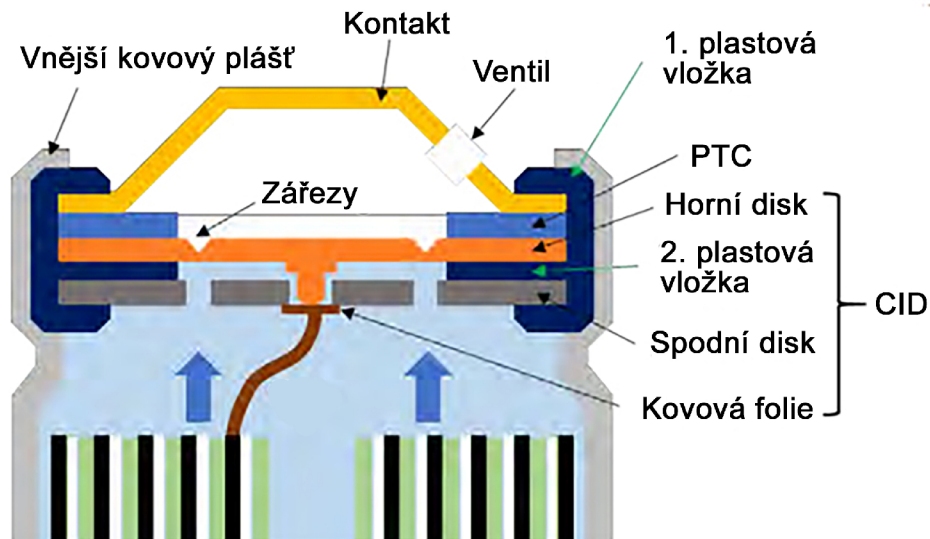
Další využití separátoru je také bezpečnostní. Mezi nejpoužívanější materiály patří např. polyethylen (PE) nebo polypropylen (PP). Při překročení teploty  $135^\circ\text{C}$  se polyetylen začne tavit a dojde k uzavření pórů a tím i k přerušení průchodu iontů [23].

## 2.9 Životnost Li-ion článků

Způsob, kterým jsou lithium-iontové akumulátory používány se výrazně promítne do počtu cyklů, tedy do počtu nabití a vybití, kterého je akumulátor schopen dosáhnout, aniž by výrazně klesla jeho kapacita. Extrémní teploty ovlivňují chemické reakce a vlastnosti elektrod a elektrolytu a limitují použití lithium iontových akumulátorů v různých odvětvích průmyslu.

### Ochranné obvody

K lithium iontovým akumulátorům neoddělitelně patří i ochranné obvody (*BMS - Battery Management System*), které zajišťují, aby se akumulátor nedostal mimo nastavený rozsah napětí. Lithium iontovým akumulátorům totiž škodí příliš vysoké ale i příliš nízké napětí a mohou způsobit trvalé poškození akumulátoru. Rozsah tohoto napětí je obecně mezi 4,2 V a 2,5 V. Při vyšším napětí se snižuje životnost a může dojít k přehřívání, které může vést k úplnému zničení akumulátoru a jeho hoření nebo explozi. Při nižším napětí ochranný obvod odpojí článek, aby nedošlo k poškození. Schéma ochranného obvodu pro lithium iontový akumulátor typu 18650 je na Obr.11. Ochranné obvody mají také často balancér, který vyvažuje nabití článků při jejich sériovém řazení – odpojí nabitý článek, který by jinak přesáhl hodnotu 4,2 V a nabíjí pouze ostatní články [32].



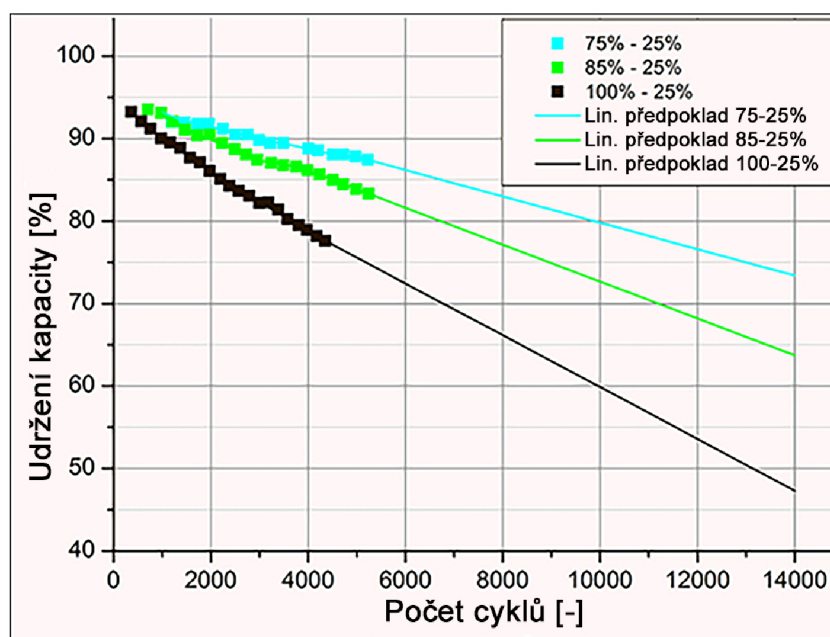
Obr. 11: Schéma ochranného obvodu v akumulátoru 18650 [29]

## Rychlost nabíjení

Životnost akumulátoru je ovlivněna proudem, který se používá pro nabíjení. Poměr mezi nabíjecím proudem a ampérhodinovou kapacitou vyjadřuje tzv. *Charge rate*, běžně označovaný jako *C-rate*. Například u článku s kapacitou 4 Ah znamená 1C nabíjecí proud o hodnotě 4 A. Pro lithium iontové akumulátory platí, že pro zachování kapacity, a tedy pro prodloužení životnosti, je lepší nabíjení při menších proudech [32].

## Úroveň nabití a vybití

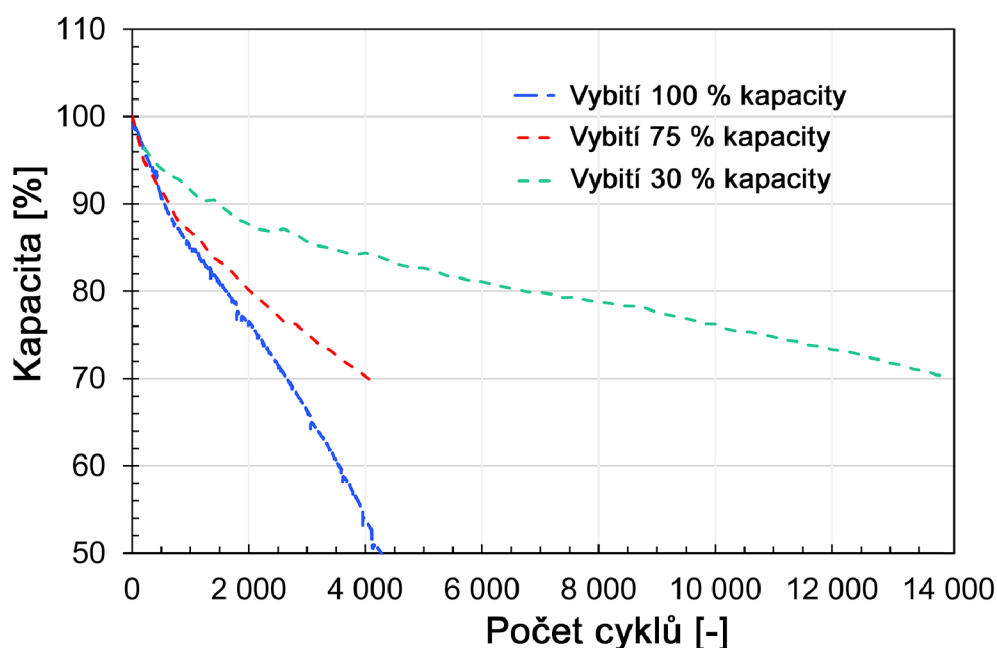
Úroveň nabití, po které je akumulátor znovu vybit také ovlivňuje životnost. Na Obr.12 jsou změřené kapacity v závislosti na počtu cyklů pro tři různé úrovně nabíjení. Z tohoto obrázku je patrné, že pro akumulátor je lepší, když je po vybití na 25 % kapacity nabit pouze na 75 %, než na 100 %. Zároveň se zvyšuje životnost, pokud je akumulátor vybíjen jen částečně, tedy pokud kapacita při vybití nepřesáhne 15 %, což je viditelné z Obr.13 [32].



Obr. 12: Vliv rozsahu nabíjení na udržení kapacity akumulátoru [30]

### 2.9.1 Teplota okolí

Teploty, při kterých dochází k nabíjení a vybíjení akumulátorů, mají velký vliv na jeho životnost a kapacitu (na Obr.14). Tyto pracovní teploty jsou obvykle udávány výrobcem a při jejich dodržení nám výrobce zaručuje určitou životnost. Pro lithium



Obr. 13: Vliv rozsahu vybití na udržení kapacity akumulátoru [30]

iontové akumulátory se maximální přijatelné teploty, při kterých nedochází k většímu ovlivnění kapacity a životnosti, pohybují přibližně v rozmezí  $-20^{\circ}\text{C}$  až  $60^{\circ}\text{C}$ . Komfortní teploty se ale pohybují v mnohem menším rozmezí teplot a to asi od  $15^{\circ}\text{C}$  do  $35^{\circ}\text{C}$ . Měření vlivu teploty na akumulátory může probíhat buď teplotním stárnutím nebo měřením přímo při pozorované teplotě [30].

### Nízké teploty okolí

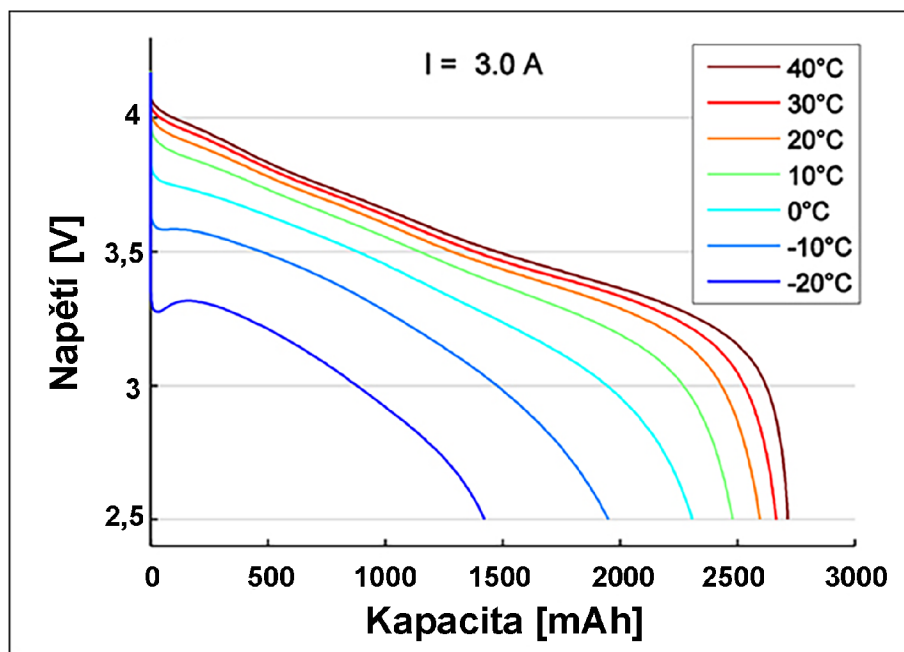
Lithium iontové akumulátory jsou negativně ovlivňovány teplotami nižšími než  $0^{\circ}\text{C}$ . Při měření vlivu nízké teploty na lithium iontový akumulátor Panasonic 18650 s počáteční teplotou  $25^{\circ}\text{C}$  a konečnou teplotou  $-40^{\circ}\text{C}$  poklesla hustota energie o 95%.

Pokles účinnosti při nízkých teplotách má několik důvodů. Nejvýznamnějším důvodem je změna vlastností elektrolytu. Při snížení teploty dochází ke zvýšení viskozity elektrolytu, které vede ke snížení jeho iontové vodivosti. Zároveň tím dojde ke zvýšení vnitřního odporu elektrolytu, kvůli zvýšení impedance přenosu iontů.

Pro rozšíření teplot, ve kterých je možné akumulátory užívat, se do elektrolytů přidávají příměsi. Použití  $0,05\text{M CsPF}_6$  umožňuje zachování 68% kapacity při teplotě  $-40^{\circ}\text{C}$  oproti 25%, které se zachovaly při stejné teplotě s použitím stejného elektrolytu bez příměsi. Měření takového elektrolytu je na Obr.15.

Při nízkých teplotách se zvyšuje odpor při přenosu náboje mezi elektrodami. Dosaďované výzkumy dokazují, že nízké teploty výrazně zvyšují odpor přenosu náboje a





Obr. 14: Vliv teplot v rozsahu  $-20^{\circ}\text{C}$  až  $40^{\circ}\text{C}$  na vybíjecí charakteristiky [15]

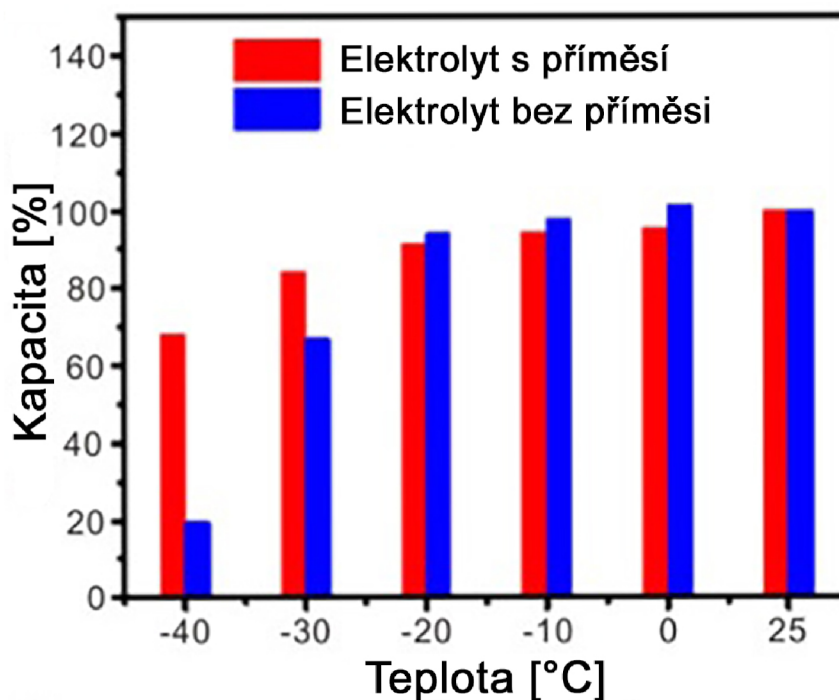
tím dále negativně ovlivňují vlastnosti akumulátoru. Zároveň dochází k prudkému poklesu difuze iontů lithia, což vede ke zhoršení nabíjecí charakteristiky akumulátoru [30].

Dalším důvodem je pokovení elektrod lithiem. Vlivem nízké teploty dochází k polarizaci anody, čímž dojde k posunu jejího potenciálu na úroveň kovového lithia, což vede k ukládání iontů lithia na povrch anody. Pokovení anody vede ke zhoršení schopnosti interkalace, a tím k poklesu kapacity akumulátoru. Zároveň se může ukládání iontů projevit tvorbou dendritů a může dojít k porušení separátoru a zkratu, popřípadě k protržení krytu celého akumulátoru [30].

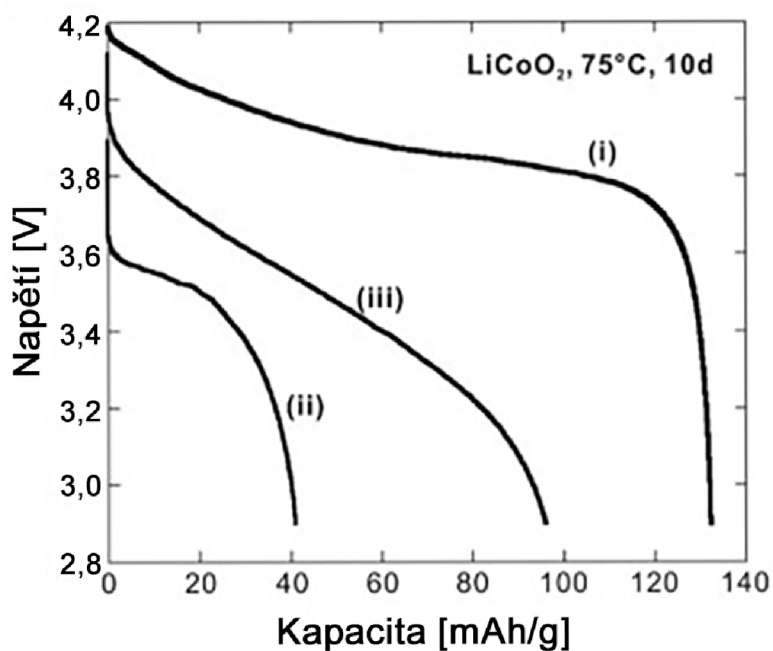
### Vysoké teploty okolí

Vysoké teploty představují komplexnější problém, protože při nabíjení a vybíjení akumulátoru dochází k tvorbě tepla. Vysoké teploty negativně ovlivňují životnost a kapacitu akumulátorů, což je zobrazeno na Obr.16. Stárnutí kladné elektrody z  $\text{LiCoO}_2$  probíhalo při teplotě  $75^{\circ}\text{C}$  a trvalo 10 dní. Křivka *i* zobrazuje kapacitu po 5. cyklu bez teplotního stárnutí, křivka *ii* zobrazuje 1. cyklus po stárnutí a křivka *iii* zobrazuje 5. cyklus po stárnutí. Z grafu je tedy patrné, že napětí se snížilo o  $0,6\text{ V}$  a kapacita poklesla na méně než třetinu [30].

