



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

NANOVLÁKENNÉ SEPARÁTORY PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

NANOFIBROUS SEPARATORS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. David Pléha

ŠKOLITEL
SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2017

ABSTRAKT

Použití nanovláknenných separátorů pro Li-ion akumulátory s sebou přináší řadu výhod. Oproti dnes používaným typům mají nanovláknenné separátory vyšší teplotní odolnost, vyšší iontovou vodivost a zvýšenou schopnost zvlhčení. Právě zvýšená vodivost je u nanovláknenných separátorů zajištěna díky pórovité struktuře a velké povrchové ploše kdy vlákna mohou působit jako účinné kanály pro vedení iontů. Amorfni charakter nanovláken umožňuje rychlý pohyb lithiových iontů skrze polymerní síť separátoru a dále poskytuje vyšší volný objem elektrolytu při vyšší teplotě. Další výhodou nanovláknenných separátorů vyrobených metodou elektrospinningu je vysoká pórovitost, dobrá chemická odolnost a vysoká teplotní stálost.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nanovláknenný separátor, Elektrostatické zvláknění, Nanospider, Li-Ion akumulátor, Impedanční spektroskopie, ESEM

ABSTRACT

Nanofibrous separators use in lithium-ion batteries brings many advantages. In contrast to contemporary used commercial separators, nanofibrous ones exhibit higher temperature resistance, ionic conductivity and higher electrolyte uptake. Better ionic conductivity is ensured by porous structure and large specific surface. Fibers creates channels for the ionic species motion. Amorphous texture of nanofibers allows quick lithium ionic species motion within the polymeric matrix of separator. Furthermore, these separators exhibit higher volume of uptaken electrolyte. Further advantage of electrospun nanofibrous separators are both high porosity and chemical stability.

KEY WORDS

Nanofibrous separator, electrospinning, Nanospider, Li-Ion battery, Impedance Spectroscopy, ESEM

Bibliografická citace

PLÉHA, D. *Nanovláknenné separátory pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 84 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou doktorskou práci na téma Nanovláknenné separátory pro lithium-iontové akumulátory jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího doktorské 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 doktorské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této doktorské 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 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.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Předkládaná práce by nemohla vzniknout bez podpory, ale také shovívavosti řady kolegů, přátel a členů rodiny. Děkuji svému školiteli za jeho cenné rady, konzultace, odborné vedení a vstřícný přístup. Zároveň bych chtěl poděkovat své manželce za podporu při psaní této práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

Pro Sašenku

Obsah

1 ÚVOD	6
2 DOSAVADNÍ VÝVOJ	11
2.1 Lithium-iontové akumulátory	11
2.1.1 Struktura Li-Ion akumulátoru	12
2.1.2 Kladná elektroda.....	13
2.1.3 Záporná elektroda	15
2.1.4 Elektrolyty	16
2.2 Separátory	23
2.2.1 Typy používaných separátorů	24
2.2.2 Separátory pro Li-Ion akumulátory	25
2.2.3 Výroba mikroporézních separátorů	27
2.2.4 Výroba netkaných separátorů	31
2.2.5 Rotační spřádání – Rotary Jet-Spinning a Forcospinning	34
2.2.6 Elektrostatické zvlákňování – electrospinning	35
2.2.7 Požadavky na separátor	39
2.2.8 Separátor – vlastnosti a charakterizace	41
3 FYZIKÁLNÍ A ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI	41
3.1 Fyzikální vlastnosti	41
3.1.1 Termická analýza – Termogravimetrie (TGA)	41
3.1.1 Tepelná odolnost	42

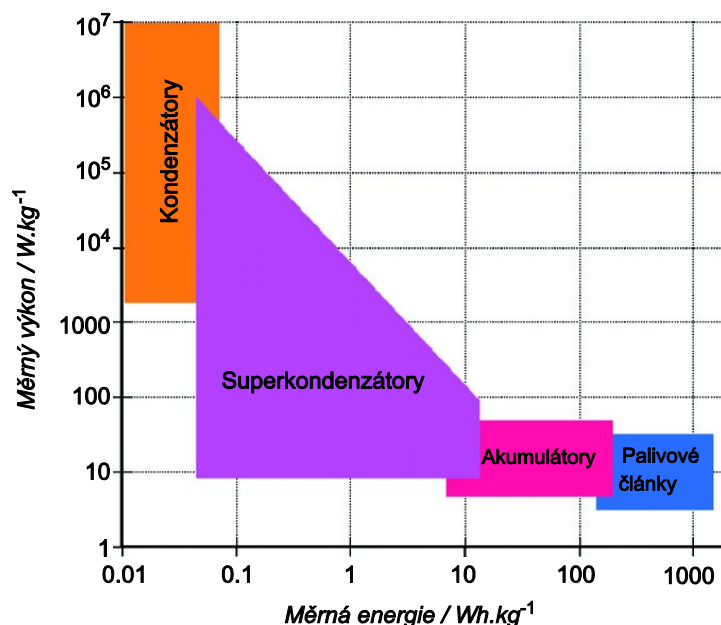
3.2 Elektrochemické vlastnosti	43
3.2.1 Impedanční spektroskopie (EIS)	43
3.2.2 Měření vnitřního a povrchového odporu separátorů.....	44
3.3 Zobrazovací metody	44
3.3.1 Environmentální rastrovací elektronový mikroskop (ESEM)	44
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
4.1 Výběr vhodných separátorů pro použití v lithium-iontových akumulátorech	45
4.1.1 Použité separátory	45
4.2 Fyzikální vlastnosti	46
4.2.1 Termická analýza – Termogravimetrie (TGA)	46
4.2.2 Tepelná odolnost	50
4.3 Elektrické a elektrochemické vlastnosti	53
4.3.1 Impedanční spektroskopie (EIS)	54
4.3.2 Měření vnitřního a povrchového odporu separátorů.....	59
4.4 Zobrazovací metody	64
4.4.1 Environmentální rastrovací elektronový mikroskop (ESEM)	64
5 ZÁVĚR	69
6 BIBLIOGRAFIE.....	71
SEZNAM OBRÁZKŮ	82
SEZNAM TABULEK.....	84

1 Úvod

Na konci 20. století výrazně vzrostla poptávka po alternativních zdrojích energie z důvodu rozvíjejícího se trhu s bezdrátovými technologiemi. Na začátku 21. století došlo v oblasti zdrojů energie k rychlému vývoji ve snaze zajištění stále narůstajících požadavků ve všech oblastech průmyslu. Jednou z těchto oblastí, která je v poslední době hodně diskutovaná, je použití alternativních zdrojů mimo jiných odvětví i v automobilovém průmyslu. Důvodem jsou snížení závislosti na neobnovitelných zdrojích energie a úrovně emisí CO₂ [1].

Palivové články, akumulátory a superkondenzátory tvoří alternativu ke spalovacím motorům a měly by být v budoucnu schopny alespoň z větší části spalovací motory nahradit. Pokud jde o skladování energie, je s tímto tématem často spojován vodík. Nicméně celková účinnost elektrolyzéru a palivového článku je 30 %, což je srovnatelné například s NiCd akumulátorem. Princip palivového článku je však mnohem složitější a méně bezpečný.

Superkondenzátory představují zdroje energie s vysokou účinností a schopností okamžitě dodat plný výkon. Schopností superkondenzátoru je rychle akumulovat a následně odevzdat velké množství elektrické energie. Právě tento fakt zajišťuje překlenutí mezery mezi kondenzátory a akumulátory. Superkondenzátory tak mohou být použity jako doplněk k akumulátorům v hybridních systémech viz Obrázek 1.1.

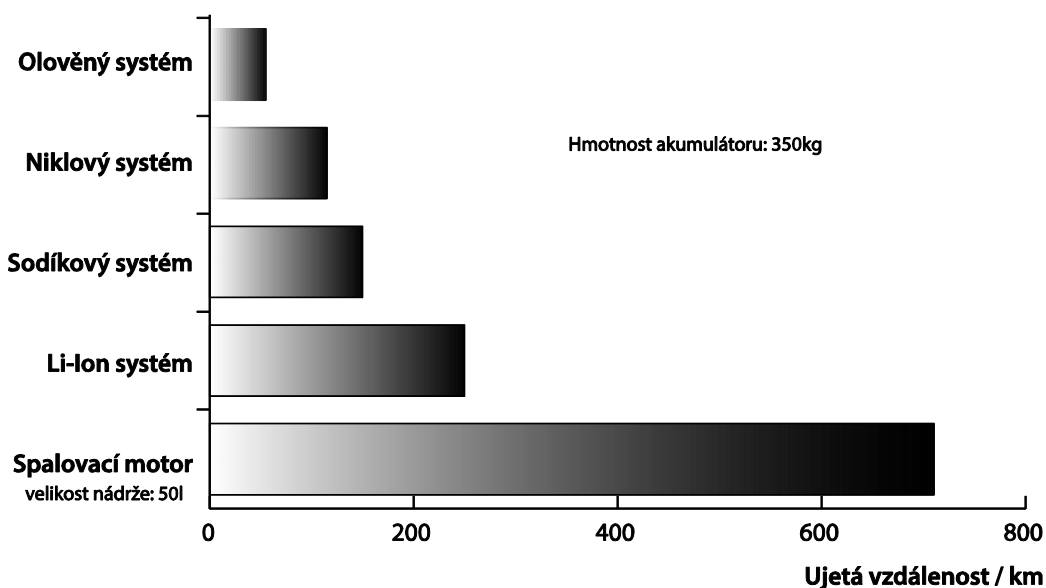


Obrázek 1.1 Zdroje energie – Ragonův diagram [2].

Li-Ion akumulátory představují zdroje proudu s vysokou energetickou hustotou a nízkou technologickou spotřebou energie. To znamená, že nabízí nejvyšší rozvojový potenciál pro budoucí uplatnění v širokém spektru průmyslu od dynamicky se rozvíjejícího trhu malé přenosné elektroniky, až po automobilový průmysl ve formě elektrických a hybridních vozidel (EV/HEV).

Historie lithiových článků sahá do roku 1912, ale nabíjecí Li-Ion akumulátory se objevily až v sedmdesátých letech minulého století. První Li-Ion akumulátory byly velmi citlivé na teplotu a zejména při nabíjení hrozila jejich exploze. Z těchto důvodů se přešlo pouze k využívání lithiových iontů ze sloučenin (např. lithium - kobalt dioxid). Oproti lithiovým článkům mají sice lithium-iontové akumulátory o něco menší energetickou hustotu, ale jejich použití je relativně bezpečné. První komerční Li-Ion akumulátor představila společnost Sony v roce 1991 [3] [4].

Ve srovnání s jinými systémy nabízí Li-Ion akumulátor největší rozvojový potenciál [2]. Důvodem je nízká elektronegativity lithia (0,98 dle Paulingovy stupnice) a nejnižší relativní atomová hmotnost ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$) ze všech kovů. Na Obrázek 1.2 je zobrazena ujetá vzdálenost hypotetického vozidla pro porovnání různých typů akumulátorů a spalovacího motoru.



Obrázek 1.2 Ujetá vzdálenost pro hypotetické vozidlo poháněné různými akumulátorovými systémy a spalovacím motorem [5].

Velké množství výzkumné a vývojové práce se již nyní zaměřuje na snížení kapitálových nákladů na výrobu Li-Ion akumulátorů, a to zejména na optimalizaci podpůrných komponent jako jsou pouzdra a ochranné obvody. Nemalé úsilí ve výzkumu

je zaměřeno také na vývoj nových elektrod a elektrolytů. Zároveň s nárůstem poptávky po akumulátorech dochází k vývoji nových materiálů a využití nanotechnologií [2] [6].

Nanotechnologie jako taková vděčí za svůj vznik R. Freynamanovi, jehož průkopnická a vizionářská práce o možnosti manipulace a kontroly „věcí“ o malém měřítku vedla ke vzniku oboru nanotechnologie [6].

Na základě těchto Freynamanových poznatků vypracoval K. Drexler práci se zaměřením na molekulární uspořádání [7]. Přesná definice slova nanotechnologie byla uvedena B. Fahlmanem [8] respektive NASA, jenž definuje nanotechnologii jako vytváření funkčních materiálů, zařízení a systémů s kontrolovanou délkou v měřítku nanometrů (1 – 100 nm) s využitím nových jevů a vlastností (chemické, biologické, mechanické, elektrické, atd.) v daném měřítku [9].

Aplikace nanomateriálů a nanotechnologií v oblasti elektrochemické přeměny a zařízeních pro skladování elektrické energie obecně byla realizována ve velmi rané fázi v důsledku pozitivního vlivu v oblasti zlepšení vybíjení a nabíjení systémů a katalýzy palivových článků. Technologie Li-Ion akumulátorů nebyla výjimkou, proto je velice důležité pochopit chování iontů a elektronů v materiálech v řádu nanometrů se zaměřením na ovlivnění výkonu akumulátoru. V posledních dvou desetiletích došlo k rapidnímu vývoji v oblasti nanoelektroniky a pochopení chování elektronů. O chování iontů v materiálech řádu nanometrů, které jsou využívány v Li-Ion akumulátorech, se ví jen velmi málo.

Nicméně se očekávají obdobné změny kinetiky, transportních vlastností a energií jako ve standardních materiálech. Obecně lze říci, že požívání nanomateriálů v Li-Ion akumulátorech bude mít následující výhody:

- I. Kinetika: Malé rozměry zajistí krátkou cestu pro ionty a elektronový pohyb v iontové pevných elektrodách. Reakce se zrychlí, a tím zajistí možnost velmi rychlého nabíjení a vybíjení a zároveň velká povrchová plocha elektrody umožní lepší kontakt s elektrolytem a rychlejší pohyb iontů mezi elektrodou a elektrolytem.
- II. Termodynamika: Pokud materiál, který je v reakci s lithiem neaktivním syntetizujeme v řádu nanometrů během cyklování akumulátoru, může při dosažení správného potenciálu reagovat s lithiem. Například Li_2O a LiF se stanou reaktivní v nanovrstvě, zatímco při použití ve hmotě jsou neaktivní. Důvodem je jejich špatná iontová a elektronová vodivost [10].
- III. Vylepšené mechanické vlastnosti: Proces nabíjení/vybíjení akumulátoru provázejí objemové změny uvnitř i vně elektrody. Nanomateriály jsou schopny se těmto změnám přizpůsobit vzhledem k rychlejšímu relaxačnímu

napětí a dojde k zachování vysoké kapacity akumulátoru a zvýšení životnosti. Příkladem je křemík, jehož objem se zvyšuje o 300 % v průběhu tvorby slitiny s lithnými ionty. Při cyklování dosahuje materiál kapacity 4200mAh/g jen 30 cyklů. Pokud se použijí křemíková nanovláknena je možné kapacitu udržet i po dobu 100 cyklů [11].

Použití nanotechnologií v lithiových akumulátorech se nevztahuje pouze na části, které se aktivně podílí na výrobě elektrické energie, ale také na části, které zajišťují správnou funkci akumulátoru. Tuto funkci v akumulátoru zajišťují mimo jiné i separátory. Během posledních let se vývoj separátorů posunul dopředu, což je patrné i na nárůstu vydaných publikací od roku 2003.

Separátory mohou být rozděleny do několika skupin v závislosti na jejich fyzikálních a chemických vlastnostech a výrobních postupech. Dle technologického postupu výroby rozdělujeme separátory na lisované, tkané, netkané, mikroporézní, lepené nebo lamináty a nanovláknenné. V posledních letech došlo k rozvoji pevných a gelových elektrolytů, které kombinují elektrolyt a separátor v jedné součásti. Ve většině akumulátorů jsou separátory vyrobené z mikroporézní polymerní fólie popř. z netkané textilie [12].