Vysoké teploty urychlují stárnutí vlivem urychlení degradace materiálů. Teploty vyšší než  $70^{\circ}\text{C}$  mají za následek rozklad rozpouštěděl a lithné soli obsažené v elek-



Obr. 15: Závislost nízké teploty na kapacitě pro elektrolyt s a bez příměsí 0,05 M CsPF<sub>6</sub> [30]



Obr. 16: Závislost teplotního stárnutí na kapacitě [30]

trolytech. Dochází k rozpadu na volné radikály, které dále exotermicky reagují s

materiály elektrod, což vede k dalšímu zvyšování teploty a může dojít k narušování vrstvy SEI. Při teplotách nad 130 °C dochází k narušování separátoru a dalšímu zahřívání akumulátoru vlivem vnitřních zkratů. Zvyšování teploty vede k rozkladu aktivních materiálů v anodě. Pokud teplota dosáhne teplot vyšších než 240 °C, dochází k rozkladu aktivního materiálu katody a elektrolytu. Tyto reakce vedou k chemickým reakcím, které mohou zvýšit teplotu uvnitř akumulátoru na 800 °C a společně s uvolněným kyslíkem dochází k jevu, který se označuje jako *Thermal Runaway*. Grafické zobrazení těchto dějů je na Obr.17 [30].

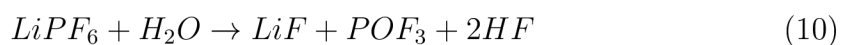
### Thermal Runaway

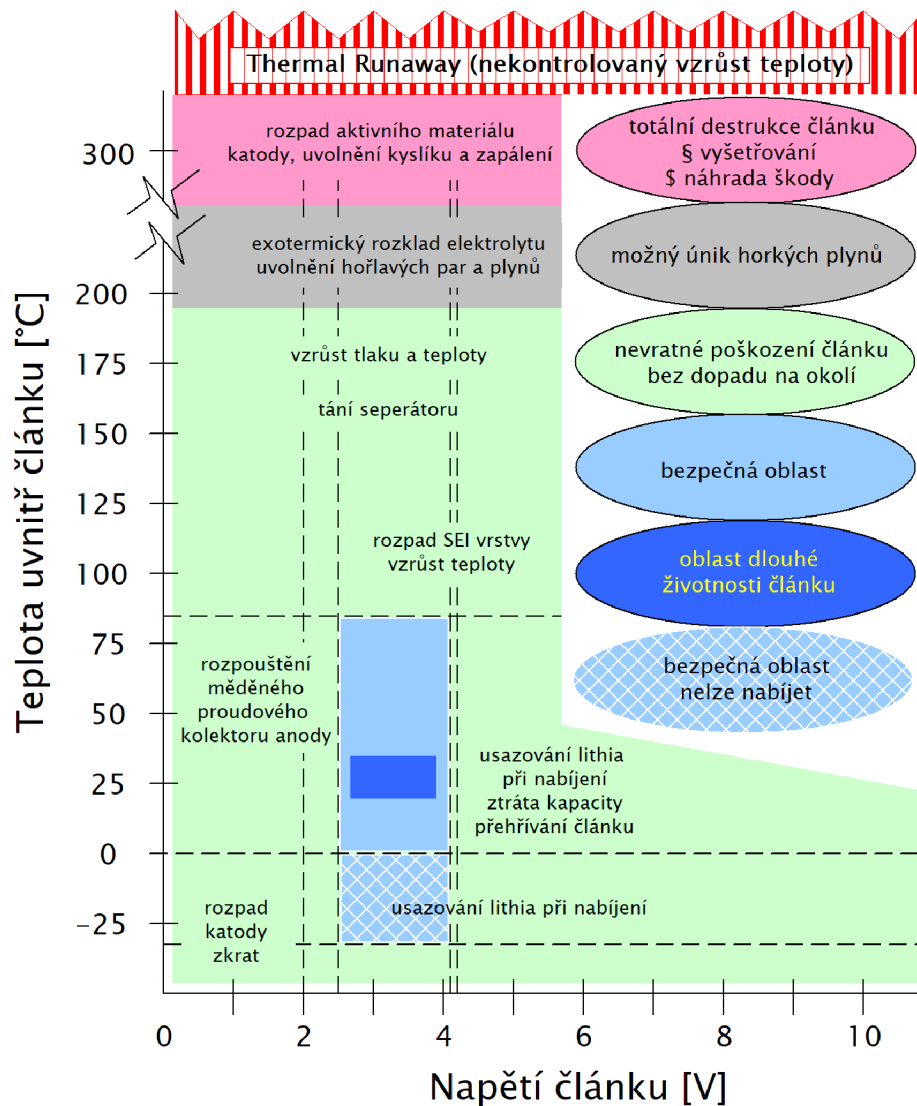
Thermal runaway je jev popisující kladný zpětnovazební systém, při kterém dochází k samovolnému nekontrolovatelnému zahřívání akumulátoru. Thermal runaway představuje významné bezpečnostní riziko při používání lithiium iontových akumulátorů při vysokých teplotách. Při nabíjení a vybíjení akumulátoru dochází k nežádoucí tvorbě tepla, které je zesílené při vysokých okolních teplotách. Při dalším zahřívání může dojít ke spuštění exotermických reakcí, které dále zvyšují tvorbu tepla. Při překročení určité teploty může dojít k porušení obalu akumulátoru a při reakci s kyslíkem k požáru nebo i výbuchu. Teplota, při které dochází k tomuto jevu byla pozorována okolo teploty 200 °C, naměřené na obalu akumulátoru. Vnitřní teplota akumulátoru pak může dosáhnout i více než 1000 °C [30].

### Teplota elektrolytu

Jak už bylo zmíněno výše, k rozkladu elektrolytu dochází při teplotě vyšší než 70 °C. Při této teplotě se začnou narušovat vazby ethylenkarbonátu a dojde ke vzniku protických nečistot a snižování vrstvy SEI. Tyto změny vedou k nevratnému snížení kapacity akumulátoru. Tyto děje jsou zobrazeny na Obr.18. Nečistoty v elektrolytu poté začínají tvořit společně s vlhkostí plyny, jako je HF, PF<sub>5</sub> nebo POF<sub>3</sub> [31].

Tyto plyny vznikají pomocí několika chemických reakcí, které postupně probíhají v elektrolytu při zvýšené teplotě:



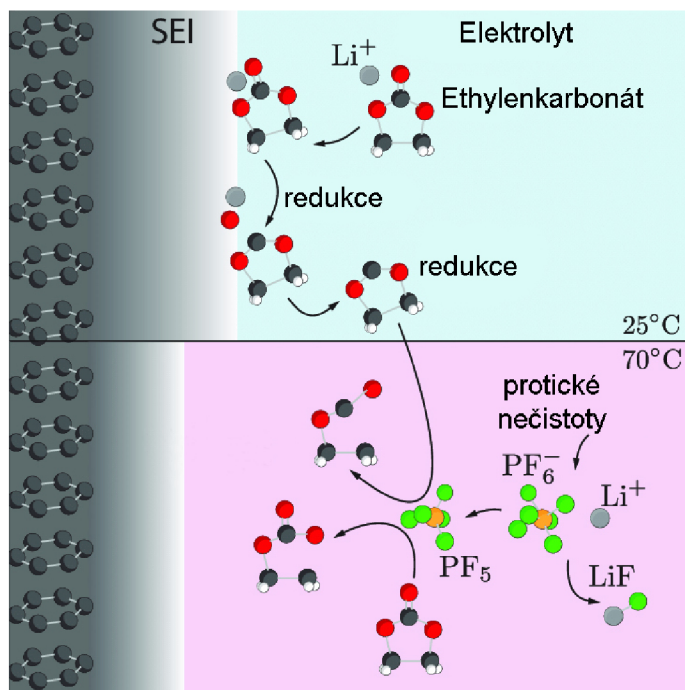


Obr. 17: Vlivy zvýšených a snížených teplot na Li-ion akumulátor [32]

Hlavní příčinou hořlavosti lithium iontových akumulátorů je vznícení těchto plynů, které tvoří při spojení se vzdušným kyslíkem hořlavé směsi [31].

### Růst vrstvy SEI

SEI (*Solid Electrolyte Interface*) je vrstva elektrolytu v pevném skupenství vznikající na rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem. Je velmi důležitá pro funkci lithium iontových akumulátorů, protože přes tuto vrstvu můžou procházet ionty lithia, ale pro elektrony je nepropustná. Pro tvorbu vrstvy se spotřebuje určitá část iontů lithia a tím se sníží celková kapacita. S časem a používáním akumulátoru tato vrstva dále roste, a tím se i postupně snižuje kapacita akumulátoru. Lehce zvýšené teploty zrychlují tvorbu vrstvy SEI a napomáhají ke snižování kapacity a to i v případě, že se



Obr. 18: Rozklad elektrolytu vlivem vysoké teploty [31]

akumulátor nepoužívá. Vrstva SEI také zhoršuje průchod iontů lithia, čímž zvyšuje celkovou impedanci uvnitř akumulátoru, a může vést k dalšímu zvyšování teploty při používání akumulátoru. Další zvyšování teploty ale naopak vede k rozpadu vrstvy SEI [33].

### Pokovení elektrody lithiem

Pokovení záporné elektrody vrstvou kovového lithia je dalším z nežádoucích jevů, který vzniká při příliš rychlém nabíjení nebo v případě, že ionty lithia se nemůžou dále interkalovat do záporné elektrody. Pokovení může být zapříčiněno nízkými teplotami, vysokým stavem nabití akumulátoru, vysokým napětím akumulátoru nebo vysokým proudem při nabíjení [33].

## 3 Praktická část

### 3.1 Pracoviště

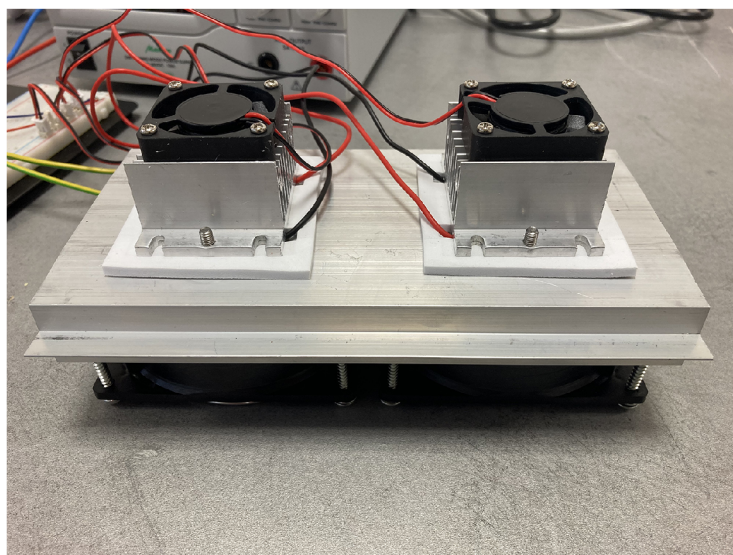
#### 3.1.1 Ohřev a chlazení

K ohřevu a chlazení článku slouží dva peltierovy články spojené tepelně vodivým lepidlem s chladiči a s ventilátory pro zajištění správného proudění vzduchu (na Obr.19 a 20). Článek je vložen do boxu, který je tepelně izolován vrstvou polystyrenu, s výřezy pro vložení sestavy s peltierovými články (na Obr.23).

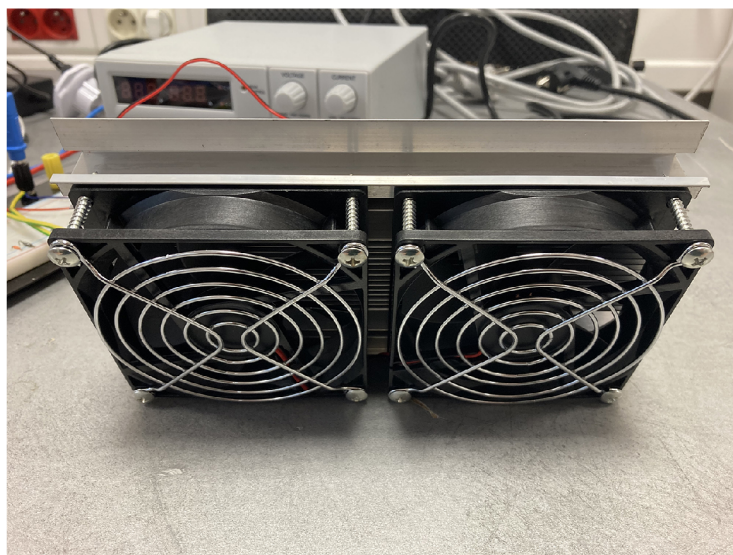
#### Peltierův jev

Peltierovy články pracují na principu Peltierova jevu – elektrony přechází z materiálu s větší výstupní prací  $W_e$  do materiálu s menší výstupní prací a v místě jejich dotyku se kinetická energie elektronů uvolňuje v podobě tepla.

Články jsou tvořeny ze spojovacího můstku a dvou destiček vyrobených z polovodičů, přičemž jedna je vyrobena z polovodiče typu N a jedna z polovodiče typu P. Při přiložení napětí jsou z obou polovodičů odváděny majoritní nosiče náboje a ve spojovacím můstku klesá počet volných nosičů náboje, což má za následek jeho ochlazování, zatímco druhý spojovací můstek se ohřívá. Články se sériově zapojují do tzv. *chladičí termobaterie*, ale stále se běžně používá výraz peltierův článek i pro tento celek.



Obr. 19: Spodní strana chladičího prvku



Obr. 20: Vrchní strana chladícího prvku

### 3.1.2 Izolační komora

Izolační komora je navržena tak, aby docházelo k co nejmenší výměně tepla s okolním prostředím. Vnější vrstva byla vyrobena pomocí 3D tiskárny (na Obr.24) a vnitřní vrstva je z polystyrenu.

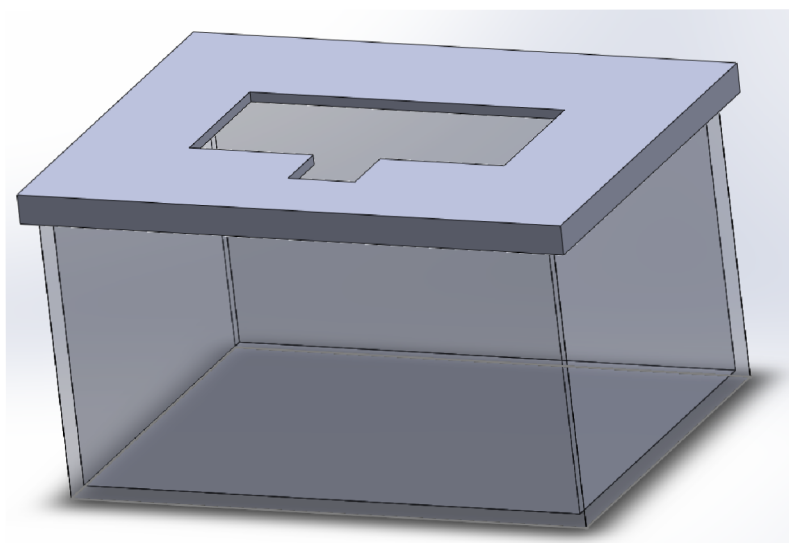
Otvor ve víku chladící komory slouží pro umístění sestavy peltierových článků s chladiči a otvor na boku komory slouží k protažení vodičů, ke kterým je připojen měřicí přístroj.

Uvnitř komory je držák na akumulátory cylindrického typu velikosti 18650, který umožňuje rychlou výměnu akumulátorů při měření a zároveň zajišťuje stabilní upevnění kontaktů měřícího přístroje. K tomuto držáku jsou připájeny vodiče pro měření a přilepena teplotní sonda termostatu. Držák je zobrazen na Obr.22.

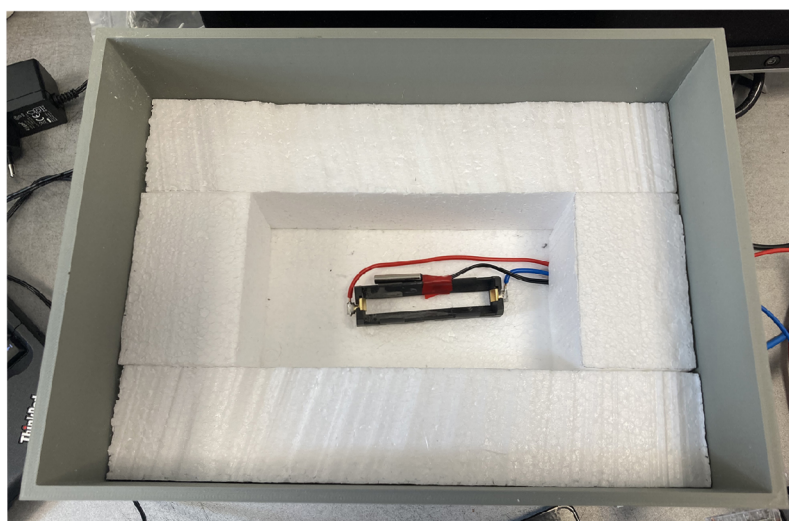
### 3.1.3 Termostat

Pro ovládání teploty uvnitř teplotní komory byl zvolen termostat W1209. Jde o levný a poměrně rozšířený termostat s malými rozměry. Zároveň nabízí dostatečný rozsah (-50 °C až 110 °C) a přesnost měření teploty a jejího zobrazení na sedmsegmentovém displeji. Pro měření teploty slouží senzor NTC 10k. Napájení termostatu zajišťuje síťový adaptér s výstupním napětím 12 V a celkovým výkonem 12 W.

Na termostatu lze nastavit teplotu, při které dochází k sepnutí relé a odpojení peltierových článků, což umožňuje kontrolu teploty. V případě ohřevu měřených akumulátorů byla zvolena maximální teplota 50 °C, aby nedošlo k nevratným poškozením



Obr. 21: Model chladicí komory v programu SolidWorks



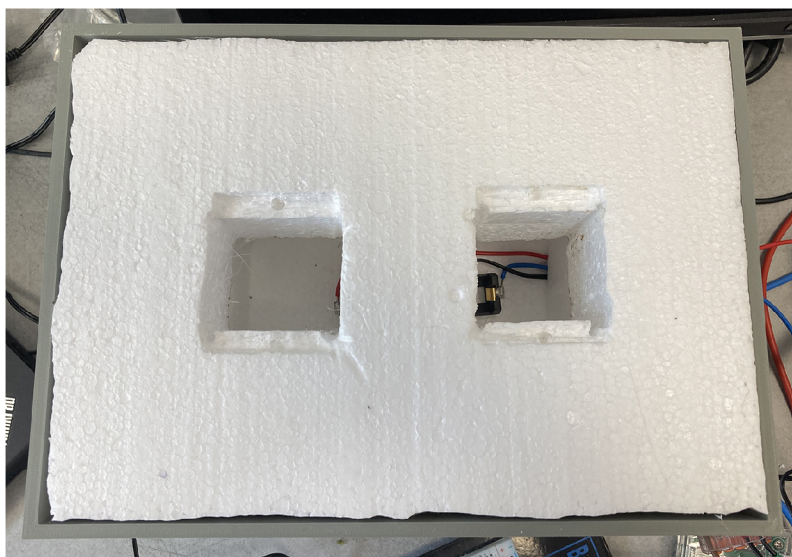
Obr. 22: Otevřená izolační komora

akumulátoru a aby měření nebylo potenciálně nebezpečné.

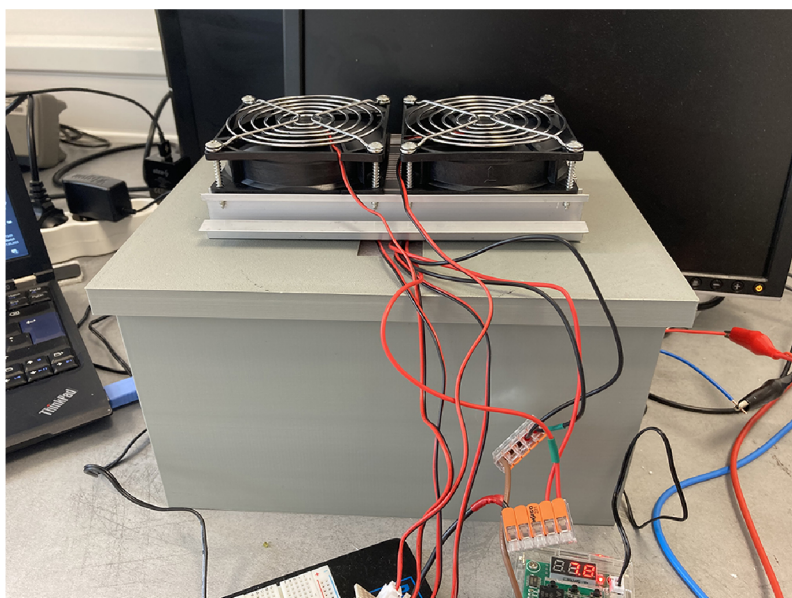
### 3.1.4 Měřicí přístroj

Samotné měření probíhá pomocí cyklovače a zkoušečky baterií EBC-A05+ od firmy ZKETECH (na Obr.26). Přístroj je možné ovládat přímo z počítače pomocí softwaru *EB Tester* nebo pomocí čtyř tlačítek na přední straně přístroje. Software zároveň umožňuje upravovat a graficky zobrazovat naměřená data a ukládat je ve formátu *.csv*.





Obr. 23: Otevřená izolační komora s izolací víka



Obr. 24: Vnější pohled na izolační komoru

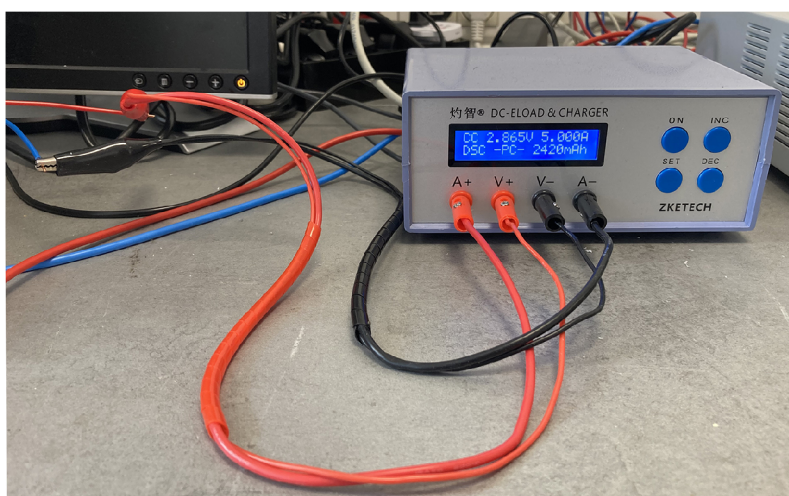
### 3.1.5 Nabíjení

Nabíjení Li-ion akumulátorů je složitější, než u akumulátorů využívající jiné materiály. Správné nabíjení Li-ion akumulátoru probíhá ve dvou krocích, podle tzv. *CCCV* nabíjení. *CCCV* je anglická zkratka pro *Constant Current Constant Voltage*, tedy nabíjení konstantním proudem následované nabíjením konstantním napětím. Průběh je zobrazen na Obr.27.

V první fázi dochází k nabíjení konstantním proudem do doby, dokud napětí ne-



Obr. 25: Termostat W1209 [36]



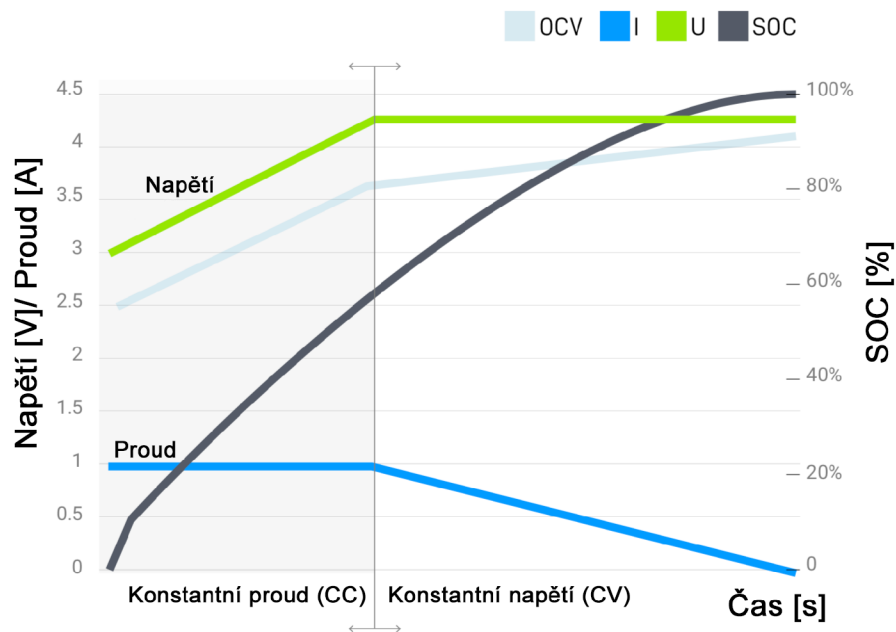
Obr. 26: Cyklovač EBC-A05+ od firmy ZKETECH

vzroste na požadovanou hodnotu. V druhé fázi je konstantní napětí a proud postupně klesá, aby byla udržena požadovaná hodnota napětí, dokud není akumulátor plně nabitý.

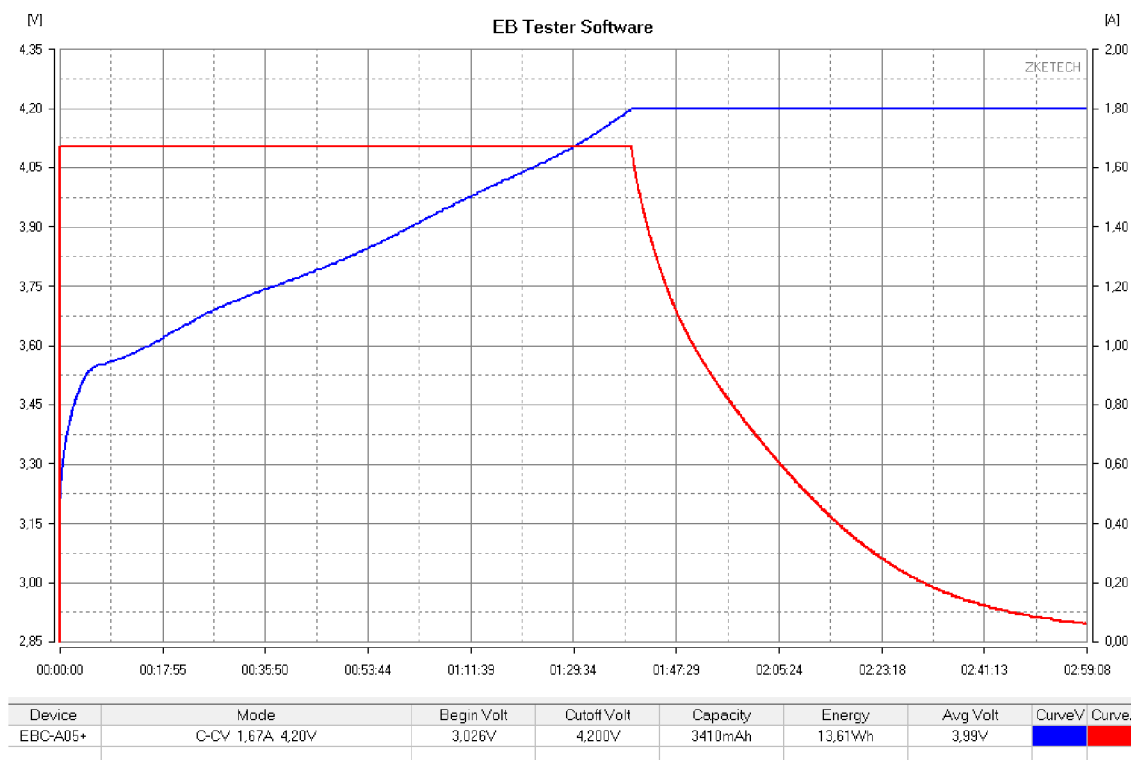
Měřicí přístroj EBC-A05+ umí kromě měření vybíjecích charakteristik měřit i charakteristiky nabíjecí. Na Obr.28 je nabíjecí charakteristika plně vybitého akumulátoru, zobrazená přímo v prostředí programu EB Tester, kde červená křivka zobrazuje průběh proudu a modrá křivka průběh napětí.

### 3.1.6 Proudové charakteristiky

Proudová charakteristika nebo také *rate capability* je vlastnost lithium iontových akumulátorů popisující, jak dobře ukládají nebo naopak dodávají energii při různých rychlostech vybíjení (C-rate). Tato vlastnost je důležitá zejména při výběru



Obr. 27: Průběh CCCV nabíjení [34]



Obr. 28: Nabíjecí charakteristika v prostředí programu EB Tester

z několika možných akumulátorů a pro různé aplikace, jelikož určuje životnost a

výkonnost akumulátoru při daném použití. V dnešní době je úzce spojena s požadavkem na rychlé nabíjení u přenosných zařízení [35].

Měření proudových charakteristik probíhalo při pokojové teplotě pro různé hodnoty proudu. Plně nabitý akumulátor byl vybíjen danou hodnotou proudu a bylo měřeno napětí na článku, kapacita a energie.

## 3.2 Výsledky

### 3.2.1 Použité akumulátory

SONY–Murata US14500VR2 Li-ion s kapacitou 680 mAh

SONY–Murata US18650VTC5 Li-ion s kapacitou 2600 mAh

PANASONIC NCR18650GA Li-ion s kapacitou 3450 mAh

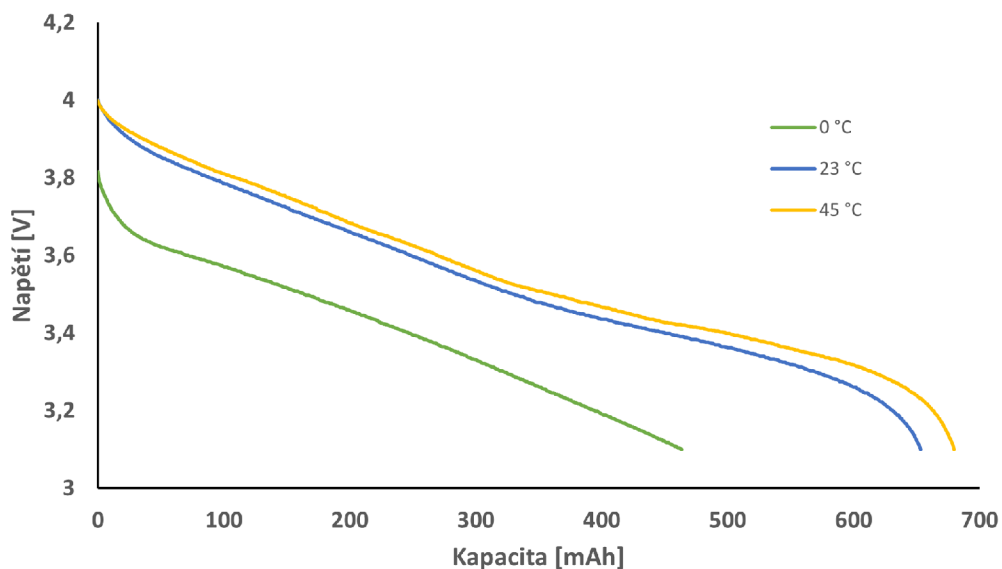
Technická dokumentace k měřeným akumulátorům je uvedena jako příloha práce.