Základní funkcí separátorů obecně je zamezení elektrického kontaktu mezi katodou a anodou a zároveň zajištění dobrého iontového transportu mezi elektrodami. V primárních lithiových článcích se používají nejčastěji mikroporézní propylenové separátory. Mikroporézní polyethylen a lamináty z polypropylenu a polyethyleny jsou široce používány také u Li-Ion akumulátorů [13]. Tyto materiály disponují dobrou chemickou a elektrochemickou stabilitou. U používaných separátorů se však setkáváme s velmi nízkou pórovitostí, malou teplotní odolností a hydrofobními vlastnostmi.

Použití nanovláknenných separátorů tyto jevy eliminuje díky použitelnosti v širokém spektru teplot bez strukturálních nebo fyzikálních změn se stejnými elektrochemickými a chemickými vlastnostmi a stálou vysokou pórovitostí a plochou. Nasákavost elektrolytu může být až dvakrát vyšší než u komerčně používaných separátorů z důvodu vyšší pórovitosti [14].

Disertační práce věnuje hlavní pozornost použití nanovláknenných separátorů v Li-Ion akumulátorech. Tato práce si klade za cíl popsat vlastnosti separátorů pomocí elektrochemických a dielektrických metod a vytvořit detailní teoretický rozbor oblasti, která zatím nebyla v této souvislosti dostatečně publikována. Důraz je kladen na rozdílné vlastnosti mikroporézních a nanovláknenných separátorů, a to jak v mechanických, tak i ve fyzikálních vlastnostech. Na základě získaných skutečností je snaha o stanovení vhodného nastavení a poměrů při výrobě nanovláknenného separátoru. Disertabilním jádrem této práce je vyvinutí nanovláknenného separátoru, který bude splňovat výše

uvedené požadavky a bude tím schopen konkurovat již používaným separátorům. Na vývoji a přípravě nanovláknenných separátorů se podílela společnost Nafigate Corporation, a.s., se kterou Ústav elektrotechnologie úzce spolupracuje.

V experimentální části disertační práce je výzkum zaměřen na porovnání komerčně dostupných separátorů a nově vyvíjených nanovláknenných separátorů společností Nafigate Corporation, a.s.. Experimentální část je zaměřena na mechanické, dielektrické a elektrické vlastnosti vybraných separátorů. Získané výsledky byly průběžně konzultovány s technologií z této společnosti a společně byly upravovány recepty pro výrobu dalších vzorků pro testování. Měření elektrických vlastností respektive měrné vodivosti bylo provedeno při pokojové i zvýšené teplotě, aby bylo dosaženo reálných výsledků pro použití separátoru v akumulátoru.

2 Dosavadní vývoj

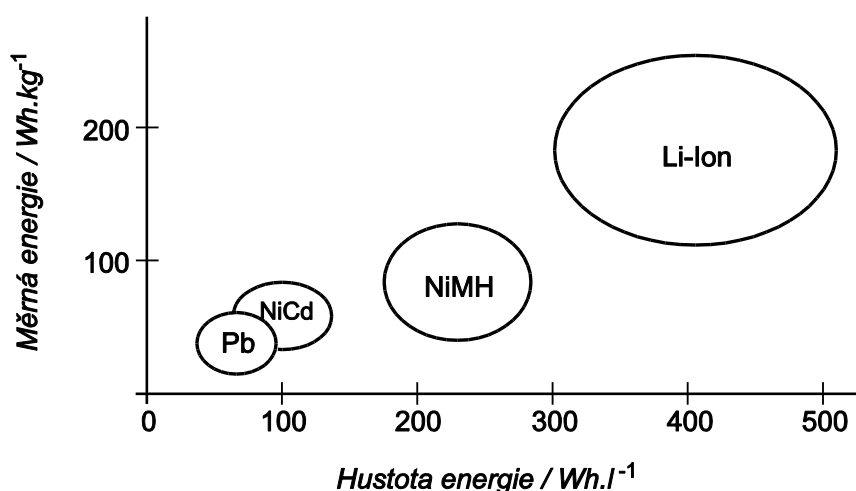
Mezi hlavní systémy pro uchování elektrické energie s pokročilou technickou vybaveností patří bezesporu primární Zn/MnO₂ alkalické články, olověné a NiMH akumulátory. Poptávka trhu po výkonnějších akumulátorech dostala do popředí také Li-Ion akumulátor. Jeho atributem jsou velmi dobré elektrické vlastnosti, zejména vysoká energetická hustota, velké vybíjecí výkony, dlouhá životnost a vyšší svorkové napětí. V porovnání s výše uvedenými akumulátory mají zdatelně vyšší hustotu energie vztaženo na hmotnost a měrná energie dosahuje až 250Wh.kg⁻¹ [15]. V roce 2002, více než 66 % všech dobíjecích akumulátorů na trhu pro mobilní, IT a komunikační zařízení zastupovaly Li-Ion akumulátory [16].

Tabulka.2.1: Porovnání konvenčních nabíjecích akumulátorů [17] [18] [19].

	Napětí [V]	Měrná energie [Wh.kg ⁻¹]	Hustota energie [Wh.l ⁻¹]	Měrný výkon [W.kg ⁻¹]	Životnost [cykly]
VRLA	2,1	30-60	65-80	180	500-800
NiCd	1,2	50-80	50-140	400	400
NiMH	1,2	40-130	150-280	250-1000	600
Li-Ion	3,6	150-250	330-500	1 800	2 500

2.1 Lithium-iontové akumulátory

Vyšší objemová a gravimetrická schopnost akumulace energie jsou klíčovými charakteristikami Li-Ion systémů v porovnání s nikl-kadmium (NiCd) a nikl-metalhydrid (NiMH) akumulátory a ventilem řízenými olověnými (VRLA) systémy (Obrázek 2.1). Akumulátory Li-Ion dosahují mnohem vyšších hodnot měrné energie a hustoty energie i při nižších rozměrech a hmotnosti v porovnání s konvenčními články.



Obrázek 2.1 Měrná energie a hustota energie malých uzavřených nabíjecích akumulátorů [15]

Stejně jako ostatní technologie, mají i lithiové akumulátory své výhody i nevýhody. I když existuje mnoho různých typů akumulátorů, je možné uvést některé výhody a nevýhody v obecném měřítku viz Tabulka 2.2.

Tabulka 2.2 Výhody a nevýhody Li-Ion a Li-Pol nabíjecích akumulátorů [15], [20].

Výhody	Nevýhody
Nejlepší poměr dodané energie na jednotku hmotnosti	Ochranné obvody pro zajištění bezpečnosti, přebíjení a úplnému vybití
Bez paměťového efektu	Cena
Dlouhá životnost	Delší doba nabíjení
Vysoká energetická účinnost	Ztráta výkonu při nízkých teplotách
Flexibilní rozměry	Stárnutí
Gelový elektrolyt	Degradace elektrodového materiálu při vyšších a nízkých teplotách
Nízká míra samovybití	
Vysoká hodnota nominálního napětí	
Rozměry, různé typy a tvary	

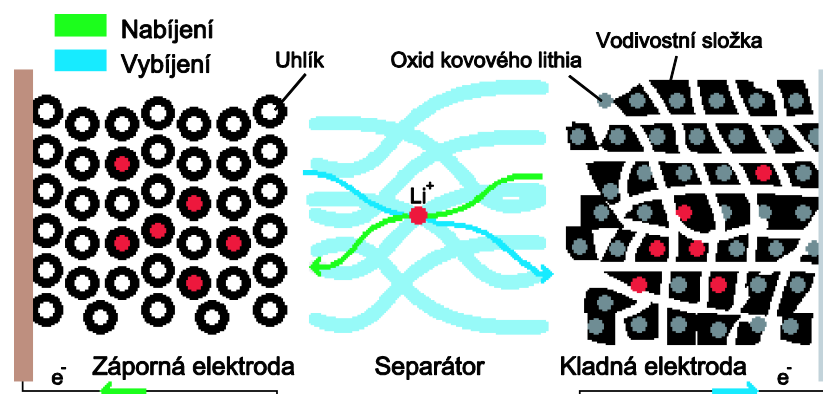
Mezi zásadní vlastnosti Li-Ion akumulátorů patří nízké samovybití (2 – 8 % za měsíc), dlouhá doba životnosti (u některých typů přes 2000 cyklů) a široký teplotní rozsah provozu. Jednotlivé články obvykle pracují v rozmezí 2,5 – 4,2 V. Dosažení tak vysokého napětí zajišťuje kladná a záporná elektroda s potenciály (při nabitém stavu) 3,0 – 4,5 V vs. Li^+/Li a 0,0 – 0,2V vs. Li^+/Li .

Nevýhodou Li-Ion akumulátorů je degradace elektrod při poklesu napětí pod 2V a následná absence chemického mechanismu pro řízení přebití může způsobit zničení akumulátoru. Jednou z nevýhod je také snížení kapacity v závislosti při vyšších provozních teplotách (nad 65 °C) avšak proti NiCd a NiMH v nižší míře.

2.1.1 Struktura Li-Ion akumulátoru

Článek Li-Ion akumulátoru je složen ze dvou porézních elektrod o tloušťce v rozmezí 100 – 200 μm . Kolektor kladné elektrody je vyroben z hliníku ve formě fólie (u Li-Fe akumulátorů je hliník nahrazen železem). Materiál kladné elektrody je obvykle oxid kovu s vrstvenou strukturou, jako je lithium kobalt oxid (LiCoO_2) nebo tunelovou strukturou jako například lithium mangan (LiMn_2O_4). Kolektor záporné elektrody je

vyroben z měděné fólie s nanosenou vrstvou uhlíku [20]. Elektrody jsou tvořeny tzv. interkalačními hostitelskými látkami, v nichž elektrochemická reakce představuje proces, při němž dochází ke komutaci iontů lithia (Li^+) mezi anodou a katodou přes iontově vodivý elektrolyt a separátor. Jako elektrolyt se v Li-Ion akumulátoru používá směs kapalných látek, lithných solí a organických rozpouštědel. K elektrickému oddělení katody a anody je využíván porézní separátor. Princip nabíjení resp. vybíjení je zobrazen na Obrázek 2.2. [21].



Obrázek 2.2 Princip nabíjení/vybíjení Li-Ion akumulátoru.

2.1.2 Kladná elektroda

Aktivní látku kladné elektrody tvoří u komerčně dostupných akumulátorů oxid kovů. První akumulátory uvedené na trh společností Sony obsahovaly LiCoO_2 (tento materiál vyvinuli a následně patentovali Goodenough a Mizushima [22]). Následně došlo k používání materiálů s nižšími výrobními náklady, jako například LiMn_2O_4 nebo materiály s vyšší kapacitou, jako je $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiFePO_4 a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Materiály elektrod musí splňovat celou řadu požadavků:

- Možnost pojmout velké množství lithných iontů.
- Vysoká energie bez reakce s lithiem.
- Nerozpustnost v elektrolytu.
- Nízkonákladová syntéza.
- Reverzibilní začlenění lithia bez strukturálních změn.
- Nízká pořizovací cena materiálů.
- Dobrá měrná elektrická vodivost.

Výše uvedené požadavky slouží jako vodítko k výběru vhodného materiálu pro kladnou elektrodu. Aby bylo u elektrody dosaženo vysoké kapacity, musí aktivní materiál obsahovat velké množství lithia. Použité materiály musí také zajistit dostatečnou

interkalaci lithia s minimálními strukturálními změnami. Materiál musí být kompatibilní se všemi částmi akumulátoru a nesmí docházet k jeho rozpuštění v elektrolytu. Všechny dosud uvedené materiály jsou limitovány redoxními mechanismy v souvislosti krystalovou strukturou materiálů. Dosud publikované, používané a testované materiály kladné elektrody jsou uvedeny v Tabulka 2.3. [13]

Tabulka 2.3 Materiály kladné elektrody pro Li-Ion akumulátory a jejich charakteristika [23], [24], [25].

Chemický vzorec	Specifická kapacita [mAh.g ⁻¹]		Potenciál vs. Li+/Li	Charakteristika
	teoretická	naměřená		
LiCoO ₂	273	160	3,9	První katoda, drahá
LiNiO ₂	274	180	3,6	Nižší cena než LiCoO ₂
LiNi _x Co _y Mn ₂ O ₂	~270	150-180	3,8	Nízká cena a stabilita
LiNi _x Co _y Al _z O ₂	~250	180	3,7	Dobrá stabilita
LiMn ₂ O ₄	148	130	4,1	Nestabilita cyklů
LiMn _{1,5} Ni _{0,5} O ₄	146	130	4,7	Vysoké napětí, nízká cena
LiFePO ₄	170	160	3,45	Nižší napětí, bezpečnost, nízká cena
LiMnPO ₄	171	80-150	4,1	Nízká cena, vysoké napětí
LiNiPO ₄	166	-	5,1	Žádný vhodný elektrolyt
LiCoPO ₄	166	60-130	4,8	Vysoká cena
Li ₂ FeSiO ₄	165	160	2,8	Nízká cena, nízké napětí
Li ₂ MnSiO ₄	166	140	~4,0	Nízká cena
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	131	130	4,1/3,6	Dvě napěťová plata
LiFeBO ₃	220	~150	2,7	Nízká cena, vysoká citlivost na vzduch
LiMnBO ₃	222	-	3,7	Nízká cena, obtížná aktivace
TiS ₂	239	200	2,0	Nízké napětí, Li záporná elektroda
VS ₂	233	210	2,2	Nízké napětí, Li záporná elektroda

Od roku 1991 bylo vyvinuto několik alternativ k LiCoO₂ kladné elektrodě. Mezi nimi byly vrstvené sloučeniny s hexagonální symetrií na základě struktury α-NaFeO₂ s prostorovou grupou R3m, jako jsou LiNiO₂, LiNi_xCo_yMn₂O₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂ a další. Mnoho různých prvků, jako jsou, Co, Mn, Ni, Cr, Al nebo Li mohou nahradit ve struktuře NaFeO₂ a tím zajistit lepší měrnou elektrickou vodivost, zvýšit stabilitu, zajistit lepší cyklovatelnost popř. uspořádání vrstvy. Různé z těchto kombinací byly zkoumány s cílem snížení nákladů a zvýšení stability struktury. Kromě výše uvedených materiálů se

významná část výzkumu zaměřuje na nové tepelně stabilní materiály s vyšší kapacitou [26] [27].

2.1.3 Záporná elektroda

Od roku 1970 byly interkalační sloučeniny považovány za materiály pro Li-Ion akumulátory. Nicméně v průběhu 70. a 80. let 20. století byl výzkum zaměřen na použití kovového lithia jako záporné elektrody vzhledem k vysoké specifické kapacitě. Po uvedení na trh došlo k ustoupení od používání kovového lithia z důvodu bezpečnostních problémů a jako náhrada za lithium na záporné elektrodě se začal využívat uhlík. První Li-Ion akumulátory od firmy Sony používaly jako materiál záporné elektrody ropný koks. Ten zajišťoval dostatečnou kapacitu (180mAh/g) a stabilitu v kontaktu s používanými elektrolyty (propylen karbonát). V polovině 90. let byl ve většině Li-Ion akumulátorů využíván zejména Mesocarbon Microbead uhlík (MCMB), u něhož byla dosahována vyšší měrná kapacita až 300mAh/g při malé povrchové ploše. To zajišťovalo nižší ztráty kapacity a lepší bezpečnostní vlastnosti. Následně došlo k vývoji modifikovaných uhlíkových materiálů zajišťujících větší plochu a vyšší kapacity elektrody. Dnes se v akumulátorech používají různé druhy uhlíkových materiálů, a to jak levný přírodní grafit, tak tvrdé uhlíkové materiály, které poskytují vyšší kapacitu než přírodní grafit [20]. Struktura uhlíku zásadně ovlivňuje elektrochemické vlastnosti a potenciál akumulátoru včetně interkalace lithia. Stavebním materiálem u uhlíkových materiálů jsou planární vrstvy tvořené uhlíkovými atomy, které jsou umístěny v hexagonálním poli [28]. Dosud publikované, používané a testované materiály záporné elektrody jsou uvedeny v Tabulka 2.4. [13]

Tabulka 2.4 Materiály záporné elektrody pro Li-Ion akumulátory a jejich charakteristika [22], [23], [24].

Chemický vzorec	Specifická kapacita [mAh.g ⁻¹]		Potenciál vs. Li+/Li	Charakteristika
	teoretická	naměřená		
Grafit	372	330	0,1-0,2	LiC ₆ , objemová změna: ~11 %
Měkký uhlík	-	<700	<1	Vysoká kapacita, klesající napěťový profil
Tvrdý uhlík	-	600	<1	Vysoká kapacita, klesající napěťový profil
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	175	170	1,55	Vysoké napětí, bez objemových změn
TiO ₂ (anatas/rutil)	168	168	1,85	Nízká cena, objemová změna: ~4 %
SnO ₂	782	780	<0,5	Velká počáteční nevratná ztráta

Sn	993	990	<0,5	Slabá cyklovatelnost, objemové změny 257 %
Si	4198	<3500	0,5-1	Slabá cyklovatelnost, objemové změny 297 %
Al	-	2235	<0,3	Slabá cyklovatelnost, objemové změny 238 %

2.1.4 Elektrolyty

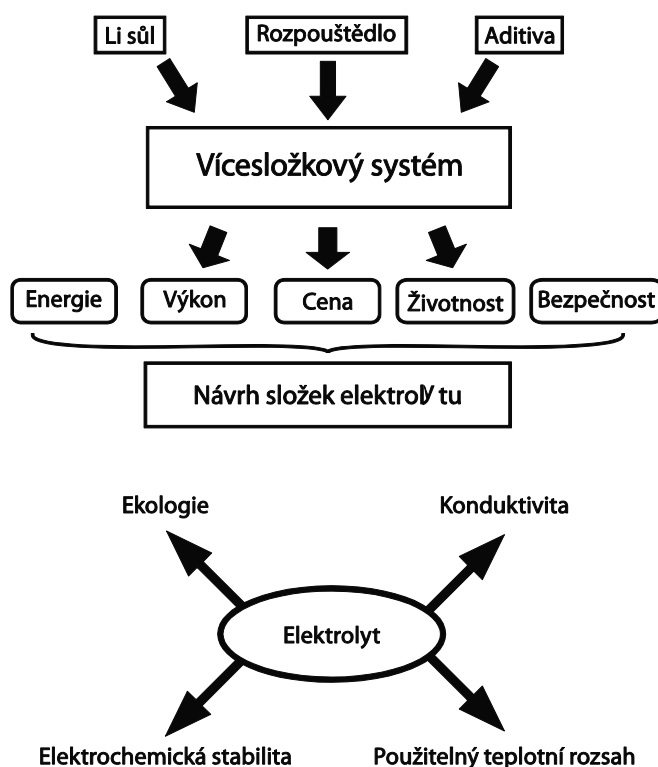
Většina současných akumulátorů používá pevné elektrody, které jsou odděleny separátorem a celý systém je zalit kapalným elektrolytem. Jednou z hlavních výhod takového uspořádání je to, že přítomnost kapaliny snižuje problémy vyplývající ze změny objemu, ke které dochází změnou kompozice elektrodových materiálů vlivem nabíjení resp. vybíjení. V souvislosti s použitím elektrolytu by měla být pozornost ubírána na zajištění dostatečné stability celého systému. Příkladem může být skutečnost, že vodné elektrolyty nemůžou být použity ve spojení se zápornou elektrodou s vysokým obsahem lithia. Namísto toho jsou používány elektrolyty obsahující organická rozpouštědla [29].

Vlastnosti použitých elektrolytů jsou klíčovými determinanty výkonosti akumulátoru. Přesto výzkum a vývoj nových elektrolytů získal pouze nevýznamnou část pozornosti oproti katodovým a v poslední době anodovým materiálům. To může být způsobeno historicky dlouhým vývojem elektrolytu, který zajistil reverzibilní cyklování grafitové anody a katody LiCoO_2 . Přestože interkalační sloučeniny byly objeveny v roce 1950, trvalo desetiletí vyvinout směs ethylenkarbonátu (EC), lineárních uhličitánů jako jsou diethylkarbonát (DEC) a lithium hexafluorofosforečnanu [30].

V současnosti používané elektrolyty mají velmi podobné složení: ethylenkarbonát (EC) ve spojení s lineárním uhličitánem, smícháno se solí a přísadou s cílem optimalizovat vlastnosti elektroda-elektrolyt (SEI). Je známo, že vlastnosti vrstvy elektroda-elektrolyt (SEI) mají zásadní význam pro provoz Li-Ion akumulátorů na bázi grafitové anody. [30], [31], [32].

Energie akumulátoru je do značné míry závislá na typu a množství aktivní hmoty, ale také na elektrolytu (reakce s aktivním materiálem elektrody za vzniku SEI a tím omezení přístupu iontů do aktivního materiálu). Rozhraní elektroda/elektrolyt jsou jedním z ústředních faktorů výkonu, životnosti a bezpečnosti akumulátoru. Kompletní reakce akumulátoru vyžaduje přenos obou elektronů Li^+ z jedné elektrody na druhou. Omezená mobilita (iontová vodivost) kationů Li^+ přes rozhraní elektroda - elektrolyt má největší podíl na snížených elektrických vlastnostech akumulátoru. Elektrolyt a separátor mají významný podíl na materiálových nákladech. Jednou z možností snížení výrobních

nákladů je zvýšení kapacity, čímž je zajištěno zmenšení akumulátoru se zajištěním původních elektrických vlastností [33].



Obrázek 2.3 Souvislost mezi složením elektrolytu, vlastnostmi a výkonem akumulátoru.

Vysoké výstupní napětí řadí Li-Ion akumulátory mezi nejrozšířenější zdroj proudu v oblasti elektroniky a ve středním rozsahu také v oblasti HEV a EV. Komerční Li-Ion akumulátory jsou založeny na nevodných elektrolytech. Elektrolyt se skládá ze tří hlavních částí: lithná sůl, rozpouštědla a přísady. Dosud nebyl připraven univerzální elektrolyt, který by mohl být použit ve všech typech Li-Ion akumulátorů, proto je systém akumulátoru, ale i elektrolyt přizpůsoben požadavkům aplikace [32].

Celá řada výzkumných činností je směřována na vývoj nových elektrolytů, zejména na nové typy solí nebo rozpouštědel popř. na změnu konvenčních systémů s použitím aditiv [13].

U Li-Ion akumulátorů se můžeme setkat se třemi typy elektrolytů:

- Kapalné
- Gelové polymerní
- Keramické

Kapalné elektrolyty jsou roztoky lithných solí a rozpouštědel, obvykle bývají použity uhličitany. Gelové polymerní elektrolyty lze popsat jako roztok elektrolytu v aprotickém rozpouštědle zakotvený ve struktuře polymeru. Jde tedy o iontový systém, který obsahuje pohyblivé kationty i anionty [34], [35]. Výhodou polymerních gelových elektrolytů je to, že kapalná fáze je absorbována v polymeru a nemůže dojít k úniku elektrolytu z článku. Keramické elektrolyty tvoří důležitou skupinu materiálů vzhledem k dobré tepelné stabilitě, vysoké odolnosti vůči nárazům a vibracím, vysokou hustotou energie a zvýšenou bezpečností [36].

Soli

Mezi nejpoužívanější sůl v elektrolytech pro Li-Ion akumulátory patří LiPF_6 . Elektrolyty s touto solí dosahují vysoké vodivosti i dobrých bezpečnostních vlastností. Nicméně, tato sůl je relativně drahá, hygroskopická a při reakci s vodou dochází ke vzniku kyseliny fluorovodíkové. Mezi další používané soli patří například BETI (lithium bisperfluoroethanesulfonimide). Tato sůl dosahuje vysokých vodivostí, je stabilní při kontaktu s vodou a nezpůsobuje korozi hliníku [37]. Používané soli jsou uvedeny v Tabulka 2.5

Tabulka 2.5 Soli používané v Li-Ion akumulátorech.

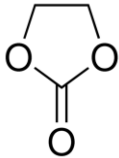
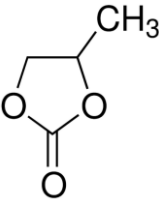
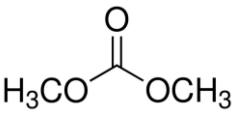
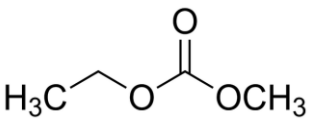
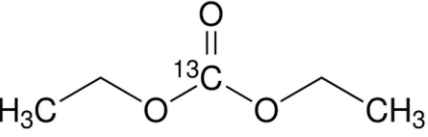
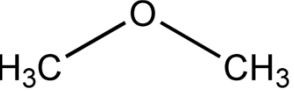
Název	Chemický vzorec	Molární hmotnost	Nečistoty	Chrakteristika
Lithium hexafluorfosfát	LiPF_6	151,9	H_2O (15 ppm) HF (100 ppm)	Nejčastěji používaná
Lithium tetrafluorborát	LiBF_4	93,74	H_2O (15 ppm) HF (75 ppm)	Méně hygroskopická než LiPF_6
Lithium perchlorát	LiClO_4	106,39	H_2O (15 ppm) HF (75 ppm)	Po zaschnutí méně stabilní
Lithium hexafluorarzenát	LiAsF_6	195,85	H_2O (75 ppm) HF (15 ppm)	Obsahuje arzen
Lithium triflát	LiSO_3CF_3	156,01	H_2O (100 ppm)	Stabilní ve vodě, koroze Al nad 2,8V
Lithium bisperfluoroethan-sulfonamid (BETI)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	387	N/A	Stabilní ve vodě, pod 4,4V nedochází ke korozi Al

Rozpouštědla

Široká škála rozpouštědel, jako jsou ethery a acetáty, byly označeny za nevhodné pro použití v bezvodných elektrolytech. Výzkum se zaměřuje na použití karbonátů, které disponují vynikající stabilitou, dobrou bezpečností a nedochází u nich k ovlivnění materiálů elektrod. Používané rozpouštědla dosahují konduktivity menší než 10^{-7} S/m, relativní permitivity větší než 3 a vysoké koncentrace solvátu soli lithia.

Hlavním důvodem pro nalezení vhodného rozpouštědla je zajištění zvýšené bezpečnosti akumulátorů. V současné době se v elektrolytech používají směsi na bázi cyklických a acyklických karbonátových rozpouštědel. Cyklické karbonáty dosahují vysoké permitivity, což umožní rozpuštění dostatečného množství lithné soli. Z důvodu jejich vysoké viskozity se ke snížení viskozity výsledného elektrolytu používají acyklické karbonáty. Nevýhodou nízko viskózních rozpouštědel je jejich nízký bod vzplanutí (~15 °C – 30 °C), což vede k obavám o bezpečnost celého systému. Vlastnosti nejběžnějších rozpouštědel jsou uvedeny v Tabulka 2.6 [33].

Tabulka 2.6 Vlastnosti organických rozpouštědel [13], [20], [38].

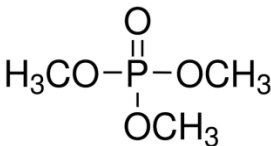
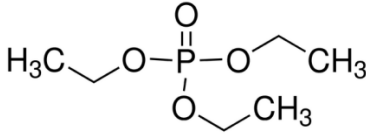
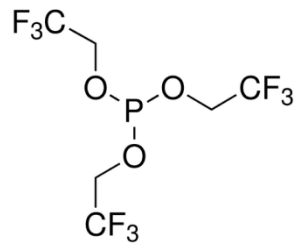
Název*	Struktura	T_m [°C]	T_b [°C]	ρ [g/ml]	η [mPa.s]	ϵ [-]	mol. hmotnost
EC		35	240	1,41	1,9 (25 °C)	89,78 (40 °C)	88,1
PC		-49	242	1,21	2,47 (25 °C)	64,92 (25 °C)	102,1
DMC		4	90	1,07	0,63 (20 °C)	3,13 (25 °C)	90,1
EMC		-55	107	1,00	0,65 (25 °C)	2,4 (25 °C)	104,1
DEC		-77	126	0,97	0,81 (20 °C)	2,84 (25 °C)	118,1
DME		-58	84	0,87	0,58 (25 °C)	7,2 (25 °C)	90,1
AN	CH ₃ CN	-46	81	0,78	0,343 (25 °C)	38,8 (25 °C)	41,1

*EC = ethylen karbonát, PC = propylen karbonát, DMC = dimethyl karbonát, EMC = ethyl methyl karbonát, DEC = diethyl karbonát, DMC = dimethylether, AN = acetonitrile

Jednou z možností ke zvýšení bezpečnosti resp. snížení hořlavosti elektrolytů Li-Ion akumulátorů je přidání zpomalovačů hoření (FRS) nebo rozpouštědel s vysokým bodem splnutí. Tyto sloučeniny jsou většinou začleněny jako doplňkové látky nebo pomocná rozpouštědla na aktuálně použitém elektrolytu, ale některé z nich byly zkoumány i jako samostatná rozpouštědla. Byly zkoumány především čtyři různé zpomalovače hoření a tzv. nehořlavá rozpouštědla. Jako vhodné látky pro snížení hořlavosti elektrolytu byly považovány organofosforové sloučeniny, jako jsou organické fosfáty [39] [40] [41], fosfonáty [42], [43], [44], fosfity [45] a fosfazeny [39], [46], které jsou v požárním průmyslu používány k potlačení šíření plamene. Chemické struktury na bázi fosforu jsou zobrazeny v Tabulka 2.7 [33].

Další testovanou skupinou byly hydrofluoroethery (HFE) a fluorované estery a uhličitany [47], [48]. Mezi látky, které mají vysoký bod vzplanutí a jsou netěkavé, patří iontové kapaliny, které se mohou také použít jako nehořlavá rozpouštědla.

Tabulka 2.7 Vlastnosti organofosfátových zpomalovačů hoření [33].

Název*	Struktura	T_m [°C]	T_b [°C]	ρ [g/ml]	mol. hmotnost
TMP		-46	197	1,197	140,08
TEP		-56,5	215	1,072	182,16
TFP		-20	86	1,59	344,0688

*TMP = trimethylfosfát, TEP = triethylfosfát, TFP = Tris(trifluoroethyl) fosfát

Nejvýznamnější organofosfátové zpomalovače hoření jsou alkylfosfáty, jako trimethylfosfát (TMP) nebo triethylfosfát (TEP), které jsou mísitelné v libovolném poměru s organickými rozpouštědly, ale vzhledem k jejich vysoké viskozitě a nízké permitivitě nemohou být použity samostatně jako rozpouštědlo. Bylo dokázáno, že použití obou těchto sloučenin zamezí vzplanutí u základního elektrolytu (1 mol/l LiPF_6 v EC/EMC (1:1)), avšak pro dosažení takového stavu musí elektrolyt obsahovat nejméně 40 % FRS. Bylo však dokázáno, že již pěti procentní zastoupení FRS v elektrolytu má negativní vliv na anodu a zároveň rapidně snižuje kapacitu [39].

Aditiva

Další množností pro zlepšení vlastností Li-Ion akumulátorů je modifikace roztoků elektrolytů pomocí aditiv. Jde o nejúčinnější a v současnosti ekonomicky nejpríjemnější metodu. Množství aditiv v elektrolytu obvykle není větší než 5 % z objemu elektrolytu. V posledním desetiletí bylo zkoumáno velké množství aditiv pro použití v akumulátorech. Hlavní motivací pro mnoho vědeckých organizací bylo nalézt takové aditivum, které svými vlastnostmi bude schopno zajistit vyšší kapacitu akumulátoru

z hlediska SEI, zvýšení bezpečnosti a snížení hořlavosti akumulátorů a zvýšení tepelné stability [49].