#### Sony US14500VR2

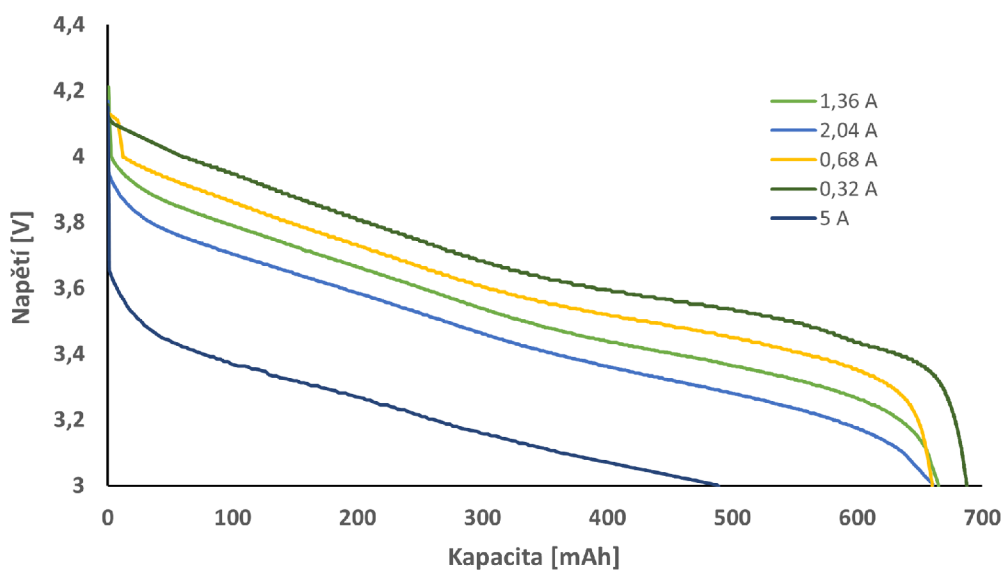
Pro akumulátor US14500VR2 byla provedena měření za snížené, pokojové a zvýšené teploty a pro 5 různých hodnot vybíjecího proudu - 0,5C, 1C, 2C, 3C a 7,4C. Naměřené hodnoty a hodnoty uváděné výrobcem kapacity a energie jsou uvedeny v Tab.4. Naměřené vybíjecí charakteristiky jsou na Obr.29 a Obr.30.

Tab. 4: Naměřené hodnoty pro SONY US14500VR2

typ měření	změna teploty			změna vybíjecího proudu							
hodnoty	naměřené			naměřené						udávané výrobcem	
teplota [°C]	0	23	45	23							
C rate	2C			0,5C	1C	2C	3C	7,4C	0,2C	0,5C	1C
kapacita [mAh]	519	665	691	3385	3340	3321	2600	2563	715	700	685
energie [mWh]	1752	2349	2452	12130	11500	10880	9360	9230	2650	2570	2480



Obr. 29: Vybíjecí charakteristiky pro sníženou, pokojovou a zvýšenou teplotu okolí pro SONY US14500VR2



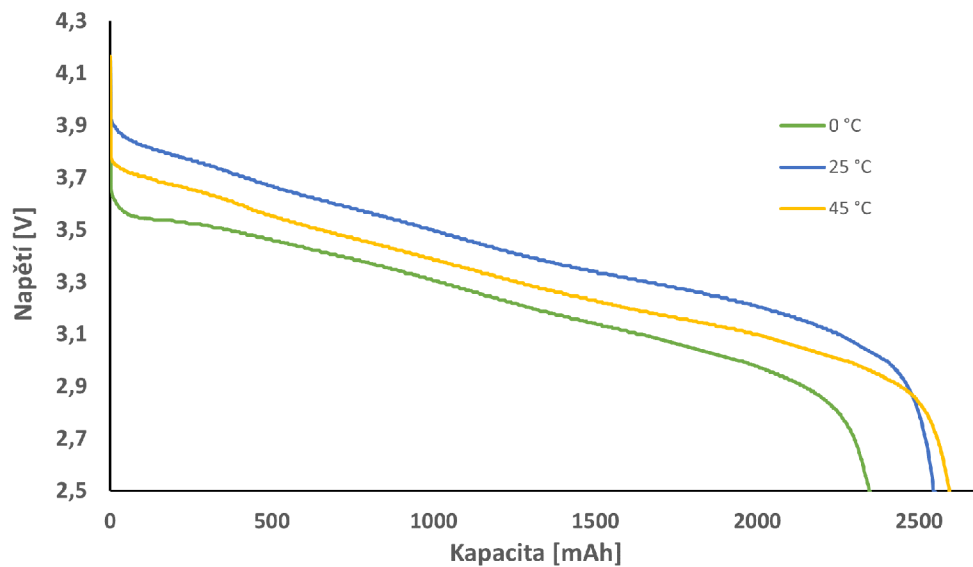
Obr. 30: Vybíjecí charakteristiky při různých vybíjecích proudech pro SONY US14500VR2

### Sony US18650VTC5

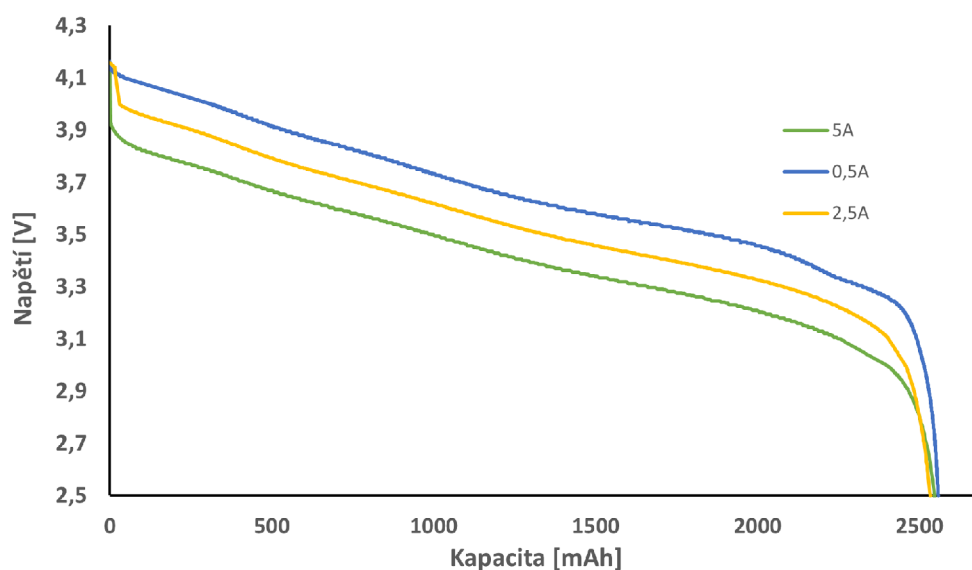
Pro akumulátor US18650VTC5 byla provedena měření za snížené, pokojové a zvýšené teploty a pro 3 různé hodnoty vybíjecího proudu - 0,4C, 1C a 2C. Naměřené a výrobcem udávané hodnoty kapacity a energie jsou uvedeny v Tab.5. Naměřené vybíjecí charakteristiky jsou na Obr.31 a Obr.32.

Tab. 5: Naměřené hodnoty pro SONY US18650VTC5 [38]

typ měření	změna teploty			změna vybíjecího proudu					
hodnoty	naměřené			naměřené			udávané výrobcem		
teplota [°C]	0	23	45	23					
C rate	2C			0,4C	1C	2C	0,2C	1C	10C
kapacita [mAh]	2345	2546	2593	3385	3340	3321	2600	2563	2577
energie [mWh]	7583	8686	8549	12130	11500	10880	9360	9230	8800



Obr. 31: Vybíjecí charakteristiky pro sníženou, pokojovou a zvýšenou teplotu okolí pro SONY US18650VTC5



Obr. 32: Vybíjecí charakteristiky při různých vybíjecích proudech pro SONY US18650VTC5

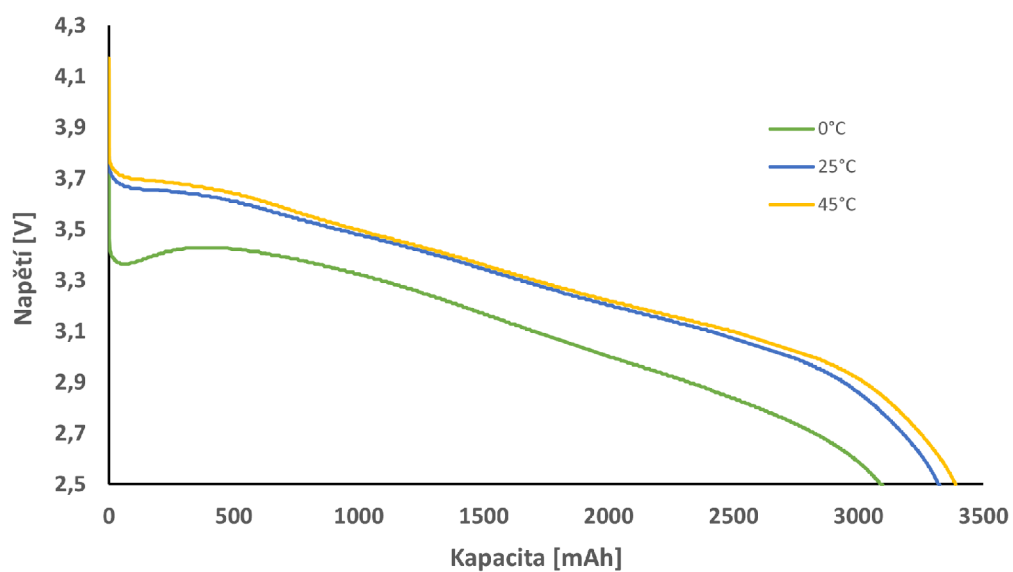
### Panasonic NCR18650GA

Pro akumulátor NCR18650GA byla provedena měření za snížené, pokojové a zvýšené teploty a pro 3 různé hodnoty vybíjecího proudu - 0,3C, 0,7C, a 1,5C. Naměřené hodnoty kapacity a energie jsou uvedeny v Tab.6. Naměřené vybíjecí charakteristiky jsou na Obr.33 a Obr.34.

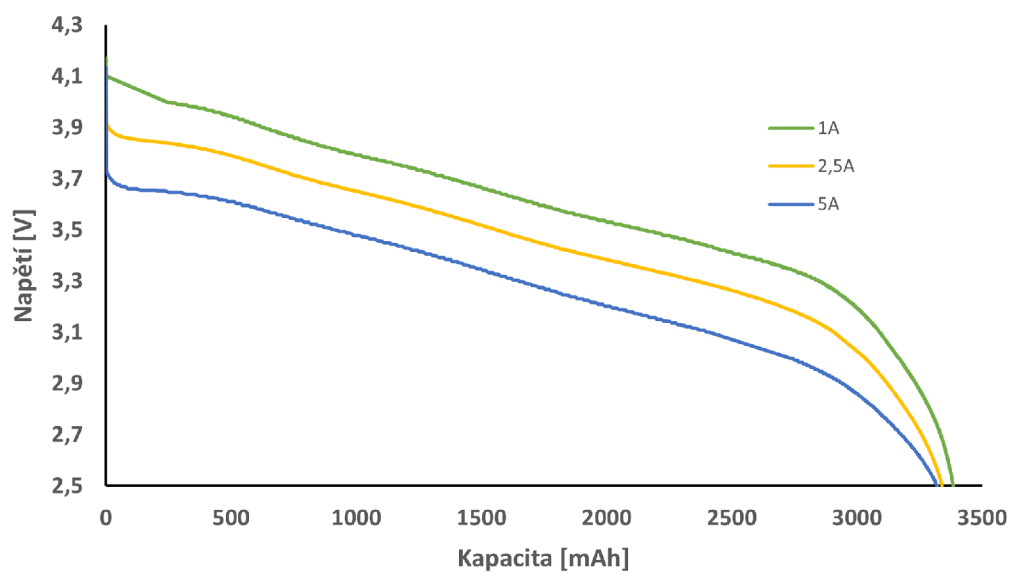
Tab. 6: Naměřené hodnoty pro PANASONIC NCR18650GA

typ měření	změna teploty			změna vybíjecího proudu		
teplota [°C]	0	23	45	23		
C rate	1,5C			0,3C	0,7C	1,5C
kapacita [mAh]	3089	3321	3388	3385	3340	3321
energie [mWh]	9618	10880	11140	12130	11500	10880

Výrobce akumulátoru neuvádí v technické dokumentaci číselné hodnoty pro různé vybíjecí proudy, pouze vybíjecí křivky. Jmenovitá kapacita akumulátoru měřená při pokojové teplotě (25 °C) je 3450 mAh.



Obr. 33: Vybíjecí charakteristiky pro sníženou, pokojovou a zvýšenou teplotu okolí pro PANASONIC NCR18650GA



Obr. 34: Vybíjecí charakteristiky při různých vybíjecích proudech pro PANASONIC NCR18650GA



### 3.2.2 Zhodnocení výsledků

Z křivek vytvořených z naměřených hodnot porovnaných s křivkami a hodnotami z technické dokumentace je patrné, že výrobci udávané údaje jsou platné pro ideální případy. U všech akumulátorů je výrobcem udávaná kapacita větší, než byla skutečně naměřena. Tyto rozdíly se však vždy pohybují v rozmezí 1 až 2 %, což se dá zahrnout do tolerance. Naměřené hodnoty jsou také zatížené chybou měření.

Měření za snížené teploty (0 °C) potvrzuje, že dochází k poklesu kapacity a energie akumulátoru vlivem zvýšení viskozity elektrolytu a zhoršení přenosu iontů, které mají za důsledek zvýšení vnitřního odporu baterie.

Měření za zvýšené teploty (45 °C) nemá výrazný vliv na kapacitu a energii a naopak dochází k lehkému zvýšení. Toto zvýšení kapacity a energie je ale na úkor životnosti akumulátoru, jelikož dochází k degradaci materiálů. Degradace a její důsledky by se projevíly až při cyklování akumulátoru.

Zároveň výsledky potvrzují, že pracoviště a jeho součásti fungují správně, jelikož naměřené hodnoty i vybíjecí charakteristiky, jak při změnách teplot, tak při změnách vybíjecího proudu odpovídají grafům uváděných výrobcem.

## Závěr

Cílem této práce bylo prozkoumat lithium-iontové články a vliv na jejich životnost a kapacitu v závislosti na teplotě. V rámci teoretické části byla podrobně prozkoumána historie lithium-iontových akumulátorů, jejich základní principy a různé komerčně používané typy. Dále byly popsány materiály využívané pro jejich konstrukci, zejména kladné a záporné elektrody. Nakonec byly popsány vlivy teploty na materiály akumulátorů a na jejich vlastnosti, zejména na kapacitu.

V praktické části bylo sestaveno pracoviště pro měření lithium-iontových akumulátorů za snížených a zvýšených teplot. Pracoviště se skládá z izolační komory s termostatem, chladicího a ohřívacího prvku, využívajícího peltierových článků a měřícího přístroje připojeného k počítači. Peltierovy články ohřívají nebo chladí vzduch uvnitř komory a pomocí větráků vzduch uvnitř komory cirkuluje. Tím je zajištěna stabilní a konstantní teplota okolí pro měření akumulátorů.

Důležitou částí této práce byl vliv teploty na kapacitu a energii lithium-iontových akumulátorů. Pomocí kontrolních měření bylo potvrzeno, že teplota má významný vliv na kapacitu a energii. Při snížených teplotách dochází ke snížení kapacity vlivem zvýšení viskozity elektrolytu a tím i zvýšení vnitřního odporu. Při zvýšených teplotách naopak nedochází ke snižování kapacity, ale dlouhodobě dochází k degradaci materiálů, především elektrolytu. V druhém typu kontrolních měření byl prokázán vliv velikosti vybíjecího proudu na kapacitu a energii a průběh vybíjecí charakteristiky. K pracovišti byl sepsán návod a pracoviště bude dále sloužit pro výuku jako laboratorní úloha.