Další důležitou vlastností Li-Ion akumulátorů je jejich schopnost tolerovat přebíjení. K tomu dochází zejména v případech sériového zapojení Li-Ion akumulátorů. Je-li kapacita jednoho nebo více článků systému nižší než kapacita ostatních, dojde u tohoto článku k plnému stavu nabití (SOC) dříve než u ostatních. Pokračující nabíjecí cyklus způsobí u tohoto článku přebíjení, což může vést k oxidaci elektrolytu, plynování a v nejhorším případě k tepelnému úniku. Aditiva lze rozdělit na redoxní a vypínací. Obecně platí, že redoxní aditiva obsahují molekuly, které mohou být reverzibilně oxidovány a redukovány na nepatrně vyšším potenciálu. Tento potenciál je vyšší než je potenciál plného nabití katody [50]. Vypínací aditivum je založeno na dvou různých metodách. U první z nich dohází k rozkladu aditiva při charakteristickém potenciálu a dojde k vytvoření izolačního polymerního filmu na kladné elektrodě. Druhou možností je to, že osvobozené protony difundují k záporné elektrodě a tvoří plyný vodík, čímž se zvyšuje vnitřní tlak článku a přerušovací obvod (CID) může deaktivovat článek [51] [52].

Iontové kapaliny

Zajímavou náhradou současně používaných organických rozpouštědel jsou iontové kapaliny. Jde o soli nebo směsi solí s nízkým bodem tání, často tajících při teplotě pod 0 °C. Iontové kapaliny dosahují velmi dobré tepelné stability a jsou nehořlavé. Z elektrochemického hlediska se jedná o velmi stabilní materiály s vysokou hustotou iontů, což má za následek velmi dobrou vodivost. Z důvodu vysoké iontové vodivosti a nehořlavosti jsou iontové kapaliny vhodné pro použití v Li-Ion akumulátorech [53].

Polymerní elektrolyty

Polymerní elektrolyt může být obecně definován jako membrána, která umožňuje přenos nabitých částic. Polymerní elektrolyty lze obecně rozdělit na [54]:

- Suché polymerní elektrolyty – Mezi ně patří materiály na bázi polyethylenoxidu (PEO). Nevýhodou je jejich nízká vodivost při pokojové teplotě, která se pohybuje řádově 10^{-8} S/cm. Nízká vodivost je způsobena tím, že polymer v tomto elektrolytu slouží jako polymerní matrice a rozpouštědlo.
- Gelové polymerní elektrolyty – Jsou složeny z polymeru, anorganické soli a organické kapaliny. Polymerní síť v tomto případě zabraňuje úniku kapaliny z polymerní matrice a dává gelu vlastnosti pevné látky. Organická kapalina slouží jako plastifikátor a dává matici vlastnosti kapaliny. Gelové polymerní elektrolyty zamezují vnitřnímu zkratu, prosakování a snižují samovybíjení.

Shrnutí

Jednou z překážek v komercializaci Li-Ion akumulátorů byl vývoj elektrolytů. Poptávka po levnějších, odolnějších, ekologičtějších a bezpečnějších akumulátorech nutí výrobce k tomu, aby zvážili možnost použití nových elektrolytů v Li-Ion akumulátorech. Použití nových elektrolytů by mohlo část z těchto požadavků zajistit, a to zejména po stránce bezpečnosti, odolnosti a životnosti [13].

2.2 Separátory

Rozvoj výroby v oblasti akumulátorů resp. v technologii výroby v posledních letech byl zapříčiněn jak prostřednictvím stálého zlepšování specifických elektrochemických systémů, tak i prostřednictvím vývoje a zavádění nových zdrojů proudu. I přes tento progres nebyl vyroben ideální akumulátor, který by poskytoval ideální výkon za všech provozních podmínek. Stejně tak nebyl vyroben ideální separátor pro všechny typy akumulátorů.

Separátor je porézní materiál umístěný mezi elektrodami rozdílné polaroty, je iontově propustný a zároveň elektricky nevodivý. V průběhu let byla aplikována řada separátorů, mezi které patřily cedrové šindele, střívkva, celulósový papír, iontoměničové membrány nebo mikroporézní separátory. Spolu s vývojem akumulátorů bylo třeba vyvíjet i separátory, na které byly kladeny stále vyšší nároky [15].

Separátory hrají klíčovou roli ve všech akumulátorech. Jejich hlavní funkcí je elektrické oddělení kladné a záporné elektrody a zabránění tak elektrickému zkratu a zároveň umožnění rychlého transportu iontových nosičů náboje. Separátory by měly mít velmi dobré izolační vlastnosti. Většina používaných separátorů pro Li-Ion akumulátory vznikla jako spin-off stávajících technologií. Většina separátorů nebyla vyvinuta primárně pro použití v Li-Ion akumulátorech, nejsou tedy zcela optimalizovány [15].

Trh v oblasti elektrochemických zdrojů proudu zaznamenal v posledních letech obrovský nárůst. V roce 2000 dosahoval 41 miliard dolarů, a to 16,2 miliard dolarů u primárních a 24,9 miliard dolarů u sekundárních článků. V roce 2002 se Li-Ion akumulátory používaly přibližně v 73 % zařízení. V roce 2009 tento počet stoupl na 90 % [15].

Různým tvarům Li-Ion akumulátorů odpovídá různý návrh a uložení částí akumulátoru do pouzdra. Podle typu pouzdra resp. akumulátoru jsou separátory naskládány mezi elektrody nebo jsou svinuty společně s elektrodami. Pro zajištění dobrého mezifázového kontaktu musí být elektrody společně se separátorem pevně stlačeny. To vyžaduje, aby byl separátor dostatečně pevný v tlaku i tahu pro zajištění dokonalé elektrické izolace [15]. Elektrody společně se separátorem jsou následně

vloženy do pouzdra, které zajistí konstantní tlak resp. mezifázový kontakt a celý systém je zalit elektrolytem, který postupně nasakuje jak do separátoru, tak i do elektrod. Pro představu Li-Ion akumulátor, typ 18650, obsahuje 0,07 – 0,09 m² separátoru, což je přibližně 4-5 % z celkové hmotnosti akumulátoru [55].

Pro výběr vhodného separátoru je třeba brát v potaz řadu faktorů, které jsou důležité pro správnou funkci akumulátoru.

- Elektrický odpor
- Minimální iontový odpor resp. dobrá iontová vodivost
- Mechanická a rozměrová stabilita
- Dostatečná pevnost pro snadnou manipulaci
- Chemická odolnost vůči degradaci způsobené elektrolytem, elektrodami
- Efektivnost při prevenci migrace částic mezi elektrodami
- Snadná a rychlá smáčivost elektrolytem
- Rovnoměrná tloušťka

Pořadí výše uvedených bodů záleží na typu akumulátoru. V mnoha aplikacích dochází ke kompromisu mezi jednotlivými body. Obecně je totiž požadován optimální výkon, bezpečnost a minimální náklady. Například u akumulátorů, které se vyznačují malým vnitřním odporem a kapacitou, bývají použity vysoce porézní a tenké separátory. V oblasti s velkým fyzikálním namáháním se preferují silné a pevné separátory [15].

2.2.1 Typy používaných separátorů

Separátory pro akumulátory jsou rozděleny dle fyzikálních a chemických vlastností a rozdělují se na lisované, tkané, netkané, mikroporézní, lepené, papírové, laminátové nebo nanovláknenné. V posledních letech došlo k rozvoji pevných a gelových elektrolytů, které slučují separátor a elektrolyt v jeden díl. Ve většině akumulátorů jsou separátory vyrobeny z netkané textilie nebo mikroporézní polymerní fólie. U akumulátorů pracujících při teplotě okolí jsou používány separátory z organických materiálů, jako jsou polymery a celulóзовý papír popř. anorganické materiály, mezi které patří azbest, skelná vata nebo SiO₂. U alkalických akumulátorů jsou často používány separátory z mikroporézní polymerní fólie nebo regenerované celulózy. Mikroporézní polymerní separátory se používají i v Li-Ion akumulátorech s organickými elektrolyty [16].

Separátory tedy můžeme rozdělit:

- Mikroporézní fólie

- Netkané textilie
- Iontoměničové membrány
- Gelové polymerní elektrolyty
- Pevné iontové vodiče

Mikroporézní fólie resp. separátory jsou vyrobeny z různých anorganických, organických a přirozeně se vyskytujících látek, které obsahují póry o průměry větším než 50 – 100 Å. Materiály jako jsou netkaná vlákna (nylon, bavlna, polyester, sklo), polymerní fólie (polyethylen (PE), polypropylen (PP), polytetrafluorethylen PTFE, polyvinylchlorid (PVC)) a přirozeně se vyskytující látky (guma, azbest, dřevo) byly a jsou používány jako mikroporézní separátory v akumulátorech pracujících do teploty 100 °C. V Li-Ion akumulátorech jsou zpravidla používány polyolefiny (PP, PE nebo lamináty z PP a PE) [16].

Netkané textilie jsou vyráběny přímo z vláken, která jsou směrově nebo náhodně orientovaná a výstupem bývá zpravidla arch popř. fólie. Vlákna mohou být lepená, tkaná, všívaná, obšitá. Samostatná vlákna jsou přírodní nebo umělá a dle typu technologického procesu se používají vlákna střížená nebo nekonečná [16].

Iontoměničové membrány jsou zpravidla vyrobeny z polymerního materiálu, jako jsou PP, PE, PTFE nebo na bázi filmů s velmi dobrou chemickou odolností. Velikost pórů je menší než 20 Å. U iontoměničových membrán nedochází ke klasické výměně iontů, ale ke kontrolovanému selektivnímu transportu. Použití iontoměničových membrán v Li-Ion akumulátorech je omezené [16] [56].

Pevné iontové vodiče slouží současně jako separátor a elektrolyt. Jedná se obecně o anorganické materiály, které jsou nepropustné pro plyn a kapaliny a zároveň umožňují iontový přenos.

2.2.2 Separátory pro Li-Ion akumulátory

U Li-Ion akumulátorů se výhradně používají nevodné elektrolyty. Důvodem je reaktivita lithia ve vodném roztoku a stabilita elektrolytu při vysokém napětí. Ve většině akumulátorů se využívají mikroporézní separátory vyrobené z polyolefinu.

Typ separátoru je odvozen od použitého typu elektrolytu (kapalný, gelový polymerní, polymerní elektrolyt). U akumulátorů s kapalným elektrolytem bývá použit mikroporézní polyolefinový separátor, zatímco u gelových elektrolytů je použit mikroporézní polyvinyliden fluoridový (PVDF) nebo polyolefinový separátor. U akumulátorů PLION® se používá PVDF separátor s vrstvou oxidu křemičitého a plastifikátoru. Mikroporézní struktura je v tomto případě vytvořena tak, že dojde k odstranění plastifikátoru a poté se systém zaplní elektrolytem. U pevných polymerních

Li-Ion akumulátorů působí elektrolyt zároveň jako separátor. V Tabulka 2.8 jsou uvedeny konvenční používané separátory dle typu akumulátoru [15].

Tabulka 2.8 Separátory používané v různých typech Li-Ion akumulátorů [15]

Typ akumulátoru	Typ separátoru	Složení
Li-Ion (kapalný elektrolyt)	Mikroporézní	Polyolefin (PE, PP, PP/PE/PP)
Li-Ion gel polymer	Mikroporézní	PVDF
	Mikroporézní	Polyolefin (PE, PP, PP/PE/PP) potážené vrstvou PVDF nebo gelem
Lithium polymer	Polymerní elektrolyt	Polyethylenoxid s lithnou solí

Nové mikroporézní separátory na bázi polyolefinů byly vyvinuty a používány zejména v Li-Ion akumulátorech z důvodu specifických požadavků., které dříve používané separátory nesplňovaly. [15].

Velikost pórů u komerčně dostupných separátorů se pohybuje v rozmezí 0,03 – 0,1 μm a pórovitost je 30 – 50 %. Rozdílné teploty tavení PE (135 °C) a PP (165 °C) umožňují použít separátor jako tepelnou pojistku. Trojvrstvý materiál (PP / PE / PP), který byl vyvinut společností Celgard®, využívá vrstvu PP k zachování integrity filmu, zatímco PE vrstva zajistí uzavření pórů při dosažení teploty tání a dojde k zamezení průchodu iontů mezi elektrodami [58]. Seznam důležitých výrobců separátorů pro Li-Ion akumulátory jsou uvedeny v Tabulka 2.9.

Tabulka 2.9 Hlavní výrobci separátorů pro Li-Ion akumulátory spolu s typickými produkty [16].

Výrobce	Struktura	Materiál	Proces	Obchodní název
Asahi Kasai	Jednovrstvá	PE	Mokrý	HiPore
Celgard Inc	Jednovrstvá	PP, PE	Suchý	Celgard
	Vícevrstvá	PP / PE / PP	Suchý	Celgard
	PVDF povlak	PVDF, PP, PE	Suchý	Celgard
Entek membranes	Jednovrstvá	PE	Mokrý	Teklon
DSM	Jednovrstvá	PE	Mokrý	Solapur
Tonen	Jednovrstvá	PE	Mokrý	Setela
Ube Industries	Vícevrstvá	PP / PE / PP	Suchý	U-Pore

S poptávkou po vysokokapacitních akumulátorech stoupl zájem i o moderní separátory. Jedním ze způsobů pro zajištění vyšší kapacity při stávajícím rozměru akumulátoru je i zmenšení separátorů. U akumulátorů o kapacitách nad 2 Ah se používá 16 až 20 μm tlustý separátor. U gelových polymerních akumulátorů tloušťka klesla až na 9 μm . První netkané separátory dosahovaly velkých tlouštěk, proto se používaly v knoflíkových člancích a v aplikacích, kde nedocházelo k rychlému vybíjení [59].

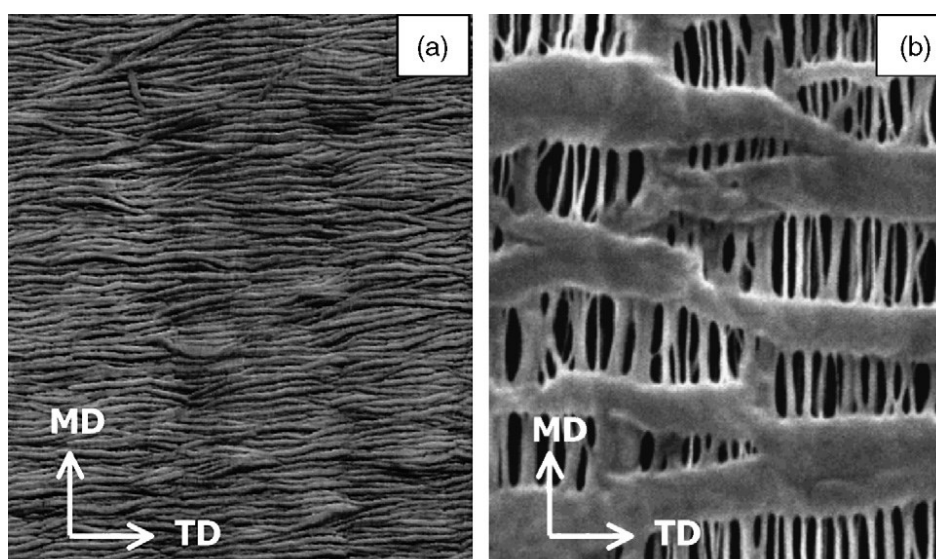
2.2.3 Výroba mikroporézniích separátorů

Výrobu mikroporézniích separátorů lze rozdělit dle výrobních procesů na suchou nebo mokrou cestou. Oba procesy obvykle používají jeden nebo více orientačních postupů, které zajišťují požadovanou pórovitost popř. pevnost v tahu [16].

Suchý proces může být obecně popsán ve třech krocích:

- Extruze
- Žihání.
- Tažení.

Prvním krokem při výrobě separátorů suchou cestou je roztavení polymerní pryskyřice a následná extruze do unaxiálně orientované fólie. Orientace a morfologie fólie je závislá na podmínkách zpracování a vlastnostech polymerní pryskyřice. Druhým krokem je žihání extrudované výchozí fólie při teplotě nepatrně nižší, než je teplota tavení daného polymeru. Cílem tohoto kroku je zlepšení krystalické struktury pro zajištění tvorby mikropórů. Ve třetím kroku se fólie žihá společně tažením a deformací. Proces tažení se skládá ze studeného úseku, horkého úseku a relaxace. Ve studeném úseku se fólie natahuje při nižší teplotě vyšší rychlostí. Dále již natažená fólie přechází do horkého úseku, kde dojde ke zvětšení velikosti pórů a natahování fólie při zvýšené teplotě při pomalejší deformační rychlosti. V kroku relaxace je fólie tepelně ošetřena pro snížení vnitřního napětí. Pórovitost separátoru závisí na morfologii výchozí fólie, podmínkách žihání a poměru protahování/rychlosti. Pevnost v tahu a orientace konečného mikroporézniího separátoru závisí na poměru podélného (MD) a příčného (TD) směru tažení. Významný rozdíl mezi velikostí příčného a podélného tahu může negativně ovlivnit manipulaci a pevnost separátorů. Polypropylenové a polyethylenové separátory vyrobené suchou metodou nabízí společnosti Celgard a Ube Industries. [60], [61], [62].



Obrázek 2.4 Uniaxiálně orientovaný mikroporézní separátor HDPE před (a) po (b) podélném tažení [61].

Obrázek 2.4 zobrazuje mikrostrukturu HDPE fólie před a po uniaxiálním tažení. Na obrázku (a) je zobrazena skládaná lamelární morfologie. Na obrázku (b) je patrná deformace v podélném směru (MD) během které se některé z naskládaných lamel oddělí a vytvoří tak mikroporézní strukturu, zatímco zbylé, nenatažené lamely, zůstávají v původní morfologii. Je zřejmé, že póry vytvořené uniaxiálním tahem jsou podélně orientovány a jsou téměř kolmé k ose TD [61].

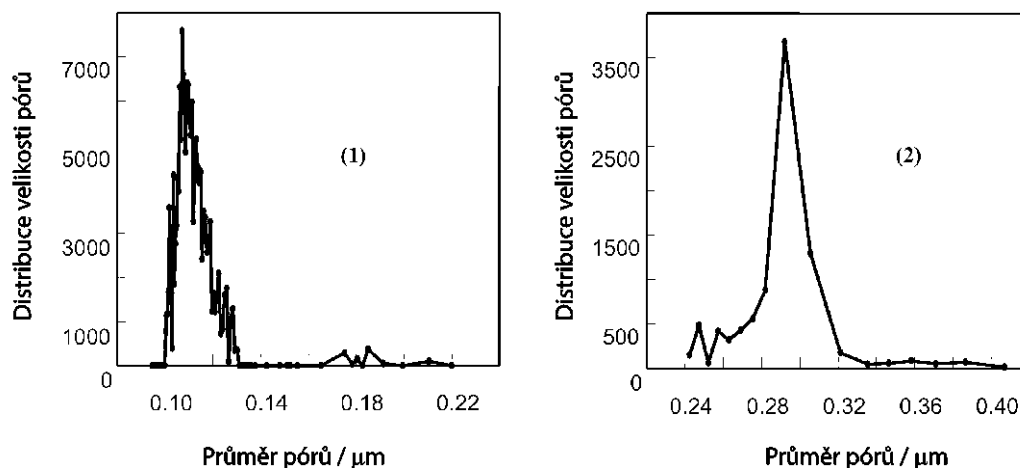
Z tohoto důvodu je suchý proces použitelný pouze pro polymery s vysokou krystalinitou [62], [63], [64]. Suchý proces je použitelný i pro vytvoření separátorů ze směsi dvou nemísitelných polymerů, z nichž alespoň jeden má krystalickou strukturu, jako jsou PE / PP, Polystyren (PS) / PP nebo Polyethyltereftalát (PET) / PP [61].

Mokrý proces výroby PE mikroporézních separátorů byl poprvé prezentován v roce 1991 [65]. Mokrý proces se skládá z několika kroků:

- Míchání polymerních pryskyřic, parafinových olejů, antioxidantů a jiných přísad.
- Zahřívání a vznik homogenního roztoku.
- Extruze horkého roztoku přes matrici.
- Extrakce parafinového oleje a dalších přísad s těkavým rozpouštědlem za vzniku mikroporézní struktury.

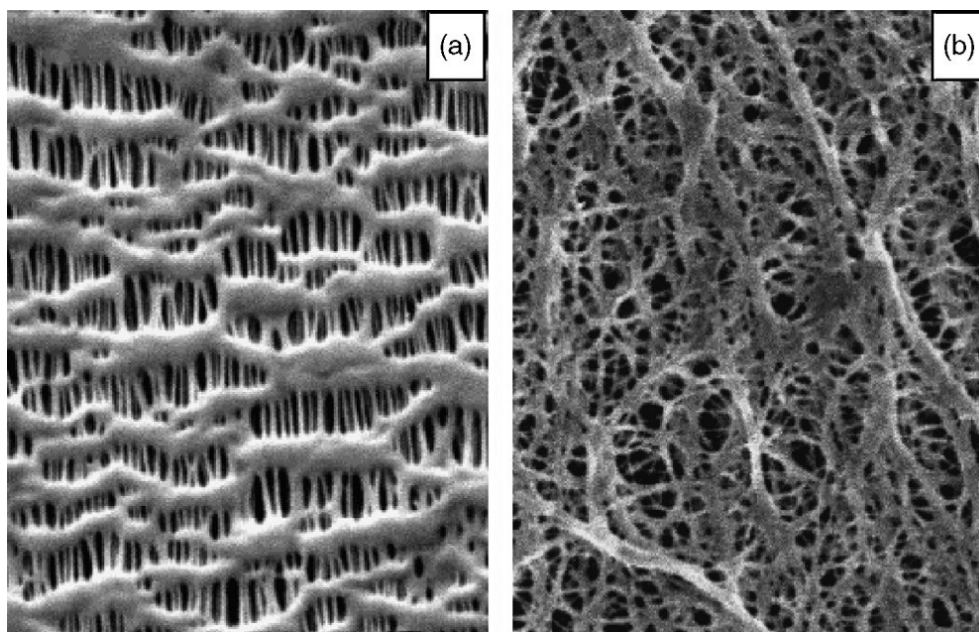
Proces extruze je u mokrého procesu obdobný jako u suchého procesu výroby. Mokrý proces výroby je použitelný jak pro krystalické, tak i pro amorfny polymery a výsledný separátor nemá přesně definovanou strukturu pórů ani mechanickou pevnost. U semikrystalických polymerů probíhá proces tažení před nebo po extrakci pro dosažení

vysoké pórovitosti a velikosti pórů. Bylo prokázáno, že separátory, které byly taženy až po extrakci rozpouštědel a oleje měly širší distribuci pórů než vzorky taženy před extrakcí [66].



Obrázek 2.5 Distribuce pórů separátorů (1) extrakce rozpouštědla po tažení separátoru, (2) tažení separátoru po extrakci rozpouštědla [66].

Na Obrázek 2.6 je zobrazen rozdíl ve struktuře dvou mikroporézních polyolefinových separátorů připravených rozdílnými výrobními procesy. Společně s rozdílnou strukturou pórů mají separátory připravené suchým a mokrým procesem i rozdílné fyzikální vlastnosti.



Obrázek 2.6 Struktura mikroporézních polyolefinových separátorů suchým procesem (a) a mokrým procesem (b) [61].

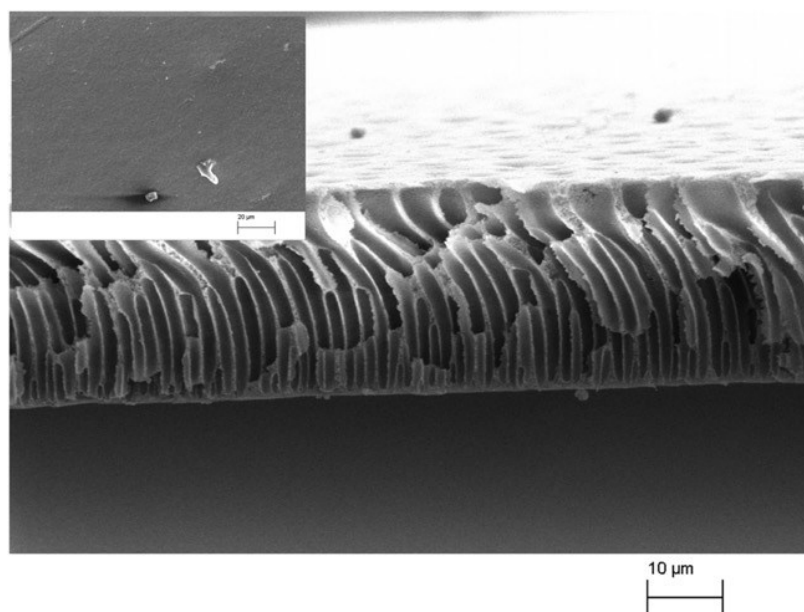
Tabulka 2.10 shrnuje vlastnosti mikroporézních separátorů u různých procesů výroby. Je patrné, že membrány vyrobené suchým procesem se vyznačují vysokou pevností v podélném tahu (MD). Z hlediska mikroporézní struktury jsou separátory vyrobené suchým procesem díky otevřené a přímé porézní struktuře vhodnější pro použití v aplikacích s vysokou hustotou energie akumulátoru. Separátory připraveny mokrou cestou jsou vhodnější pro aplikaci s požadavkem na dlouhou životnost akumulátoru a jejich složitá porézní struktura potlačuje růst dendritů Li na grafitové anodě během rychlého nebo nízkoteplotního nabíjení [61].

Většina mikroporézních polyolefinových separátorů používaných v Li-Ion akumulátorech dosahují tloušťky maximálně 50 μm s průměrem pórů pro 1 μm . Typická tloušťka je 25 μm , u akumulátorů s vyšší kapacitou je používám 10 μm tlustý separátor. Snižováním tloušťky dochází ke zvyšování bezpečnostního rizika v oblasti mechanického průniku. Separátory vyrobené z HDPE ztrácí svou mechanickou integritu při teplotě 137 $^{\circ}\text{C}$. Laminované separátory PP / PE / PP ztrácí svou pevnost při teplotě tání PP (165 $^{\circ}\text{C}$) [67].

Tabulka 2.10 Porovnání vlastností separátorů připravených různými procesy výroby [61].

Výrobce	Celgard	Celgard	Exxon Mobil	Exxon Mobil
Název separátoru	Celgard 2325	Celgar 2340	Tonen-1	Tonen-2
Proces	Suchá	Suchá	Mokrá	Mokrá
Složení	PP / PE / PP	PP / PE / PP	PE	PE
Tloušťka	25 μm	38 μm	25 μm	30 μm
Porozita	41 %	45 %	36 %	37 %
Velikost pórů	0,09 \times 0,04 μm	0,038 \times 0,9 μm		
Pevnost v tahu (MD)	1900 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	2100 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	1500 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	1500 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$
Pevnost v tahu (TD)	135 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	130 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	1300 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	1200 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$
Teplota tání	134/166 $^{\circ}\text{C}$	135/163 $^{\circ}\text{C}$	135 $^{\circ}\text{C}$	135 $^{\circ}\text{C}$
Teplota smrštnění	2,5 %	5,0 %	6,0 ^{MD} /4,5 ^{TD} %	6,0 ^{MD} /4,0 ^{TD} %

Mikroporézní separátory je možné vyrobit i metodou fázové inverze. Metoda fázové inverze patří ke známým metodám výroby mikroporézních separátorů. Tato metoda umožňuje tvorbu pórů bez natahování struktury, čímž se eliminuje teplotní smršťování a dochází k omezení vad způsobených natahováním separátoru při výrobě mokrou nebo suchou cestou. Separátory vyrobené metodou fázové inverze dosahují vysoké iontové vodivosti, ale vyznačují se špatnou mechanickou pevností v tahu i tlaku [68] [69] [70] [71].



Obrázek 2.7 SEM snímek separátoru vyrobeného metodou fázové inverze [70].

2.2.4 Výroba netkaných separátorů

Netkaný separátor je shluk vláken spojených dohromady chemickými, fyzikálními nebo mechanickými metodami. Vlákná mohou být přírodní (celulóza a její chemicky modifikované deriváty) nebo syntetická (polyolefin, polyamid PA, polyimid PI, PTFE, PVDF, PVC) [61] [72].

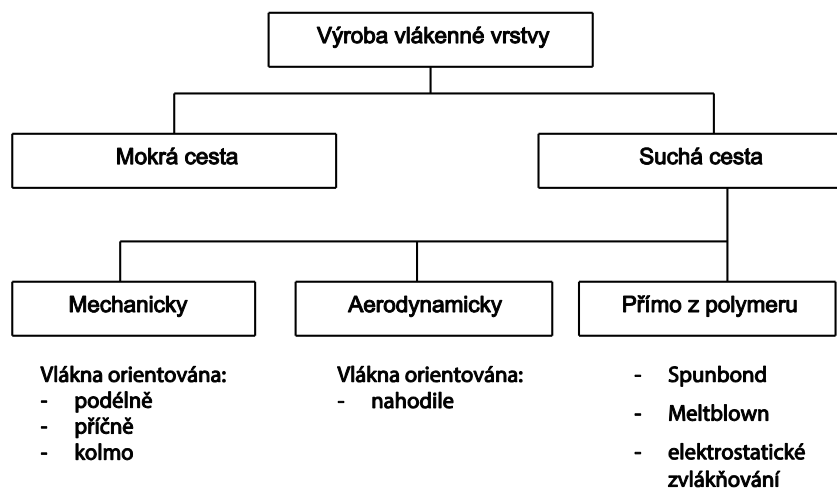
Mezi hlavní způsoby spojování vláken patří lepení pryskyřicí a termoplastické spojování. V prvním případě se pryskyřice nanese na tkaninu, vysuší, tepelně vytvrdí a slisuje. U metody termoplastického spojování mají tavná vlákna nižší teplotu tavení než vlákna základní. Při spřádání jsou termoplastická vlákna vložena do struktury netkané textilie a při lisování mezi vyhřívanými vlákny dojde k jejich roztavení a tím ke spojení základních vláken. U akumulátorových separátorů se využívá výhradně metoda termoplastického spojování pro absenci lepidel a rozpouštědel, které by mohly mít negativní dopad na výkon a stabilitu akumulátoru [73] [74].

Základní technologie výroby a rozčlenění jsou uvedeny na Obrázek 2.8. Takto připravené textilie lze následně upravovat popř. vrstvit [75].

Výroba vláken mokrou cestou spočívá v naplavování. Metoda výroby suchou cestou je zpravidla rozdělena na výrobu:

- Mechanickou.
- Aerodynamickou.
- Příprava z taveniny polymeru.

Proces mechanické výroby vláken spočívá v umístění víčkových mykacích strojů ve sledu za sebou. Tyto stroje vytváří pavučinu, která dopadá na posuvný pás. Vrstvení vláken je u mechanické výroby podélné, příčné, kolmé [76].