# Literatura

- [1] MARTINS, George F. *Why the Daniell cell works!*. Journal of Chemical Education, 1990, 67.6: 482. Dostupné z:  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed067p482>
- [2] CENEK, M., JINDRA, J., JON, M., KAZELLE, J., KOZUMPLÍK, J., VRBA, J. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC PUBLIC, 2003. 248 stran. ISBN 80-86534-03-0
- [3] *Zinkové primární články*. Battex [online].[cit. 2022-11-21]. Dostupné z:  
<http://www.battex.info/primarni-clanky-a-baterie/zinkove-primarni-clanky>
- [4] *BU-106: Advantages of Primary Batteries*. Battery University [online].[cit. 2022-11-21]. Dostupné z:  
<https://batteryuniversity.com/article/bu-106-advantages-of-primary-batteries>
- [5] *Lead Acid Batteries*. Electropedia [online].[cit. 2022-11-21]. Dostupné z:  
<https://www.mpoweruk.com/leadacid.htm>
- [6] *BU-203: Nickel-based Batteries*. Battery University [online].[cit. 2022-11-21]. Dostupné z:  
<https://batteryuniversity.com/article/bu-203-nickel-based-batteries>
- [7] *SONY*. Battex [online]. [cit. 2022-04-04]. Dostupné z:  
<http://www.battex.info/vyrobci-a-znacky/SONY>
- [8] *BU-107: Comparison Table of Secondary Batteries*. Battery University [online].[cit. 2022-11-21]. Dostupné z:  
<https://batteryuniversity.com/article/bu-107-comparison-table-of-secondary-batteries>
- [9] CLAUS, Daniel. *Materials and Processing for Lithium-ion Batteries*. The Minerals, Metals and Materials Society [online]. [cit. 2022-04-04]. Dostupné z:  
<http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html>
- [10] *The first test-tube cell (1983), replica*[foto] .Profile of Akira Yoshino, Dr.Eng., and Overview of His Invention of the Lithium-ion Battery [online]. [cit. 2020-04-04]. Dostupné z:  
<https://www.journal.csj.jp/na101/home/literatum/publisher/csj/jo>

- urnals/content/bcsj/2022/bcsj.2022.95.1/bcsj.20210338/20220201/images/large/20210338figcweb.jpeg
- [11] XIE, Jing; LU, Yi-Chun. *A retrospective on lithium-ion batteries*. Nature communications, 2020, 11.1: 1-4 [online]. [cit. 2022-04-05]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-16259-9>
- [12] *Difference between intercalated lithium and metallic lithium (Li-ion batteries)*. Chemistry Stack Exchange [online]. [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: <https://chemistry.stackexchange.com/questions/66671/difference-between-intercalated-lithium-and-metallic-lithium-li-ion-batteries>
- [13] *BU-103: Global Battery Markets*. Battery University [online].[cit. 2022-11-21]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-103-global-battery-markets>
- [14] *BU-204: How do Lithium Batteries Work?*. Battery University [online].[cit. 2022-11-21]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-204-how-do-lithium-batteries-work>
- [15] *BU-502: Discharging at High and Low Temperatures*. Battery University [online].[cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-502-discharging-at-high-and-low-temperatures>
- [16] CHALLA Vidyu. *How To Select The Right Battery For Your Application? Part 3: Common Secondary Battery Chemistries* [online]. [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: <https://www.dfrsolutions.com/blog/how-to-select-the-right-battery-for-your-application-part-3-common-secondary-battery-chemistries>
- [17] IDELAH Imad. *Li-ion Cell Types*. [online]. [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://news.inventuspower.com/blog/li-ion-cell-types>
- [18] ICLODEAN, Calin, et al. *Comparison of different battery types for electric vehicles*. In: IOP conference series: materials science and engineering. IOP Publishing, 2017. p. 012058 [online]. [cit. 2022-04-05]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/252/1/012058/meta>

- [19] WHITTINGHAM, M.S. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Binghamton: State University of New York, Department of Chemistry and Materials Science, Chem. Rev. 2004, 104, str. 4271-430.
- [20] WHITTINGHAM, M.S. *Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts*. Progress in Solid State Chemistry [online]. [cit. 2022-04-06]. Dostupné z:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079678678900031>
- [21] WU, Y.P, E. RAHM a R. HOLZE. *Carbon anode materials for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources [online]. [cit. 2022-04-06]. Dostupné z:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302005967>
- [22] *Graphite Demand from Lithium Ion Batteries to More than Treble in 4 Years*. Benchmark minerals [online]. [cit. 2022-04-06]. Dostupné z:  
<http://benchmarkminerals.com/Blog/graphite-demand-from-lithium-ion-batteries-tomore-than-treble-in-4-years/>
- [23] ARORA Pankaj a Zhengming (John) ZHANG. *Battery Separators*. [online]. [cit.2022-04-06]. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020738u>
- [24] COWIE, Ivan. *All About Batteries, Part 12: Lithium Titanate (LTO)*.EETimes [online]. [cit. 2022-11-22]. Dostupné z:  
<https://www.eetimes.com/all-about-batteries-part-12-lithium-titanate-lto/>
- [25] KOPELIOVICH Dmitri. *Graphite structure*. Substech: Substances & Technologies. [online]. [cit. 2022-04-07]. Dostupné z:  
<https://m.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite>
- [26] LI Qi et al. *Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond*[online]. [cit. 2022-04-06]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025716300218#!>
- [27] PAVLOVEC, Lukáš, Jan ŽITKA a Zbyněk PIENKA. *CHEMICKÝ POHLED NA LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE*. Chemické listy: Chem. Listy 112, 508-516(2018) [online]. Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6: Chemické listy, 2018 [cit. 2022-11-22]. Dostupné z:  
<http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemickelisty/article/download/3150/3134/>

- [28] MARCUS, Y. *The properties of solvents*. 1st ed. New York: Wiley, xiv, 1998. 239 p. ISBN 04-719-8369-1
- [29] *BU-304: Why are Protection Circuits Needed?*. [online]. [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-304-why-are-protection-circuits-needed>
- [30] MA Shuai et al. *Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review*. ScienceDirect [online]. [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007118307536>
- [31] SAQIB Najmus et al. *On the Decomposition of Carbonate-Based Lithium-Ion Battery Electrolytes Studied Using Operando Infrared Spectroscopy*. ResearchGate [online]. [cit. 2022-12-15]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/329995611\\_On\\_the\\_Decomposition\\_of\\_Carbonate-Based\\_Lithium-Ion\\_Battery\\_Electrolytes\\_Studied\\_Using\\_Operando\\_Infrared\\_Spectroscopy](https://www.researchgate.net/publication/329995611_On_the_Decomposition_of_Carbonate-Based_Lithium-Ion_Battery_Electrolytes_Studied_Using_Operando_Infrared_Spectroscopy)
- [32] HRZINA Pavel. *Cykly a životnost baterie*. [online]. [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/21096-cykly-a-zivotnost-baterie>
- [33] EDGE Jacqueline S. et al. *Lithium ion battery degradation: what you need to know*. Royal Society of Chemistry [online]. [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/cp/d1cp00359c>
- [34] SOURMEY Isabelle. *Charging your lithium-ion batteries: 5 expert tips for a longer lifespan*. Saftbatteries [online]. [cit. 2022-12-13]. Dostupné z: <https://www.saftbatteries.com/energizing-iot/charging-your-lithium-ion-batteries-5-expert-tips-longer-lifespan>
- [35] EFTEKHARI, Ali. *Lithium-Ion Batteries with High Rate Capabilities*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering [online]. 2017, 5(4), 2799-2816 [cit. 2023-05-05]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.7b00046
- [36] *Termostat W1209*. [online]. [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: <https://www.gme.cz/v/1507919/modul-digitalni-termostat-50-az-110c>
- [37] Sony Energy Devices Corporation. [online technická dokumentace]. *US14500VR2*. 2011. [cit. 2023-05-05]. Dostupné z: [https://img.gme.cz/files/eshop\\_data/eshop\\_data/12/540-602/dsh.540-602.1.pdf](https://img.gme.cz/files/eshop_data/eshop_data/12/540-602/dsh.540-602.1.pdf)

- [38] Sony Energy Devices Corporation. [online technická dokumentace]. *US18650VTC5*. 2011. [cit. 2023-05-05]. Dostupné z: [https://img.gme.cz/files/eshop\\_data/eshop\\_data/10/540-546/dsh.540-546.1.pdf](https://img.gme.cz/files/eshop_data/eshop_data/10/540-546/dsh.540-546.1.pdf)
- [39] SANYO Electric Co., Ltd. [online technická dokumentace]. *NCR18650GA*. [cit. 2023-05-05]. Dostupné z: [https://img.gme.cz/files/eshop\\_data/eshop\\_data/10/540-579/dsh.540-579.1.pdf](https://img.gme.cz/files/eshop_data/eshop_data/10/540-579/dsh.540-579.1.pdf)

## Seznam symbolů a zkratk

<b>Q</b>	kapacita
<b>I</b>	elektrický proud
<b>U</b>	elektrické napětí
<b>SEI</b>	Solid Electrolyte Interphase
<b>CCCV</b>	Konstantní proud konstantní napětí – Constant Current Constant Voltage



# Seznam příloh

<b>A</b>	<b>Návod k laboratorní úloze</b>	<b>58</b>
<b>B</b>	<b>Technická dokumentace</b>	<b>59</b>
B.1	SONY US14500VR2 . . . . .	59
B.2	SONY US18650VTC5 . . . . .	64
B.3	PANASONIC NCR18650GA . . . . .	69

# A Návod k laboratorní úloze

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ  
Ústav elektrotechnologie

LABORATORNÍ CVIČENÍ Z PŘEDMĚTU  
Vybrané partie z obnovitelných zdrojů a ukládání energie

Název úlohy: Měření závislosti vybíjecích charakteristik  
Li-ion akumulátorů na teplotě

Měřeno dne:	Atmosférický tlak:	Teplota okolí:	Relativní vlhkost:
Odevzdáno dne:	Jméno a příjmení, ID:	Ročník, stud. skupina:	Kontrola:
Spolupracovali:			

Do laboratorní zprávy (protokolu) dále uveďte: zadání úlohy včetně údajů o měřených vzorcích, stručný teoretický úvod zahrnující definice měřených veličin, princip měřicí metody a použité vztahy doplněné legendou a jednotkami, schéma zapojení, použité měřicí přístroje, tabulka naměřených a vypočtených hodnot a kompletní příklad výpočtu pro vybraný řádek tabulky, grafické zpracování a zhodnocení měření.

### Cíl úlohy

Cílem úlohy je seznámit studenty se základními parametry lithium-iontových akumulátorů a demonstrovat závislost těchto parametrů na teplotě.

### Kontrolní otázky

1. Vysvětlete, co označuje parametr „C“ a jeho vztah k akumulátoru. Uvažujte akumulátor o kapacitě  $Q = 2500$  mAh, jakým proudem v [A] akumulátor budeme nabíjet/vybíjet, pokud uvádíme 0,2C, 1 C a 2C?
2. Která komponenta lithium-iontového akumulátoru je nejcitlivější na zvýšenou a sníženou teplotu a proč?

### Zadání úlohy

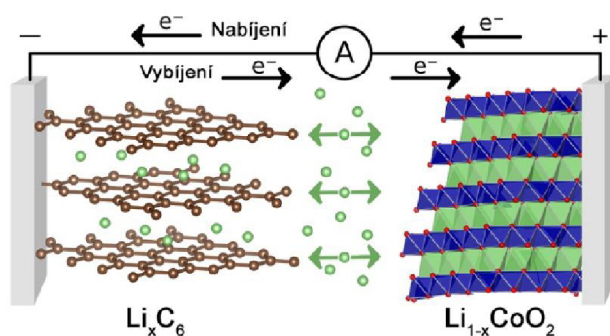
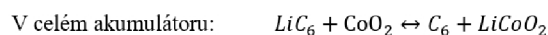
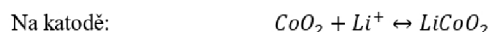
1. Seznamte se s pracovištěm, měřicím přístrojem EBC-A05+ a s problematikou Li-ion akumulátorů a jejich závislosti kapacity na teplotě.
2. Změřte vybíjecí charakteristiky Li-ion akumulátoru při snížené 0 °C, pokojové cca 23 °C a zvýšené teplotě 45 °C.
3. Do grafu vynesete průběh napětí v závislosti na kapacitě,  $U = f(Q)$  resp.  $E = f(Q)$  a porovnejte s charakteristikami v technické dokumentaci.
4. Z naměřených hodnot vypočtete gravimetrickou  $E_G$  [Wh/kg] a volumetrickou  $E_V$  [Wh/L] hustotu energie spolu s celkovou energií uloženou v akumulátoru  $E$  [Wh a J].
5. Porovnejte hodnoty kapacity a energie uváděné v technické dokumentaci s hodnotami, které jste naměřili.

### Teoretický úvod

Lithium-iontové akumulátory jsou v dnešní době nejpoužívanějším typem sekundárních článků. Svoje využití našly jak v malých přenosných zařízeních, jako jsou mobilní telefony nebo notebooky, tak i ve větších aplikacích, jakými jsou například elektrická vozidla nebo záložní akumulátory pro domácnosti s FVE.

Stejně jako jiné druhy akumulátorů (Olovo-síra, NiCD nebo NiMH) mají kladnou a zápornou elektrodu a elektrolyt, ale nefungují na principu klasických redoxních reakcí, ale na principu interkalace iontů lithia. Odtud také pochází název lithium-iontový akumulátor. Interkalace je vratný proces spočívající v zabudovávání iontů lithia do mřížky hostitelského materiálu, aniž by došlo k výrazným změnám v jeho struktuře nebo vlastnostech.

Při vybíjení dochází k přesunu iontů lithia ze záporné elektrody (obvykle z grafitu) a interkalaci do kladné elektrody (nejčastěji z kobaltitanu lithného –  $\text{LiCoO}_2$ ). Chemické reakce při vybíjení lze popsat pomocí následujících rovnic:



Obr. 1 Princip interkalace lithia

### Vliv teploty

Teploty během nabíjení a vybíjení mají velký vliv na kapacitu a životnost akumulátorů. Pro lithium-iontové akumulátory se maximální rozsah teplot, při kterém nedochází k většímu ovlivňování kapacity, pohybuje přibližně v rozmezí  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  až  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , ale ideální rozsah teplot je pouze asi od  $15\text{ }^\circ\text{C}$  do  $35\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Nízká teplota

Největší vliv mají nízké teploty na elektrolyt v akumulátoru. Při snížení teploty dochází ke zvýšení viskozity, což vede ke snížení jeho iontové vodivosti a tím ke zvýšení odporu během přenosu iontů. Tím dochází ke snížení kapacity a zároveň k poklesu difuze iontů lithia, což zhoršuje nabíjecí charakteristiku akumulátoru.

Nízké teploty také polarizují anodu, čímž dojde k posunu jejího potenciálu a k ukládání iontů lithia na povrch anody. Pokovení vede ke zhoršení schopnosti interkalace a tím i k poklesu kapacity. V krajních případech může pokovení vést k tvorbě krystalů lithia, které mohou porušit separátor akumulátoru a může dojít ke zkratu.

### Vysoká teplota

Vysoké teploty se objevují častěji vlivem Joulova tepla při nabíjení i vybíjení. Cyklování akumulátoru za zvýšených teplot vede ke snižování životnosti i kapacity vlivem degradace materiálů.

Teploty nad 70 °C vedou k rozkladu SEI vrstvy (Solid Electrolyte Interphase) a aprotických uhlovodíkových elektrolytů tvořených rozpouštědly (EC – ethylen karbonát, DMC – dimethyl karbonát, ...). Při rozkladu těchto rozpouštědel dochází k rozpadu na volné radikály a vzniku hořlavých plynů (HF, PF<sub>5</sub> nebo POF<sub>3</sub>). Vzniklé plyny vedou nejen ke vzniku tlaku uvnitř článku, ale také exotermicky reagují s materiály elektrod, což může vést k dalšímu zvyšování teploty a narušování vrstvy SEI. Vrstva SEI je důležitá, protože chrání povrch elektrody, před reakcemi s elektrolytem a tím prodlužuje jeho životnost.

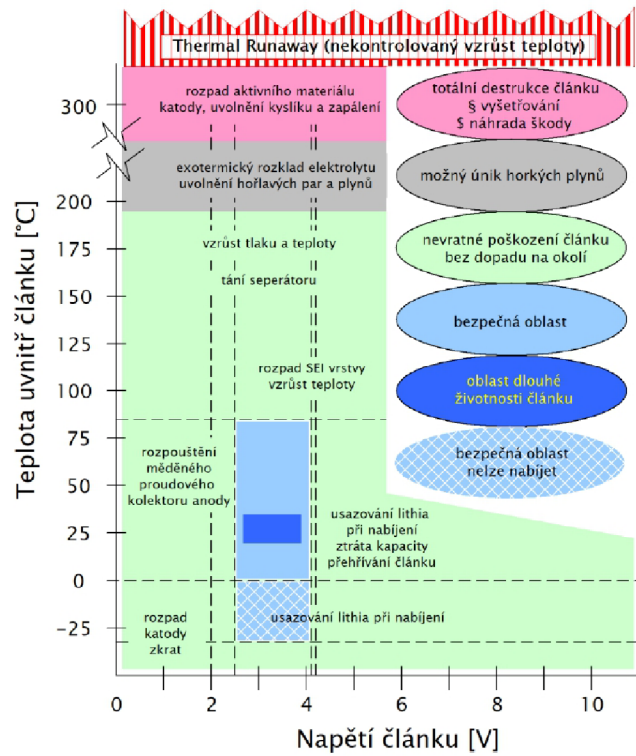
Při teplotách nad 130 °C dochází k narušování separátoru a dalšímu zahřívání vlivem vnitřních zkratů. Pokud vnitřní teplota přesáhne 240 °C, začne docházet k rozkladu aktivního materiálu katody a elektrolytu, což vede k exotermickým reakcím, a tedy prudkému zvyšování teploty až na 800 °C. Při této teplotě dochází společně s uvolněným kyslíkem k jevu, který se označuje jako *Thermal Runaway*.