Obrázek 2.8 Rozdělení vláken dle technologie výroby [75].

Při aerodynamické výrobě je vláknenná surovina rozvolněna rychle se otáčejícím šubacím válcem, který je opatřen pracovním povlakem. Vlákna jsou následně proudem vzduchu a odstředivou silou přenesena a uložena na pohybující síťový dopravník. Vlákna jsou na rozdíl od mechanické výroby nahodile orientována [75].

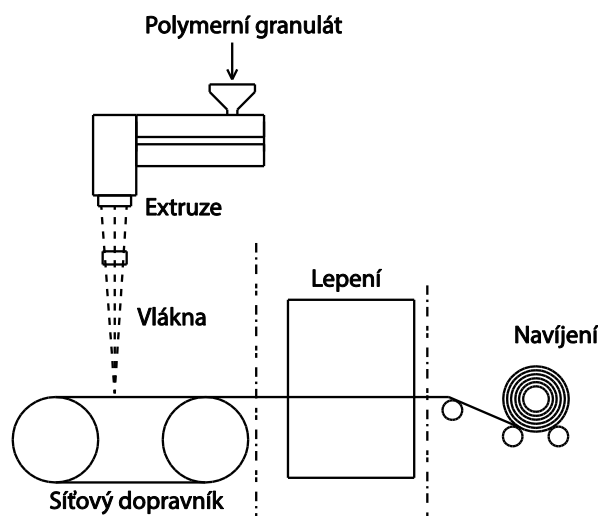
U metody výroby vláknenné vrstvy přímo z taveniny polymeru jsou uváděny dvě metody výroby:

- Spunbond
- Melt – Blown

Technologie Spunbond je vysoce produktivní metoda vhodná zejména pro masovou výrobu [75].

Proces výrobu je možné rozdělit na několik podprocesů [75]:

- Tavení polymeru, který je dodáván ve formě granulátu.
- Zvlákňování pomocí zvlákňovacích trysek.
- Odtah od trubice, případné dlužení.
- Rozkládání filamentů na plochu pohybujícího se síťového dopravníku.
- Zpevnění vláknenné vrstvy.
- Ořezávání okrajů a navíjení.



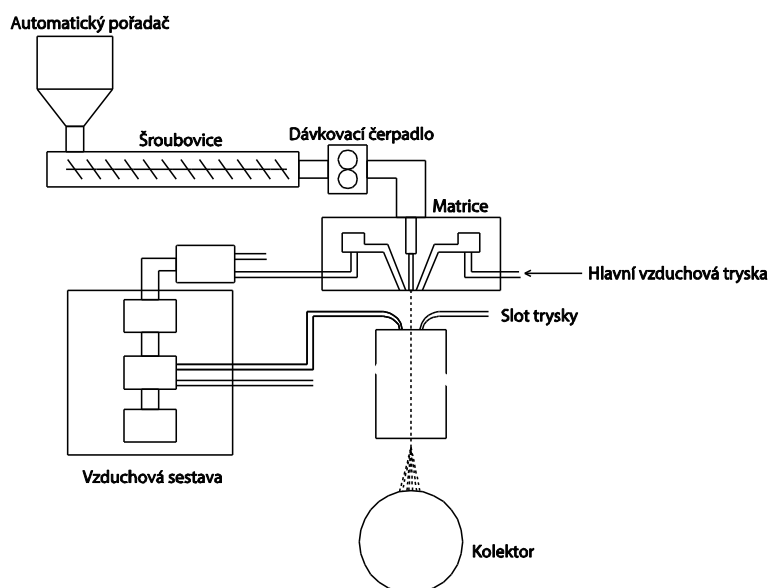
Obrázek 2.9 Technologický postup výroby nanovláknenného filmu metodou Spunbond [77].

Takto připravené filmy se vyznačují vysokou pevností v tahu, jemností povrchu a prodyšností [75].

Technologie Melt – Blown byla komerčně využívána až v 80. letech minulého století. Vlákna vyrobená touto technologií mají v celém objemu různý průměr. Typická jsou vlákna o průměru 2 – 4 μm . Tímto procesem je možné vyrobit vlákna o průměru 0,1 μm – 15 μm [75].

Proces výroby se skládá ze základních operací [75]:

- Tavení polymeru a doprava taveniny k trubici.
- Formování vláken.
- Strhávání taveniny proudem vzduchu, chlazení a formování vláken.
- Formování vláknenné vrstvy na porézním sběrném bubnu nebo pásu.
- Povíjení.
- Navíjení.



Obrázek 2.10 Technologický postup výroby nanovláknenného filmu metodou Spunbond [78].

Nejčastěji používanými polymery jsou polypropylen, polyester a polyamid. Na rozdíl od technologie Spunbond, kterou se zpracovávají polymery běžných vláknářských molekulových hmotností a tedy viskozity taveniny jsou v technologii Melt – Blown používány speciálně vyvinuté nízkomolekulární, vysoce tekuté polymery. Takto připravené textilie se využívají zejména v průmyslu (adhezivní vrstvy, sanitární a hygienické zboží, absorbenty nebezpečných chemikálií, průmyslové sorbenty) [75] [78].

Technologie elektrostatického zvlákňování (electrospinning) byla prezentována na konci 70. let minulého století. Od roku 1993 je technika známá jako electospinning. V devadesátých letech se o metodu elektrostatického zvlákňování začalo zajímat několik výzkumných skupin, zejména skupina Dr. Renekera na Akronské univerzitě. Princip je založen na formování taveniny polymeru ve vlákna vlivem přivedeného silného elektrostatického pole. Takto vzniklá vlákna jsou vlivem elektrostatického pole střídána na podložku [75], [79].

2.2.5 Rotační spřádání – Rotary Jet-Spinning a Forcespinning

Dvě nedávno vyvinuté metody pro zhotovení nanovláken, které spolu krajně souvisí, jsou Rotary Jet-Spinning (RJS) a Forcespinning. Obě technologie používají k vytvoření nanovláknenné struktury rotační trysku spolu s odstředivou energií. Nanovláknna jsou odstředivou silou uložena na stacionární kolektor. V prostoru mezi rotační tryskou a kolektorem dojde k odpaření rozpouštědla, sušení turbulentním proudícím vzduchem a následnému ztuhnutí polymeru a vytvoření vlákna. Pomocí

geometrie trysky, rychlosti otáčení motoru, teploty a typu roztoku polymeru je možné upravovat morfologii, průměr a pórovitost výsledných vláken, ale také strukturu vrstvy. Pokud vznikne požadavek na vytvoření vláken s větším průměrem, je třeba použít více těkavá rozpouštědla popř. pomalejší rychlost otáčení [80].



Obrázek 2.11 Forcespinning Fiberio [81]

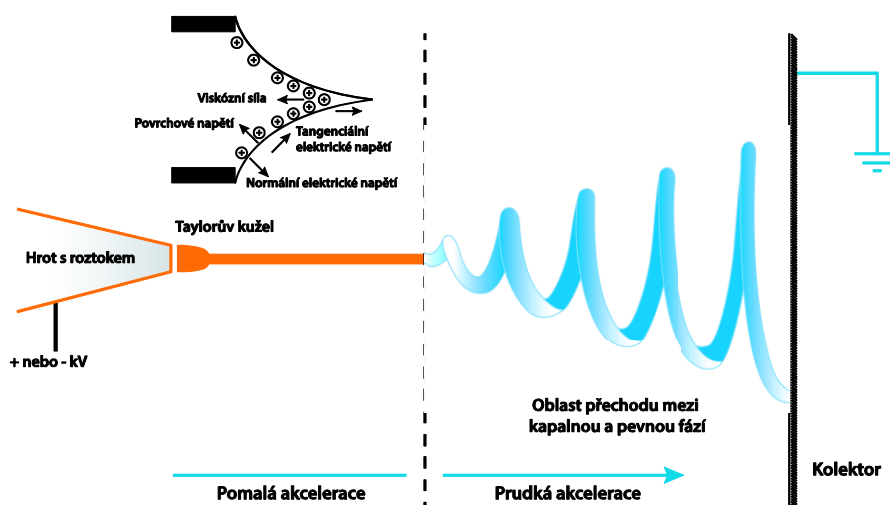
Forcespinning je komerčně dostupné zařízení firmy FibeRio Technology Corporation. Pomocí Forcespinningu je možné vytvářet vlákna PEO, PP, Akrylonitrilbutadienstyren (ABS), Polyvinylpyrrolidon (PVP) a Polystyren (PS) [80], [82]. Forcespinning a RJS mají oproti electrospinningu výhodu v absenci vysokého elektrického napětí a v možnosti vytváření nanovláken z velké škály materiálů [82].

2.2.6 Elektrostatické zvlákňování – electrospinning

Jde o jednoduchou technologii, známou od roku 1930, pro výrobu nekonečných vláken, o průměru okolo 5 nm, vyrobených z různých materiálů od polymerů, kompozitů až po keramiku. Vlastnosti takto připravených vláken nejsou stejné jako u konvenčních vzorků. Elektrostaticky připravená vlákna mají vysoký poměr povrchu k objemu, vynikající mechanické a dielektrické vlastnosti a kontrolovanou velikost pórů. Výborné mechanické vlastnosti vyplývají z průměru vláken, kterého u konvenčních postupů předení nelze dosáhnout [83], [84].

Obrázek 2.12 znázorňuje zapojení zvlákňovacího zařízení. Zařízení má tři hlavní části:

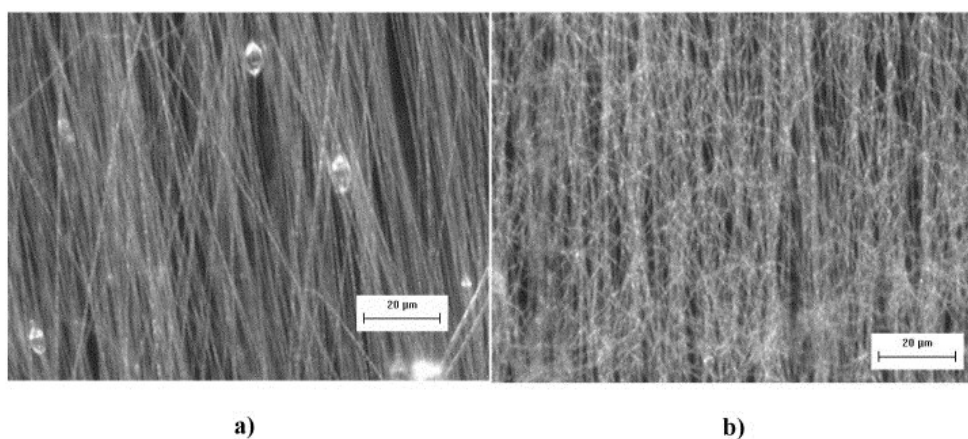
- Vysokonapěťový napájecí zdroj,
- zvlákňovací tryska,
- kolektor.



Obrázek 2.12 Základní schéma zapojení electrospiningu s popisem Taylorova kužele [85], [86].

Jako vysokonapěťový zdroj bývá zpravidla používán stejnosměrný proud, i když použití střídavého proudu je také možné [87].

Na Obrázek 2.13 je zobrazena struktura vláken při použití rozdílných potenciálů. Na snímku a) je zobrazena PEO struktura vytvořena za použití střídavého potenciálu o velikosti 7,5 kV. Je zde patrná značná uspořádanost vláken a zbytky neodpařeného rozpouštědla. Na snímku b) je tentýž materiál při použití stejnosměrného potenciálu 7,0 kV. Nejvýraznější rozdíl mezi vzorky je v uspořádanosti vláken a rozdílném středním průměru vláken. To podporuje hypotézu, že spin vláken je částečně zodpovědný za jejich průměr [87].



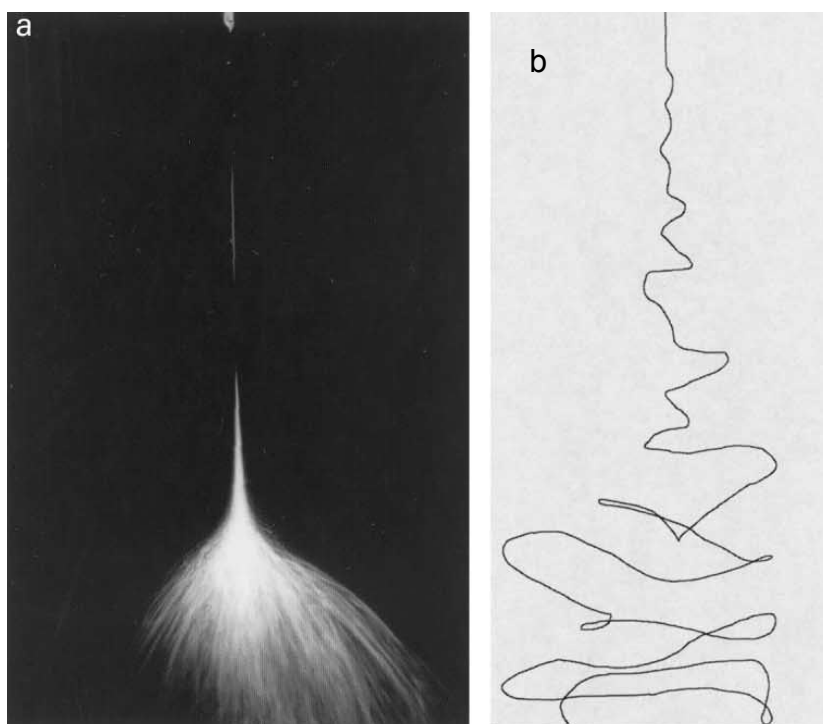
Obrázek 2.13 Struktura vláken PEO při použití a) střídavého, b) stejnosměrného potenciálu [87].

Zvlákňovací tryska, jak je zobrazeno na Obrázek 2.12, je hrot nebo jehla, na který je přiváděn roztok polymeru popř. tavenina. Při přivedení vysokého napětí (obvykle v rozmezí 1 – 30 kV) na zvlákňovací trysku dojde k indukci náboje v polymeru

a v důsledku toho jsou na povrchu polymeru zaznamenány dva typy elektrostatických sil. Jednou z nich je síla Coulombovská, která je dána neseným nábojem a odstředivá, která je daná rotací kapiláry [88]. Působením těchto elektrostatických interakcí dojde k vytažení hmoty roztoku směrem ke kolektoru a vytvoření tzv. Taylorova kužele, z něhož jsou produkována submikronová vlákna. Taylorův kužel je možné udržovat dlouhou dobu při zajištění neměnných elektrických podmínek. V tomto případě je rychlost proudění závislá na vlastnostech roztoku [89], [90].

Vytažené vlákno se pak na cestě ke kolektoru dlouží a dále štěpí, přičemž dochází k obrovskému nárůstu povrchu, který je spojen s masivním odchodem rozpouštědel. Při vhodném uspořádání elektrod, nastavení stroje a správné volbě rozpouštědel pak dopadají na kolektor již suchá vlákna, která mají submikronové průměry. Náboj, který vytahovaná hmota nese, a který má stejnou polaritu jako je náboj zvlákňovací elektrody, je pak odveden na kolektor, který zpravidla bývá uzemněn [91], [92]. Touto metodou je možné vytvořit vlákna o průměru v rozmezí od desítek nanometrů po mikrometry až z padesáti různých typů organických polymerů [79].

Nestabilita vlákna v oblasti prudké akcelerace je vnímána jako základní parametr při tvorbě submikronových vláken. Pohled na oblast mezi hrotem a kolektorem naznačuje rozptýl vlákna v oblasti prudké akcelerace, viz (a). Na Obrázek 2.14 (a) se zdá, že kuželový tvar je tvořen svazkem několika vláken. Jedná se však o stopu jednoho vlákna, na které působí elektrostatické pole. Pro zvýšení přehledu je stopa vlákna zobrazena na (b) [93].