Thermal runaway je v podstatě kladný zpětnovazební systém, při kterém se teplota nekontrolovatelně zvyšuje. Pokud dojde vlivem teplot k porušení obalu akumulátoru, materiál akumulátoru začne reagovat se vzdušným kyslíkem a dojde k hoření nebo dokonce výbuchu.

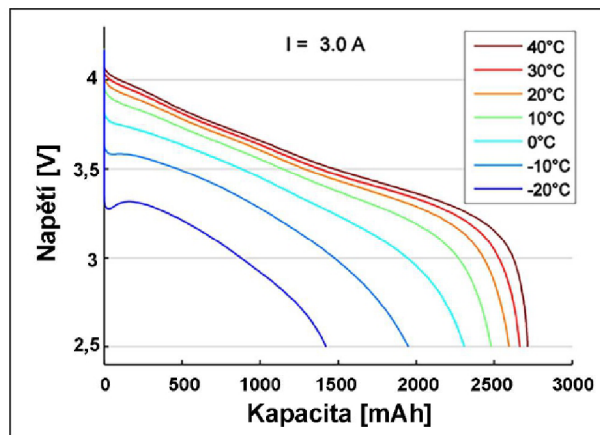
### C-rate

Vybíjecí proudy se často u lithium-iontových akumulátorů neoznačují svou hodnotou v ampérech, ale parametrem, který se označuje jako *Charge rate*. Jde o relativní hodnotou proudu vztaženou ke kapacitě akumulátoru. Pokud se akumulátor o kapacitě 2000 mAh vybíjí proudem 2000 mA, jde o hodnotu 1C a vybíjení plně nabitého akumulátoru by mělo trvat 1 hodinu.

$$C\ rate = \frac{\text{vybíjecí nebo nabíjecí proud}}{\text{kapacita}} \quad [\text{hod.}^{-1}]$$



Obr.2 Vlivy zvýšených a snížených teplot na Li-ion akumulátor

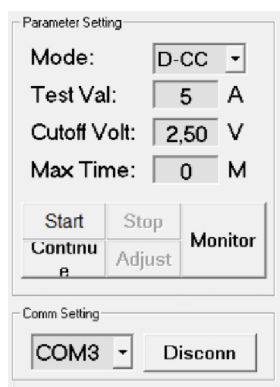


Obr.2 Vliv nízkých a vysokých teplot na kapacitu

## Pracovní postup

1. Do izolační komory vložte Li-ion akumulátor a přiklopte víkem. Zkontrolujte, že červený vodič je připojen ke kladnému vodiči vedoucímu ze zdroje (v opačném případě by došlo k obrácení polarity a peltierovy články by začaly vnitřek komory zahřívat).
2. Do zásuvky zapojte zdroj, který napájí termostat a větráky. Jakmile bude termostat zobrazovat teplotu, tak zapněte i laboratorní zdroj a nastavte na něm hodnotu 12 V. Teplota uvnitř komory by měla postupně začít klesat.
3. Zapojte měřicí přístroj a do držáku na stole vložte akumulátor, který budete měřit při pokojové teplotě. Na počítači zapněte program *EB Tester Software* a do sekce *Parameter Setting* nastavte následující hodnoty:

Vybíjecí proud – 5 A a napětí, při kterém dojde k ukončení měření – 2,5 V (nezapomeňte připojit měřicí přístroj k počítači tlačítkem *Connect*):



4. Měření spustíte tlačítkem Start. Po naměření hodnot si je nezapomeňte uložit.
5. Pro měření akumulátoru při snížené teplotě přepojte krokosvorky měřicího přístroje k vodičům na boku izolační komory. DODRŽUJTE POLARITU. V programu na počítači se zobrazí napětí na akumulátoru uvnitř komory. Spusťte měření se stejným nastavením. Až proběhne měření, odpojte zdroj a naměřená data si opět uložte.
6. Vyměňte akumulátor uvnitř komory. Pro měření při zvýšené teplotě nastavte na zdroji napětí přibližně 3 V a připojte vodiče vedoucí ze zdroje tak, aby došlo k obrácení polarity. Počkejte až teplota uvnitř komory vzroste a spusťte měření. Změnou napětí na zdroji udržujte teplotu v rozsahu 45–50 °C.

### Zpracování naměřených hodnot

Měřicí přístroj EBC-A05+ naměřená data ukládá ve formátu hodnot oddělených čárkami (*comma separated values* – .csv) a proto je pro jejich další zpracování nutné rozdělit.

Excel umí tyto soubory rozdělit funkcí v záložce *Data*. Hodnoty lze rozdělit oddělovačem podle čárky. Jelikož jsou hodnoty uloženy jako desetinné číslo, tak je poté nutné opět sloučit 2. a 3. sloupec, který tvoří hodnotu proudu a 4. a 5. sloupec, který tvoří hodnotu napětí.

První sloupec je hodnota času v sekundách. Pro výpočet kapacity v jednotkách mAh se kapacita vypočítá jako součin proudu v miliampérech a času v hodinách.

Po zkrácení tedy podle následujícího vzorce:

$$Q = I \cdot \frac{t}{3,6} \text{ [mAh]}$$

Další důležité veličiny pro výpočet jsou gravimetrická hustota energie  $E_G$  [Wh/kg] a volumetrická hustota energie  $E_V$  [Wh/l]. Samotná energie se vypočítá jako součin práce a času. Pro výpočet energie baterie z naměřených hodnot je lepší energii vypočítat jako součin jejího napětí a kapacity.

$$P = U \cdot I \text{ [W]}$$

$$E = P \cdot t \text{ [Wh]}$$

$$E_{bat} = U \cdot Q \text{ [Wh]}$$

Gravimetrická hustota baterie vyjadřuje hodnotu energie vztaženou na jednotku hmotnosti, nejčastěji 1 gram nebo kilogram.

$$E_G = \frac{E_{bat}}{m} \text{ [Wh/kg]}$$

Volumetrická hustota baterie se vypočítá obdobně, pouze jde o energii vztaženou na 1 litr.

$$E_V = \frac{E_{bat}}{V} \text{ [Wh/l]}$$



# Lithium Ion Rechargeable Battery Technical Information

Revision 0.2  
26<sup>th</sup> August 2013

**Model Number** US18650VTC5  
**Cell Type** Cylindrical  
**Cell Name** US18650VTC5  
**Sony Code** 49928190

Sony Energy Devices Corporation  
Device Solutions Business Group / Sony Corporation

## 1. General

### 1.1 Name and Code

1.1.1 Model Number : US18650VTC5  
1.1.2 Cell Name : US18650VTC5  
1.1.3 Sony Code : 49928190

### 1.2 Cell Shape and Weight

1.2.1 Cell Shape : Cylindrical  
1.2.2 Size (with plastic tube) : Diameter 18.35mm max  
Length 65.20mm max  
1.2.3 Weight : 44.3g Average

### 1.3 Safety Regulation

Sony will acquire UL1642.

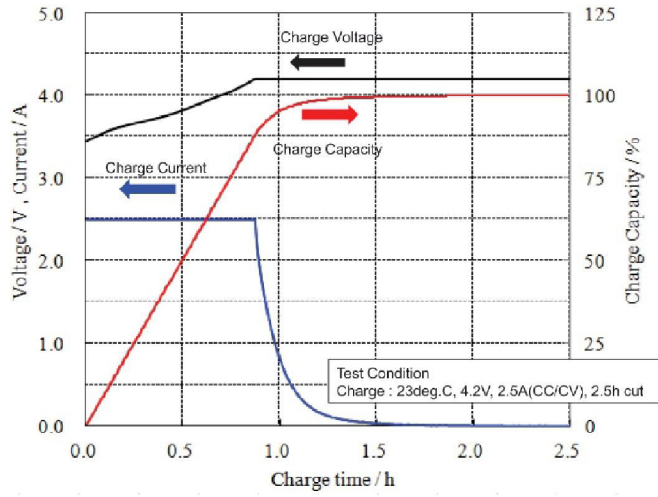
## 2. Performance

Nominal Capacity (0.2C discharge)	2600mAh 9.36Wh	average capacity 3.60V (average discharge voltage) at room temperature, 2.0V cut off
Rated Capacity (0.2C discharge)	2500mAh 9.00Wh	minimum capacity at room temperature, 2.0V cut off
Capacity at 1C	2563mAh 9.23Wh	average capacity at room temperature, 2.5V cut off
Capacity at 10A	2577mAh 8.80Wh	average capacity at room temperature, 2.5V cut off
Nominal Voltage	3.6V	
Internal impedance	13.0m	measured by AC1kHz
Cycle Performance	70% Min. of Initial capacity at 300 cycles	10A discharge at room temperature, 2.5V cut off

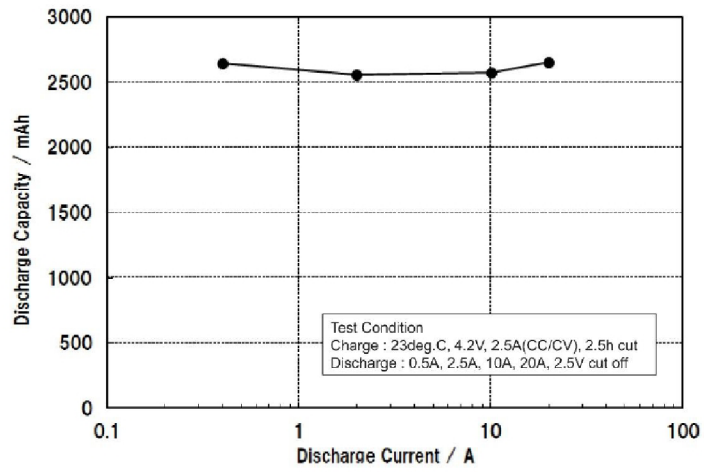
### \* Standard Charge Condition

Charge Method : constant current constant voltage  
Charge Up Voltage : 4.2 0.05V  
Charge Current : 2.5A  
Charge Time : 2.5h  
Ambient Temperature : 23°C

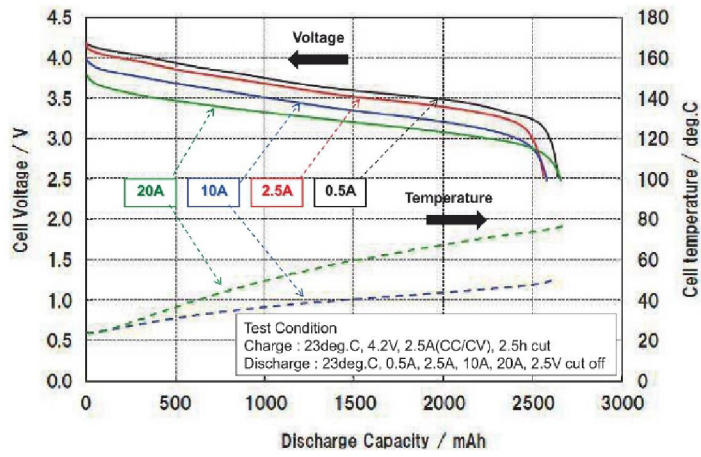
**Charge Characteristics (US18650VTC5)**



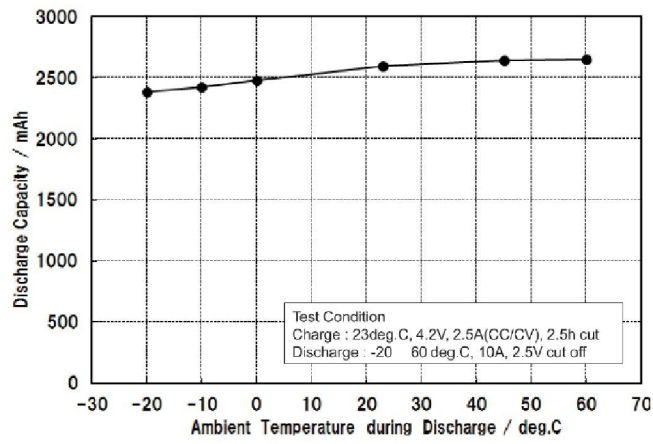
**Discharge Load Characteristics (US18650VTC5)**



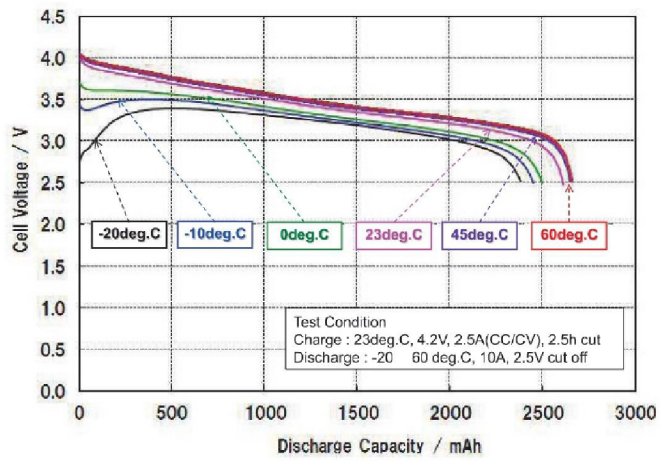
**Discharge Load Characteristics (US18650VTC5)**



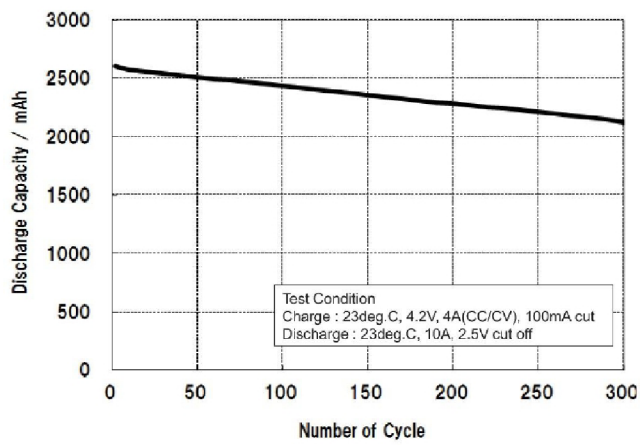
**Temperature Dependence of Discharge Capacity (US18650VTC5)**



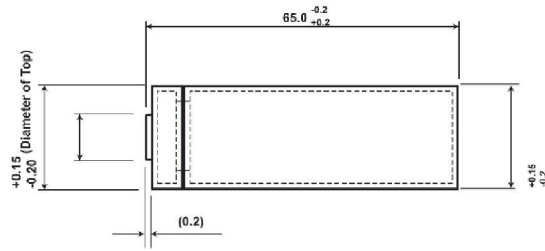
**Temperature Dependence of Discharge Curves (US18650VTC5)**



**Cycle Life Performance (US18650VTC5)  
 10A discharge**



**Dimension with Plastic Tube: US18650VTC5**



# B Technická dokumentace

## B.1 SONY US14500VR2

### Lithium Ion Rechargeable Battery Technical Information

Revision 1.0  
21 January 2011

Cell Name	US14500VR2
Cell Type	Cylindrical
Model Number	US14500VR2
Sony Code	49915470

Sony Energy Devices Corporation  
Device Solutions Business Group / Sony Corporation

#### 1. General

##### **1.1 Name and Code**

1.1.1 Cell Name : US14500VR2  
1.1.2 Model Number : US14500VR2  
1.1.3 Sony Code : 49915470

##### **1.2 Dimensions and Weight**

1.2.1 Cell Shape : Cylindrical  
1.2.2 Size (with plastic tube) : Diameter 14.15mm max.  
Length 49.30mm max.  
1.2.3 Weight : 19.3g (typical)

##### **1.4 Safety Regulation**

Sony will acquire UL1642.