Obrázek 2.14 Zobrazení oblasti pomalé a prudké akcelerace vlákna PEO (a) expoziční doba 1/250 s, (b) expoziční doba 18 ns, znázornění stopy vlákna [93].

Elmarco – Nanospider™

Technologie firmy Elmarco Nanospider™ byla vyvinuta v úzké spolupráci s Technickou univerzitou v Liberci v České republice. Patentovaná technologie je schopna produkovat konzistentní síť nanovláken o průměru 50 až 300 nm, přibližně 1000 krát menší než lidský vlas. Extrémně jemná vlákna poskytují mimořádně vysokou povrchovou plochu, přibližně 150 krát větší než u běžně používaných Spunbond nebo celulózových vláken [94].

Technologie Nanospider™ umožňuje výrobu nanovláken z vodou rozpustných polymerů, z polymerů ředitelných rozpouštědly (kyseliny nebo bipolární roztoky) či z meltů (taveniny polymerů). Tato technologie je vhodná pro výrobu organických a anorganických vláken [95].



Obrázek 2.15 Nanospider™ [96].

Nanospider™ electrospinning může zpracovávat širokou škálu polymerů v průměru 50 až 300 nm do netkaných pásů 0,1-5 g/m². Vláknna jsou tvořena elektrostatickým polem z tenké vrstvy vodného roztoku nebo rozpouštědla a polymerů. [94].

Systém Nanospider™ využívá technologii podobnou elektrostatickému spřádání. Pomocí vysokorychlostního rotačního válce s tryskami (popř. struny) dojde k vytvoření vláknna. Tento systém má vysokou produktivitu, ale vláknna nejsou tak jemná jako při použití zvlákňování z kapiláry [94].

2.2.7 Požadavky na separátor

Tloušťka

Komerčně využívané akumulátory obsahují tenké mikroporézní separátory o tloušťce menší než 20 μm. Li-Ion akumulátory, které se používají do aplikací EV / HEV, vyžadují silnější separátory o tloušťce okolo 40 μm. Tloušťka separátoru koreluje s vyšší mechanickou pevností, a tím s nižší pravděpodobností punkce při montáži akumulátoru. Větší objem separátoru má však za následek úbytek aktivní hmoty v akumulátoru při stejném typu pouzdra, protože tenčí separátory umožní použití větších elektrod [15], [97].

Porozita

Pórovitost separátoru stanovuje, jak snadno se mohou ionty pohybovat mezi elektrodami. Vyšší pórovitost znamená volnější pohyb iontů a menší vnitřní odpor.

V komerčních akumulátorech se využívají separátory s pórovitostí 35 – 50 %. Faktory, které ovlivňují přenos energie a bezpečnost jsou [15]:

- Počet / objem pórů v separátoru.
- Velikost pórů.
- Průchod iontu přes separátor.

Smáčivost a smáček rychlost

Dvě důležité fyzikální vlastnosti u separátorů jsou absorpce a retence elektrolytu. Separátory by měly být schopny absorbovat a udržet ve svém objemu velké množství elektrolytu. Tyto vlastnosti jsou důležité zejména u uzavřených akumulátorů, kde není k dispozici žádný volný elektrolyt. Špatná smáčivost separátoru může negativně ovlivnit kapacitu akumulátoru. Rychlost smáčení může ovlivnit i dobu plnění v reálných akumulátorech [15].

Rychlost smáčení určuje typ polymeru (povrchová energie), velikost pórů, pórovitost a struktura povrchu. U hydrofobních separátorů lze smáčivost zajistit plasmatickým ošetřením nebo surfaktantem (smáčedlem).

Chemická stabilita

Stabilita akumulátoru je ovlivněna mimo jiné i chemickými vlastnostmi separátorů. Separátor by měl být odolný redukčním i oxidačním dějům a nesmí zhoršovat a ztrácet mechanickou pevnost. Separátor by také neměl uvolňovat nečistoty, které by mohly interferovat s funkcí akumulátoru. Separátor musí být schopen odolat korozivní povaze elektrolytu při teplotách až 75 °C. Čím lépe odolává separátor oxidačním a redukčním dějům a zároveň korozivním vlastnostem, tím se prodlužuje jeho životnost. Polyolefiny vykazují vysokou odolnost vůči běžně používaným chemikáliím, dosahují dobrých mechanických vlastností. PP separátory jsou odolnější proti oxidaci na rozdíl od PE separátorů [15], [16].

Elektrická a mechanická pevnost

Separátory musí být dostatečně pevné, aby se zabránilo proražení resp. pronikání elektrodového materiálu přes separátor (dendrity lithia). Pro většinu aplikací bylo empiricky dokázáno, že síla průniku by měla být alespoň 0,248 g·m⁻¹ [15], [16].

Teplotní stabilita

Teplotní stabilita hraje důležitou roli u separátorů používaných v průmyslu. Je třeba, aby byly separátory odolné zvýšené teplotě při použití v reálném článku (klimatické podmínky, zahřívání zařízení). Separátory jsou vystaveny zvýšené teplotě i při sestavování akumulátoru. Pro zajištění absence vody v akumulátoru jsou separátory před vložením do pouzdra sušeny ve vakuu při teplotě nad 80 °C. Za těchto podmínek se

nesmí separátor smrštít, popř. svrážtit. Obecně platí, že se separátor nesmí svrážtit o 5 % za dobu 60 minut při teplotě 90 °C ve vakuu, a to jak v podélném, tak i v příčném směru [15], [16].

2.2.8 Separátor – vlastnosti a charakterizace

Separátory jsou charakterizovány funkčními a strukturálními vlastnostmi. Strukturální vlastnosti zahrnují zejména, tloušťku, velikost a distribuci pórů, pórovitost a různé chemické a fyzikální vlastnosti, jako je chemická stabilita a absorpce elektrolytu. Funkční vlastnosti popisují propustnost, konduktivitu, permitivitu a měrný elektrický odpor. Při charakterizaci separátorů dle funkčních a strukturálních vlastností lze stanovit závislost mezi nimi a výkonem Li-Ion akumulátoru.

Tabulka 2.11 Obecné požadavky na Li-Ion separátor [16].

Parametry	Požadavky
Tloušťka	< 25 μm
Měrný elektrický odpor	< 2 Ω·cm ²
Velikost pórů	< 1 μm
Pórovitost	~ 40 %
Elektrická pevnost	> 0,248 g·m ⁻¹
Smrštění	< 5 %
Pevnost v tahu	< 2 % při tlaku 700 kPa
Smáčivost	Kompletní smočení v celém objemu akumulátoru [100].
Chemická stabilita	Dlouhodobá stabilita
Rozměrová stabilita	Mechanická stálost, teplotní odolnost

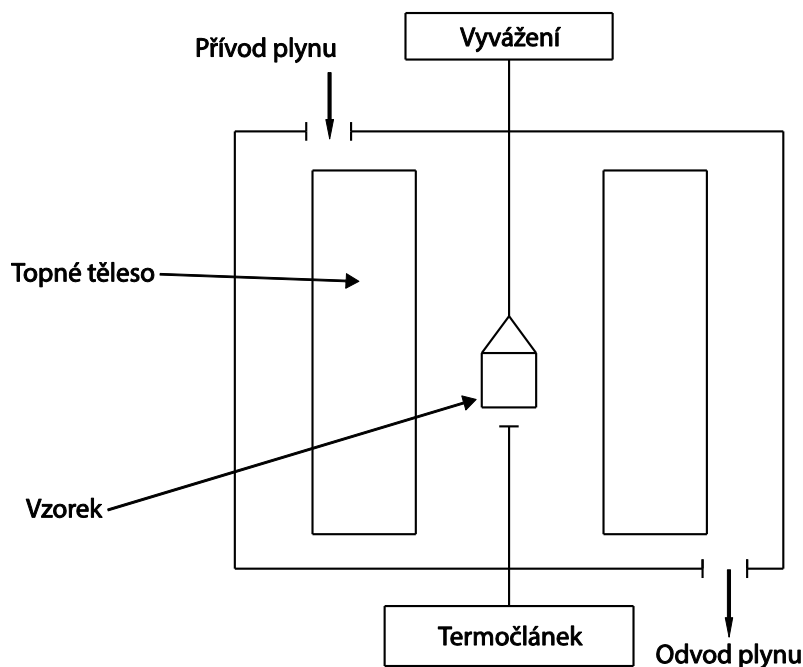
3 Fyzikální a elektrochemické vlastnosti

3.1 Fyzikální vlastnosti

3.1.1 Termická analýza – Termogravimetrie (TGA)

Metoda termické analýzy patří mezi nejdůležitější fyzikálně-chemické techniky, které se využívají pro analýzu širokého spektra materiálů (kovy, organické a anorganické látky, polymery). Tato metoda stanovuje ztráty hmotnosti v závislosti na teplotě a čase. TGA je možné použít u polymerů ke kvalifikaci hmotnostních změn spojených s přechody nebo degradačními procesy. TGA poskytuje pro daný polymer charakteristickou křivku, která jej přesně definuje při konkrétních teplotách [98], [99].

Princip měření spočívá v umístění vzorku do pece a pomocí citlivých vah je sledována změna hmotnosti. Změna hmotnosti je zaznamenána při konstantní teplotě nebo při nastaveném teplotním profilu [99].



Obrázek 3.1 Schema termického analyzátoru [99].

Uspořádání typického znázornění TGA je na Obrázek 3.1. Vyvažovací systém umožňuje detekovat změny hmotnosti až v rozsahu 1 μg . Ohřev komory zajišťuje dosažení teploty až do 2800 $^{\circ}\text{C}$ s krokem 0,1 – 300 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. TGA křivka zobrazuje hmotnostní ztrátu vzorku v závislosti na teplotě nebo v diferenciálním tvaru, kde je změna hmotnosti vzorku v čase vynesena jako funkce teploty. TGA křivky mohou sloužit také ke kvalitativní analýze porovnáním proměnných, jako jsou rozsah teplot nebo aktivační energie rozkladu [99].

3.1.1 Tepelná odolnost

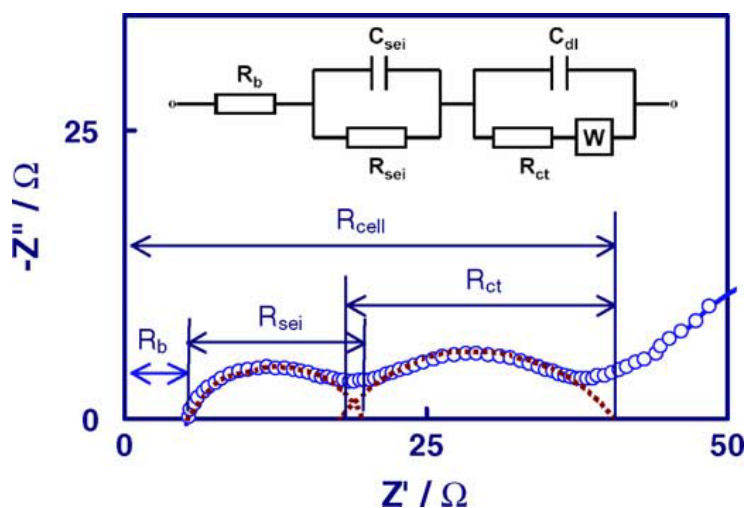
Pro zajištění dobrých elektroizolačních vlastností i při zvýšených teplotách je nutné, aby použitý separátor neměnil svou velikost a pevnost a při změně teploty byl stabilní. Při zajištění těchto kritérií nedojde k elektrickému kontaktu mezi elektrodami. Teplotní stabilita separátoru se testuje při zvýšené teplotě po určitou časovou dobu. Společně s TGA analýzou nám pak výsledky zajistí dostatečný přehled o chování a vlastnostech separátorů.

3.2 Elektrochemické vlastnosti

3.2.1 Impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je technika pro měření impedance systému při různých budících frekvencích. EIS je neinvazivní testovací procedura, kterou lze provádět v průběhu provozu nebo testování.

EIS Li-Ion akumulátoru je zobrazena na Obrázek 3.2 a je tvořena dvěma částečně překrývajícími se půlkruhy a chvostem při nízkých frekvencích. Tato závislost jde popsat náhradním obvodem. R_b je odpor cely, který představuje elektrickou vodivost elektrolytu, separátoru a elektrody. R_{sei} a C_{sei} jsou odpor a kapacita vrstvy polovodičového rozhraní vytvořeného na povrchu elektrody. Tomu odpovídá půlkruh při vysokých frekvencích. R_{ct} a C_{dl} představují faradický náboj přenosu odporu a kapacitu dvojvrstvy. Tomu odpovídá půlkruh při středních frekvencích. W je Warburgova impedance, které odpovídá chvost při nízkých frekvencích a představuje difúzní pochody na rozhraní aktivní hmoty a elektrolytu [101], [102].



Obrázek 3.2 EIS a náhradní obvod Li-Ion akumulátoru [101].

Impedanční spektroskopie patří mezi metody pro měření iontové vodivosti separátorů v akumulátoru. Iontová vodivost je jednou ze základních vlastností separátoru, která ovlivňuje ohmické ztráty v akumulátoru. Vodivost ovlivňuje výkon a generaci odpadního tepla [99].

Iontovou vodivost separátoru lze vypočítat z rovnice:

$$\sigma = \frac{d}{R_s S} \text{ [S cm}^{-1}\text{]}, \quad (2)$$

kde R_s je celkový odpor separátoru, d a S jsou tloušťka a plocha separátoru [92], [103].

3.2.2 Měření vnitřního a povrchového odporu separátorů

Kvalita a stav separátorů jsou charakterizovány mimo jiných veličin také hodnotou vnitřní rezistivity (měrného vnitřního odporu) a povrchové rezistivity (měrného povrchového odporu). Vnitřní rezistivita materiálu se rovná poměru intenzity elektrického pole a proudové hustoty uvnitř vzorku. Povrchová rezistivita materiálu se rovná poměru intenzity elektrického pole a proudové hustoty na povrchu vzorku [105].

Měření vnitřní rezistivity se převádí na měření vnitřního odporu R_v , který se počítá z proudu procházejícího vnitřkem izolantu mezi měřicí a napěťovou elektrodou a z přiloženého napětí. Odpor lze také měřit přímo megaohmmetrem, ρ_v se vypočítá z rozměrů vzorku (elektrodového systému) a odporu R_v . Platí:

$$\rho_v = R_v \frac{\pi D_1}{4h} \quad (3)$$

Podobně se ze změřeného povrchového odporu R_p vypočítá měrný povrchový odpor ρ_p podle vztahu:

$$\rho_p = \pi \frac{(D_1+c)}{c} R_p \quad (4)$$

kde D_1 je průměr měřicí elektrody a c je šířka mezery [106].

3.3 Zobrazovací metody

3.3.1 Environmentální rastrovací elektronový mikroskop (ESEM)

Pro získání morfologie povrchu polymerního materiálu je možné využít environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu. Hloubka ostrosti u ESEM mikroskopu je obvykle 300 - 600 krát větší než u optického mikroskopu. Většina rastrovacích mikroskopů má zvětšení v rozmezí od 20x až 100 000x. Využití ESEM mikroskopu zajišťuje možnost sledovat morfologii povrchu nevodivého materiálu bez nutnosti vytváření tenkých vodivých povlaků jako u SEM mikroskopu. Speciální konstrukce ionizačního detektoru umožňuje snímání sekundárních elektronů za přítomnosti vodních par při tlaku 200 – 2 000 Pa [99].

Pro získání více informací můžeme využít Energiově disperzní spektroskopii (EDS) umožňující využití skenovacího elektronového mikroskopu pro prvkovou analýzu měřených separátorů.