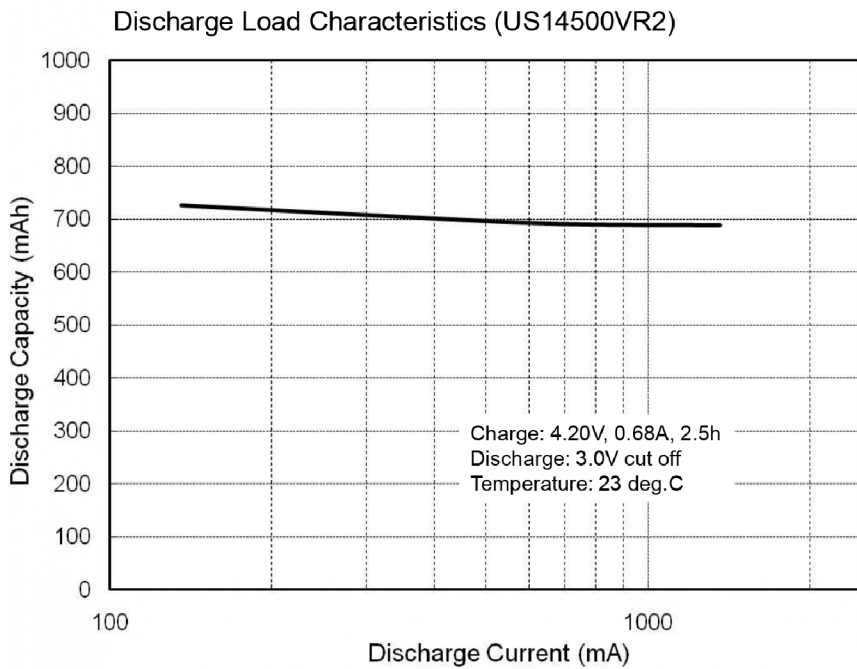
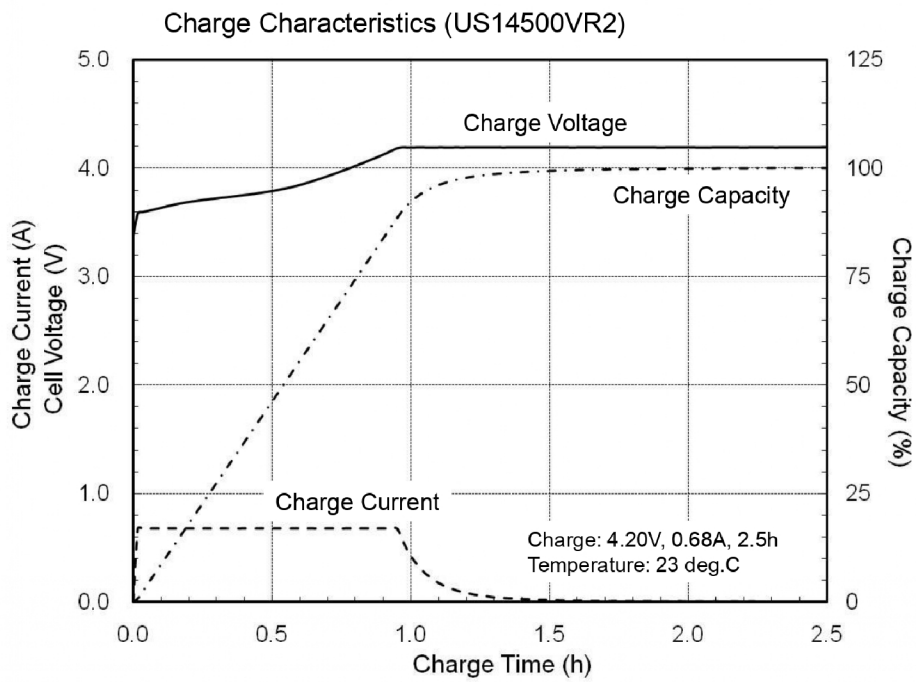
#### 2. Performance

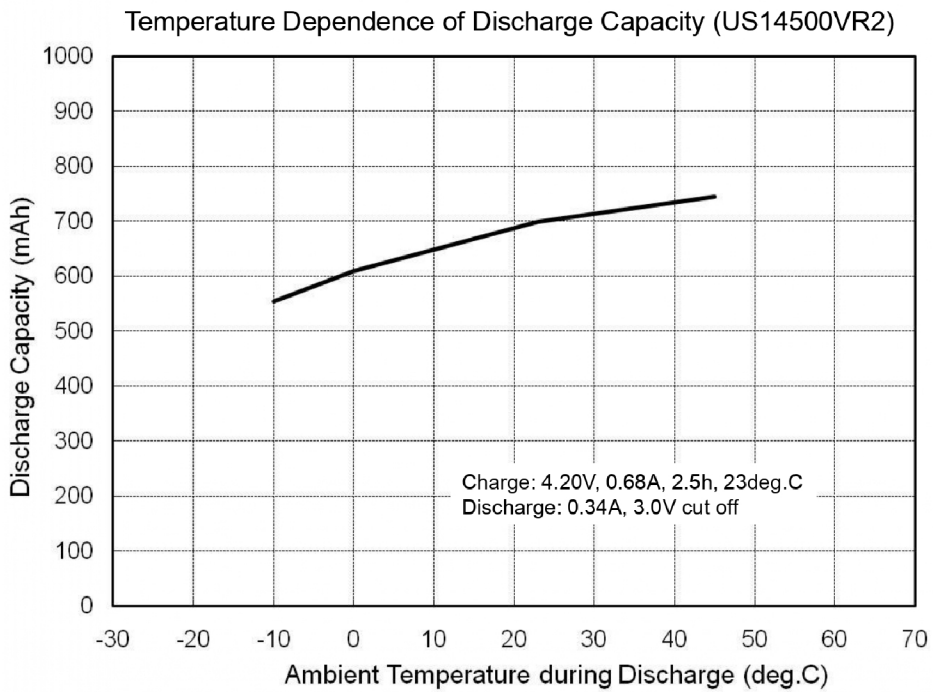
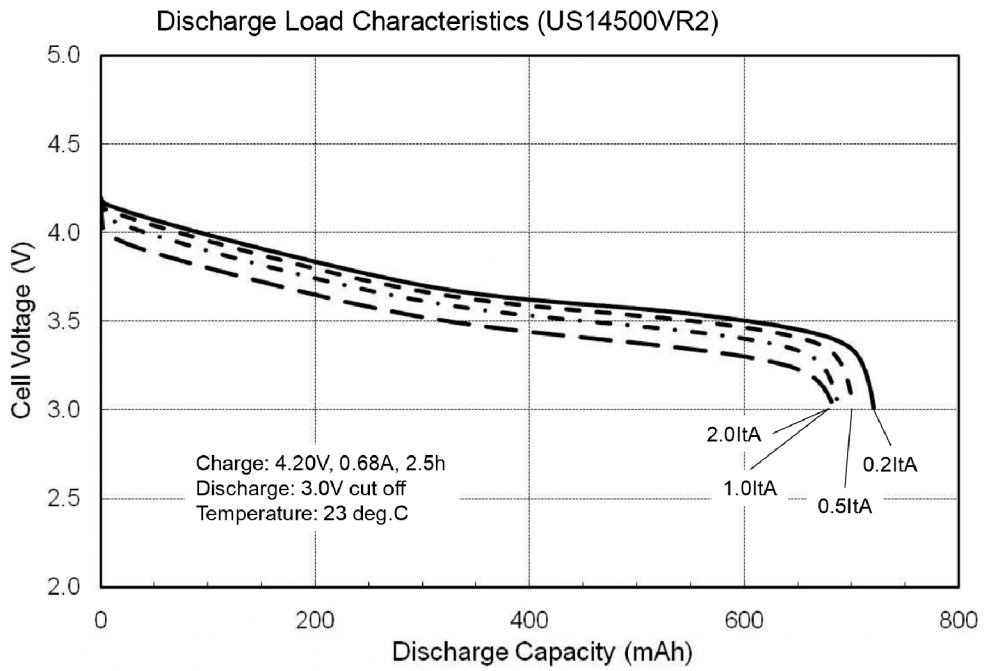
At room temperature, 3.0V cut off

Nominal Capacity (0.2ItA discharge)	715mAh 2.65Wh	average capacity 3.70V (average discharge voltage)
Rated Capacity (0.2ItA discharge)	680mAh 2.48Wh	minimum capacity
Capacity at 0.5ItA	700mAh 2.57Wh	average capacity
Capacity at 1ItA	685mAh 2.48Wh	average capacity
Nominal Voltage	3.6 V	
Internal Impedance	75mΩ	measured by AC1kHz (SOC 100%)
Cycle Performance	75% of Initial capacity at 300 cycles	1.0ItA discharge rate 3.0V cut off

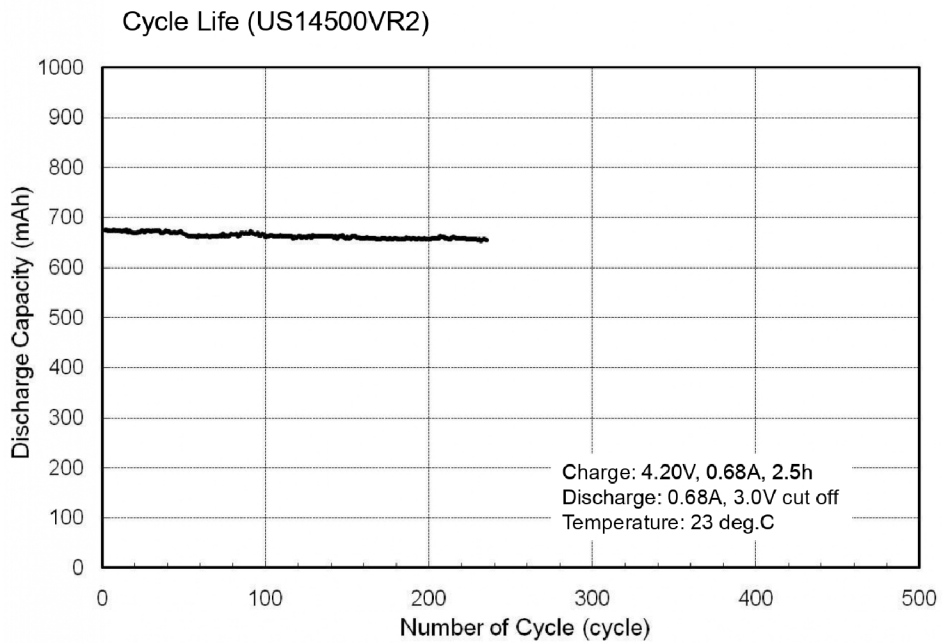
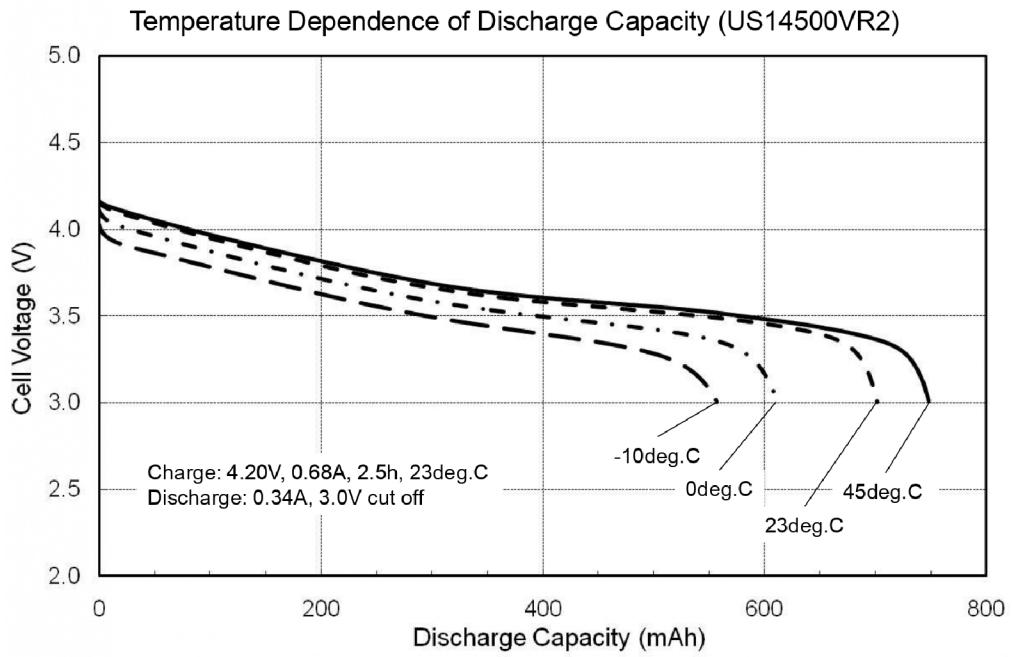
##### \* Standard Charge Condition

Charge Method : constant current constant voltage  
Charge Up Voltage : 4.2V  
Charge Current : 0.68A  
Charge Time : 2.5 hours charge  
Ambiance Temperature : 23 degC

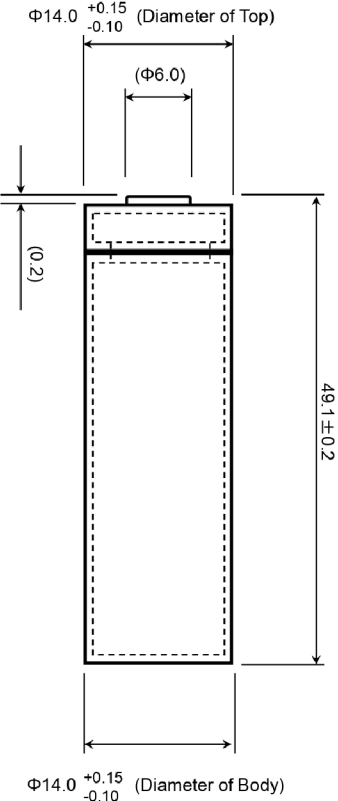








Cell Size (with plastic tube)



## B.2 SONY US18650VTC5

# Lithium Ion Rechargeable Battery Technical Information

Revision 0.2  
26<sup>th</sup> August 2013

**Model Number** US18650VTC5  
**Cell Type** Cylindrical  
**Cell Name** US18650VTC5  
**Sony Code** 49928190

Sony Energy Devices Corporation  
Device Solutions Business Group / Sony Corporation

### 1. General

#### 1.1 Name and Code

1.1.1 Model Number : US18650VTC5  
1.1.2 Cell Name : US18650VTC5  
1.1.3 Sony Code : 49928190

#### 1.2 Cell Shape and Weight

1.2.1 Cell Shape : Cylindrical  
1.2.2 Size (with plastic tube) : Diameter 18.35mm max  
Length 65.20mm max  
1.2.3 Weight : 44.3g Average

#### 1.3 Safety Regulation

Sony will acquire UL1642.

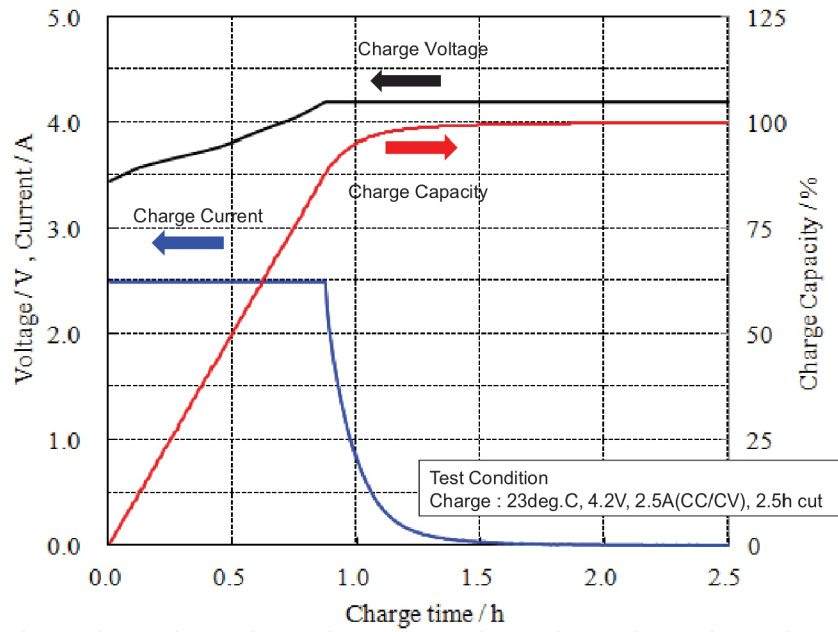
### 2. Performance

Nominal Capacity (0.2C discharge)	2600mAh 9.36Wh	average capacity 3.60V (average discharge voltage) at room temperature, 2.0V cut off
Rated Capacity (0.2C discharge)	2500mAh 9.00Wh	minimum capacity at room temperature, 2.0V cut off
Capacity at 1C	2563mAh 9.23Wh	average capacity at room temperature, 2.5V cut off
Capacity at 10A	2577mAh 8.80Wh	average capacity at room temperature, 2.5V cut off
Nominal Voltage	3.6V	
Internal Impedance	13.0m	measured by AC1kHz
Cycle Performance	70% Min. of Initial capacity at 300 cycles	10A discharge at room temperature, 2.5V cut off

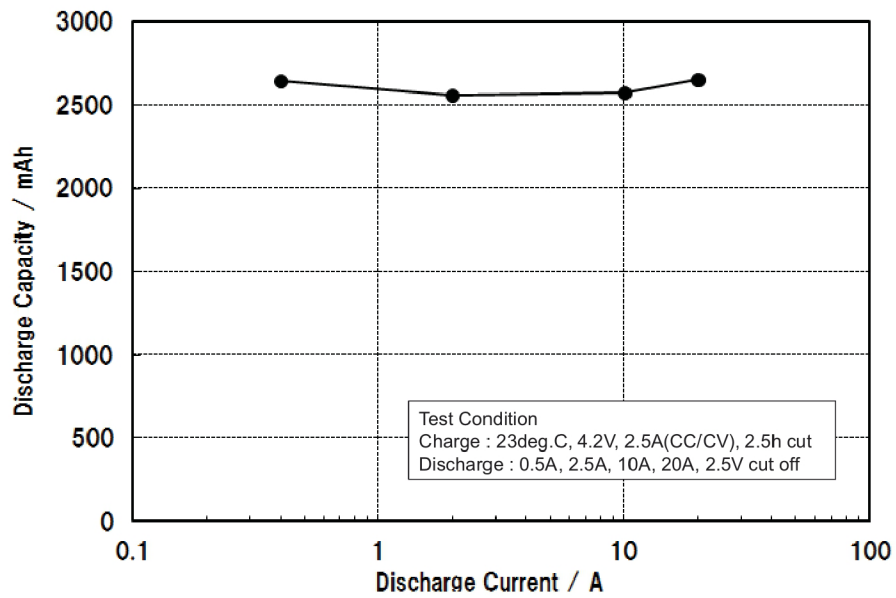
#### \* Standard Charge Condition

Charge Method : constant current constant voltage  
Charge Up Voltage : 4.2 0.05V  
Charge Current : 2.5A  
Charge Time : 2.5h  
Ambient Temperature : 23°C

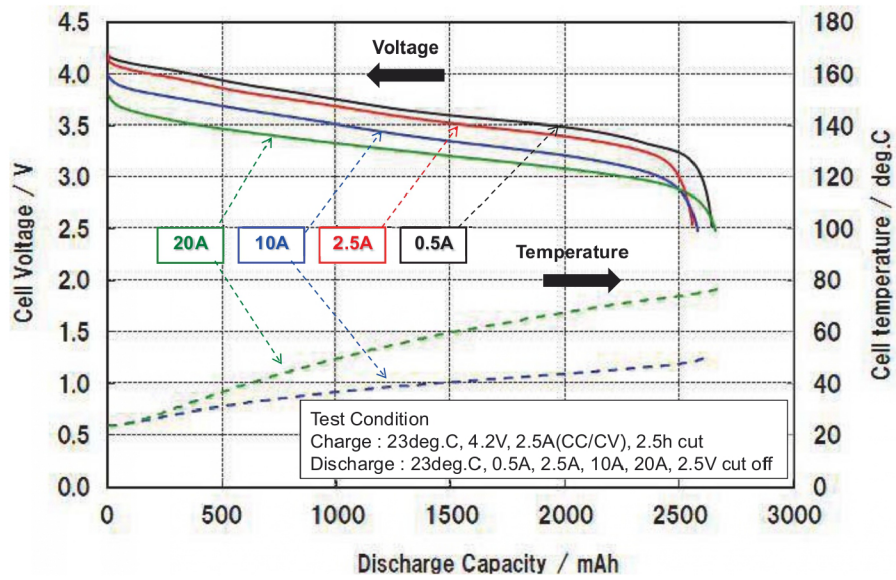
### Charge Characteristics (US18650VTC5)



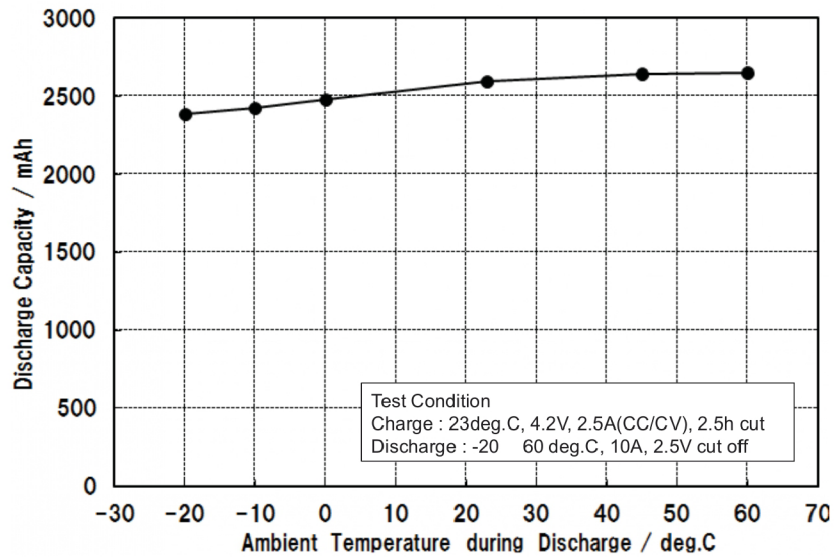
### Discharge Load Characteristics (US18650VTC5)



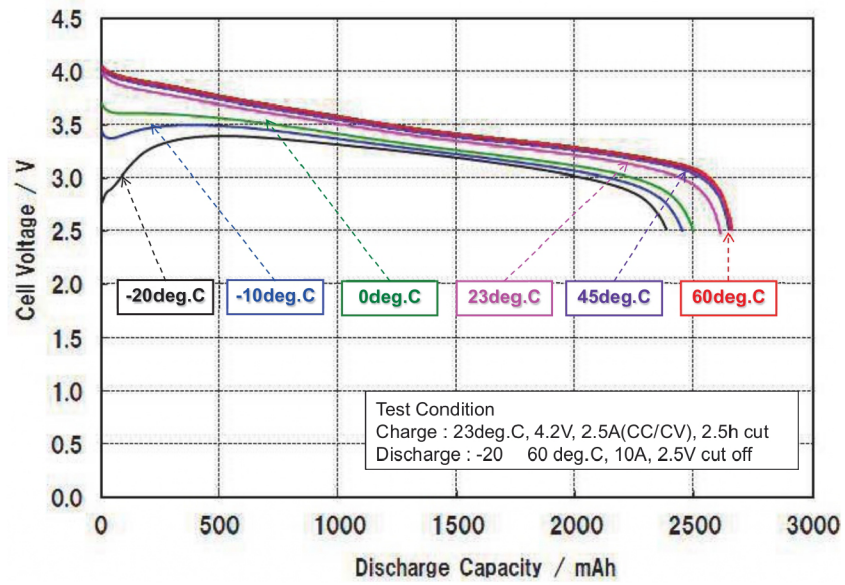
### Discharge Load Characteristics (US18650VTC5)



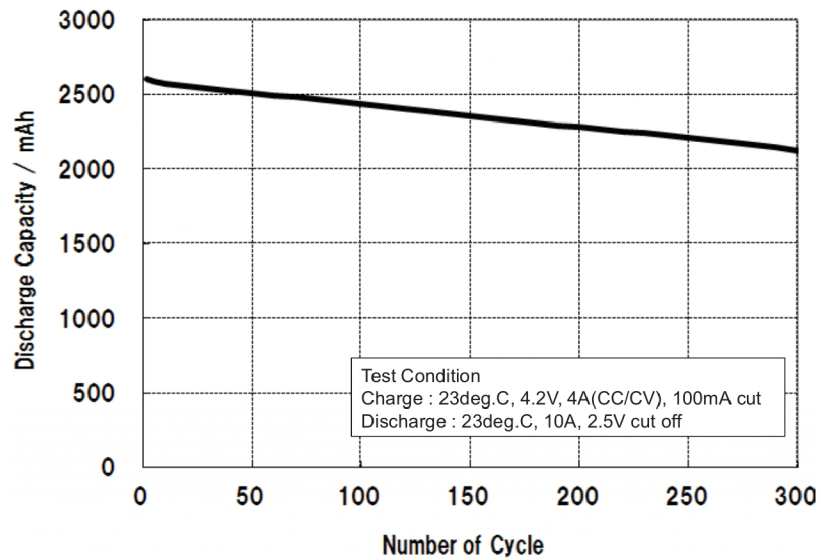
### Temperature Dependence of Discharge Capacity (US18650VTC5)



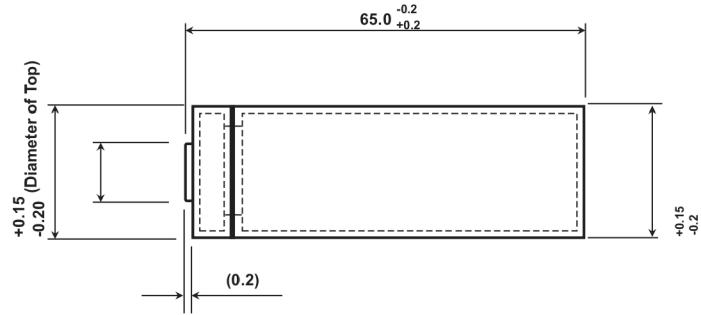
**Temperature Dependence of Discharge Curves (US18650VTC5)**



**Cycle Life Performance (US18650VTC5)  
 10A discharge**



**Dimension with Plastic Tube: US18650VTC5**



## B.3 PANASONIC NCR18650GA



### NCR18650GA data sheet

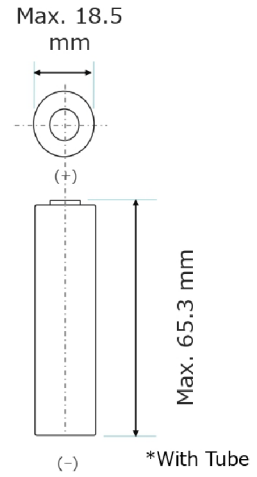
---

Automotive & Industrial Systems Company of Panasonic Group  
Rechargeable Battery Business Division, SANYO Electric Co., Ltd.



		NCR18650GA
Capacity (mAh)	Rated. (Min. at 20°C)	3300
	Min. at 25°C	3350
	Typ. at 25°C	3450
Voltage (V)		3.6
Charge Method		CC - CV
Charge Current(A)		1.67 (0.5C)
Max Discharge Current (A)*		8
Temp	Charge	+10 ~ +45°C
	Discharge	-20 ~ +60°C
Weight(max.) (g) with Tube		49.5
Dimension(max.) With tube	Diameter (mm)	18.5
	Height (mm)	65.3

Dimension



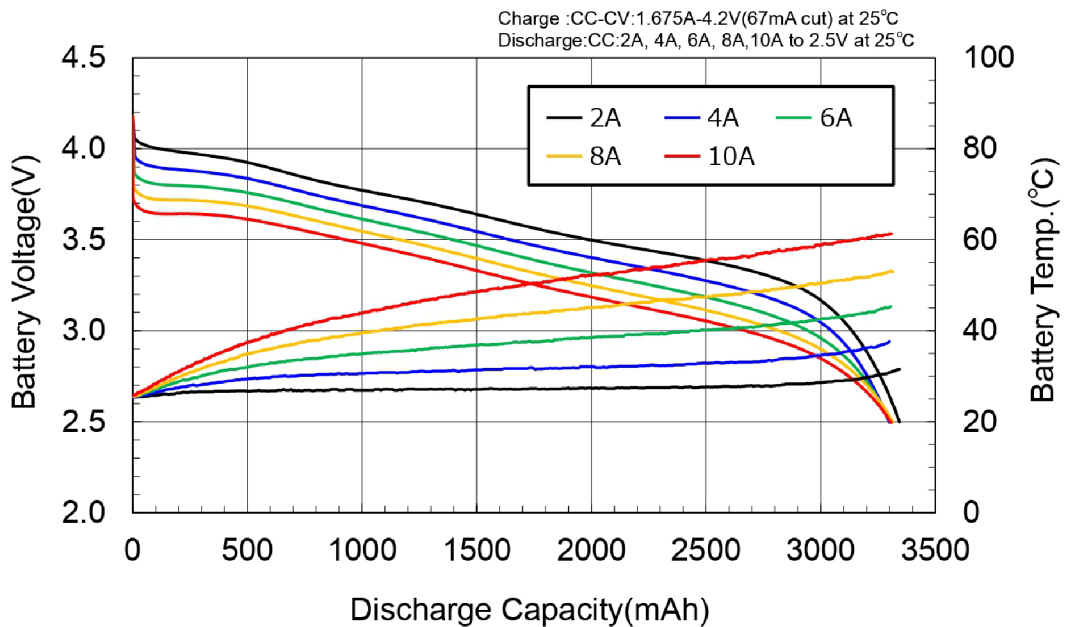
\* Cycle characteristics expect more than 60% at 300 cycle.

<Remark> These values are not guaranteed values.

Confidential



Discharge rate characteristics (25°C)

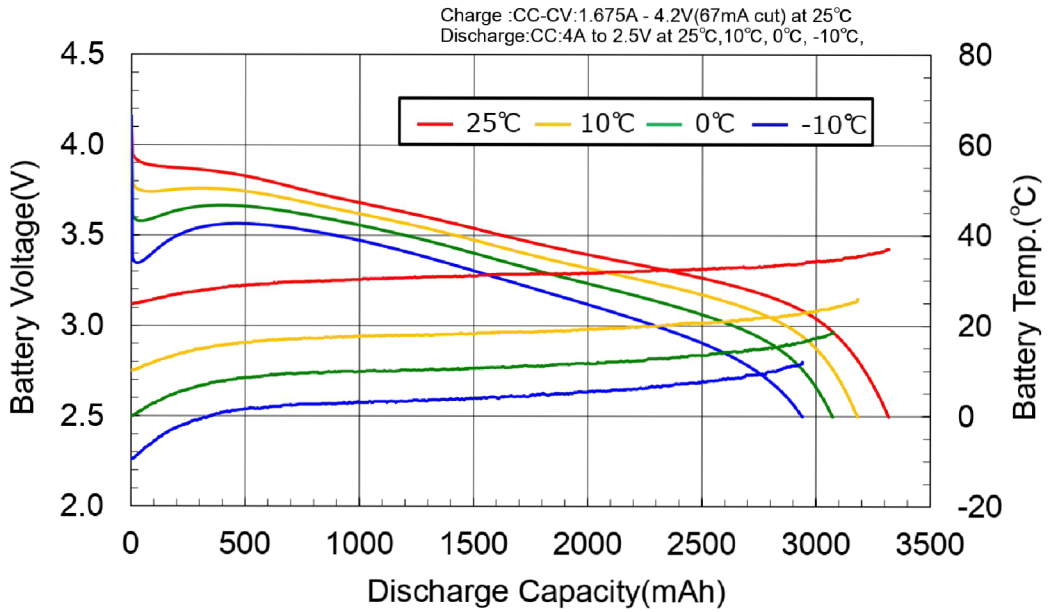


<Remark> These values are not guaranteed values.

Confidential



4A Discharge @ -10, 0, 10, 25°C

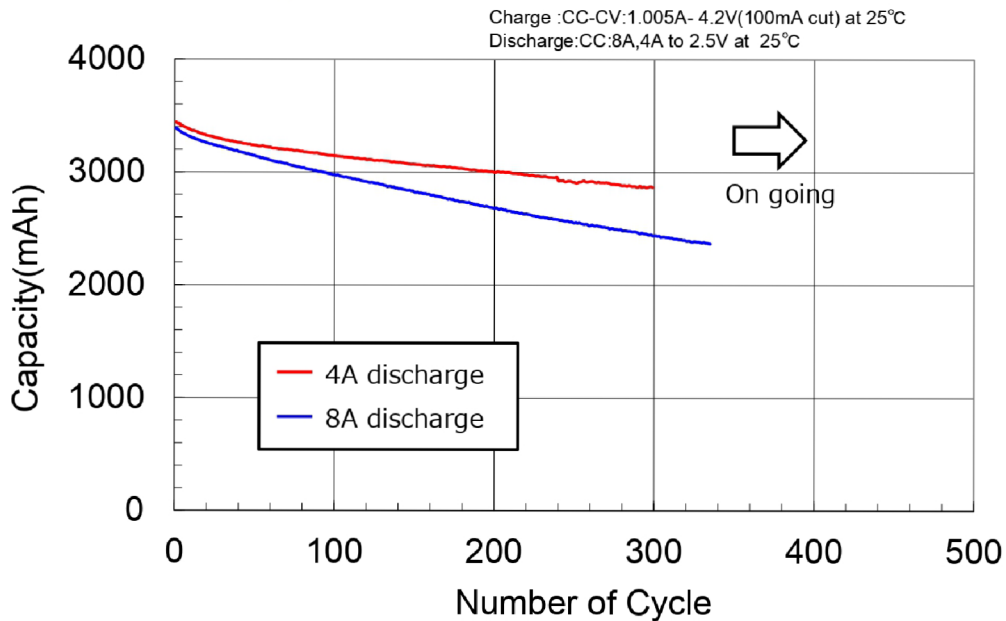


<Remark> These values are not guaranteed values.

Confidential



4A, 8A Discharge @ 25°C



<Remark> These values are not guaranteed values.

Confidential