V této práci byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan VEGA3 a Tescan FERA3 (prototypové zařízení umístěné v prostorách společnosti ON Semiconductor – projekt AMISPEC) .

4 Experimentální část

4.1 Výběr vhodných separátorů pro použití v lithium-iontových akumulátorech

Pro měření bylo v první řadě nutné vybrat vhodné separátory, které je možné použít spolu s lithními soli obsaženými v lithium-iontových akumulátorech. Z dosavadních výsledků a z literatury jsme se zaměřili na separátory Celgard, Whatman, na UETE používaný skelný separátor, výrobce Papírny Pernštejn a na separátory vyrobené společností Nafigate Corporation, a.s. (dále v textu uváděno jako Nafigate). V rámci inovačního vouchery Libereckého kraje, který UETE získal v roce 2013-2014, byla finančně podpořena spolupráce se společností Nafigate. Cílem projektu bylo pokračovat v započatém vývoji nanovláknenného separátoru, které bude možné použít v lithium-iontových akumulátorech. V rámci spolupráce se společností Nafigate Corporation, a.s. bylo postupně vyvinuto 17 nanovláknenných separátorů ve třech várkách. Rozdíly v receptu byly mezi jednotlivými várkami dány průběžným měřením v laboratořích UETE a jde o dílčí výsledky této disertační práce. Výroba a změny výrobního receptu byly v režii společnosti Nafigate Corporation (s touto společností byla sepsána NDA smlouva z důvodu možného budoucího patentového řízení v oblasti nanovláknenných separátorů).

Experimentální část bude dodržovat obdobné rozdělení, jako bylo použito v teoretické části této práce. První část se bude zabývat fyzikálními vlastnostmi testovaných separátorů, v druhé části se zaměříme na elektrické vlastnosti vybraných separátorů. V poslední části bude pomocí elektronového mikroskopu zobrazena struktura a morfologie povrchu vybraných separátorů.

4.1.1 Použité separátory

Pro experimentální část byly separátory rozděleny do pěti skupin. Separátory dodané společností Nafigate byly rozděleny do tří skupin v závislosti na době dodání. Další skupinou byly dlouhodobě komerčně používané separátory od společnosti Celgard a na UETE používané separátory od společnosti Skelný Pernštejn a Whatman. Poslední skupinou byly separátory vyrobené v laboratořích UETE na zařízení Forcespinning Fiberio. Podrobnější popis vzorků je uveden v Tabulce 4.1. Jsou zde uvedeny informace o výrobcích, použité materiály a tloušťka jednotlivých vzorků při použití kompresního zatížení. Poměry použitých materiálů u vzorků společnosti Nafigate nebyly uvedeny z důvodu citlivosti údajů.

Tabulka 4.1 Separátory použité pro experimentální měření, základní charakteristika

Název vzorku	Výrobce	Material	Typ / způsob výroby	Tloušťka-komprese [μm]
01_2_0606	Nafigate Corporation a.s.	PESU,	Elektrospining	23
03_0606_1	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	22
04_0606_1	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	31
05_0606_1	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	37
06_0606_1	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	26
07_0606_1	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP, PVDF	Elektrospining	20
1_051113	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	34
2_251013	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	19
3_061113	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	24
4_241013	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	35
5_230813	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	23
8_161013	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP	Elektrospining	23
AM_0_2802	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP, PVDF	Elektrospining	21
BS_26_4_3L	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP, PVDF	Elektrospining	177
BS_2602_23L	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP, PVDF	Elektrospining	140
BS_PVDF72	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP, PVDF	Elektrospining	75
PVDF_54091112	Nafigate Corporation a.s.	PESU, PVP, PVDF	Elektrospining	63
CELGARD 2400	Celgard, LLC	PP, PE	Mikroporézní	27
CELGARD 3401	Celgard, LLC	PP, PE	Mikroporézní	25
CELGARD 5550	Celgard, LLC	PP, PE	Mikroporézní	85
Skelný - Pernštejn	Papírna Perštejn spol. s.r.o.	Sklo	Netkanny	218
Whatman	Whatman plc	Papír, křemenné sklo	Netkanny	133
Fib_1	UETE FEKT	PA6	Forcespinning	109
Fib_2	UETE FEKT	PUR	Forcespinning	31
Fib_3	UETE FEKT	PUR	Forcespinning	25

4.2 Fyzikální vlastnosti

V této části experimentální práce budou popsány výsledky z měření výše uvedených separátorů. Důraz bude kladen zejména na zachování mechanických vlastností vlivem zvýšené teploty a rozměrovou stálost.

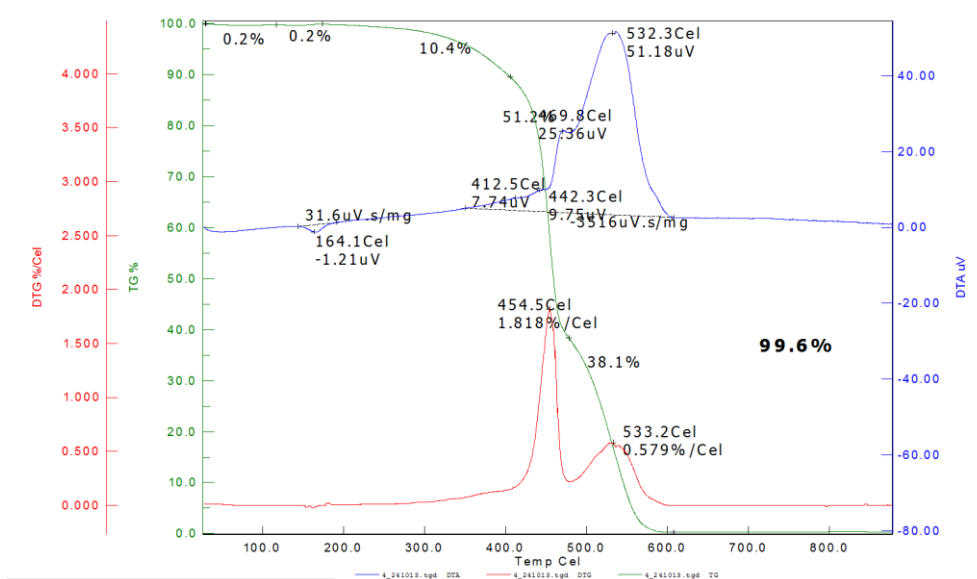
4.2.1 Termická analýza – Termogravimetrie (TGA)

Pro kvalifikaci hmotnostních změn u vybraných separátorů byla využita metoda termické analýzy. Za pomoc při měření bych chtěl poděkovat kolegovi Ing. Vítu Kašpárkovi ze Středoevropského Technologického Institutu VUT (CEITEC).

Pro analýzu byly vybrány vzorky 4_241013, 05_0606, AM_0_28_02, Celgard 5550 a Fib_2. Vstupní podmínky byly následující. Teplota v komoře byla nastavována v rozsahu 35 – 900 °C, doba expozice byla 10 minut v argonové atmosféře. Naměřená

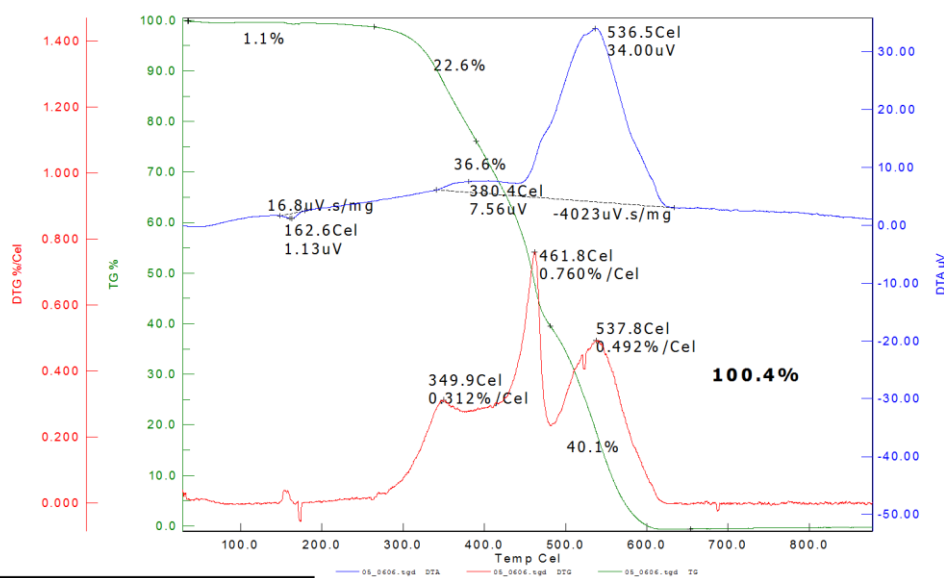
data korelují s očekávanými hodnotami měření, až na poněkud vyšší teplotu rozkladu u všech dodaných vzorků a vyšší teplotu tavení vzorků. Teplota tavení všech měřených separátorů (výjimkou byl separátor Fib_2) byla stanovena poklesem hodnoty DTA resp. pomocí endotermního píku při 160 – 170 °C.

U všech vzorků připravených společností Nafigate došlo při narůstající teplotě ke dvěma fázovým přeměnám v rozmezí teplot 400 – 600 °C. Tato změna je zobrazena na derivační termogravimetrické křivce. Diferenční termickou analýzou a exotermním píkem byly tyto přeměny potvrzeny. Mezi fázovými přeměnami navíc došlo ke zpomalení úbytku hmotnosti. Úbytek hmotnosti u vzorku 05_0606 byl naměřen 100,4 %. Tento výsledek byl nereálný a chyba byla způsobena ořesem a rozvážením vahadel při zahájení měření. U zbylých vzorků byl úbytek v rozmezí 99,5 – 99,9 %.

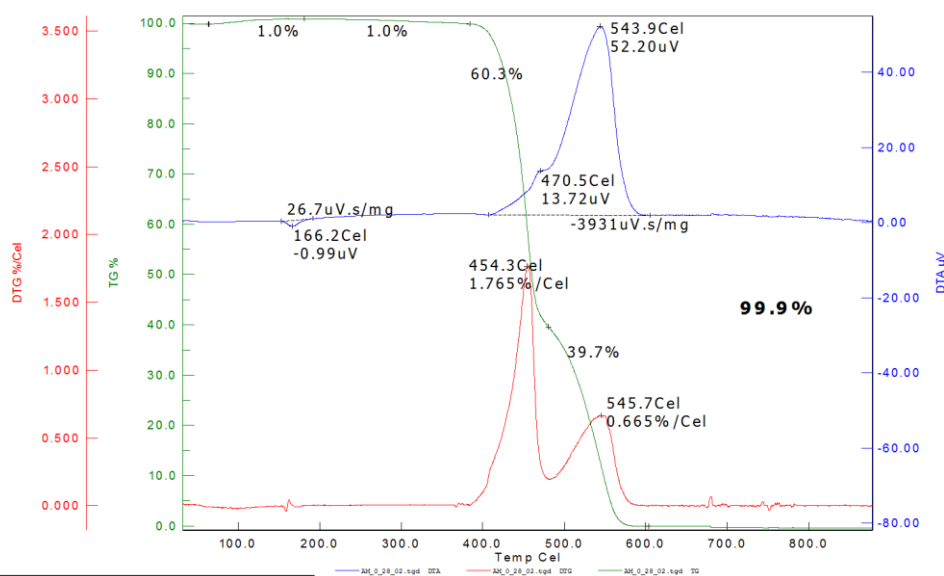


Obrázek 4.1 TG/DTA charakteristika – vzorek 4_241013, úbytek hmotnosti 99,6 %

Nanovláknenné separátory pro lithium-iontové akumulátory

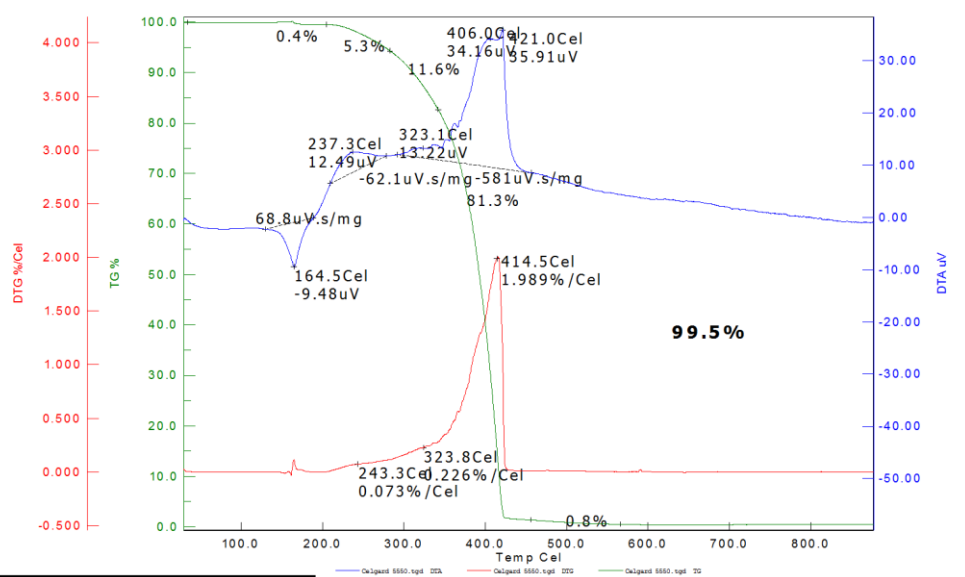


Obrázek 4.2 TG/DTA charakteristika – vzorek 05_0606, úbytek hmotnosti 100,4 %



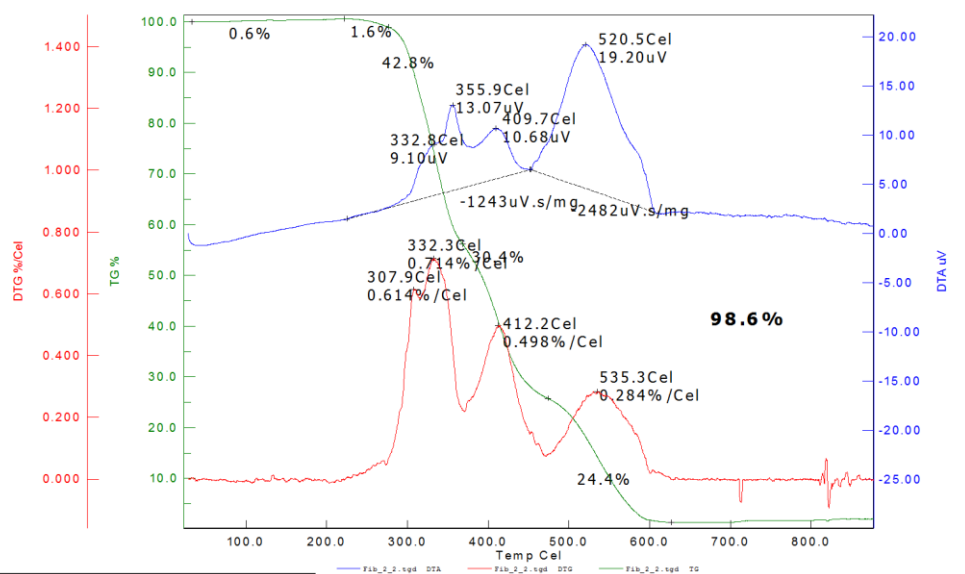
Obrázek 4.3 TG/DTA charakteristika – vzorek AM_0_28_02, úbytek hmotnosti 99,9 %

U komerčního vzorku CELGARD 5550 došlo k fázové přeměně v jednom kroku při teplotě 414 °C a po fázové přeměně došlo u vzorku k prudkému úbytku hmotnosti, jak je vidět na obrázku 4.4.



Obrázek 4.4 TG/DTA charakteristika – vzorek CELGARD 5550, úbytek hmotnosti 99,5 %

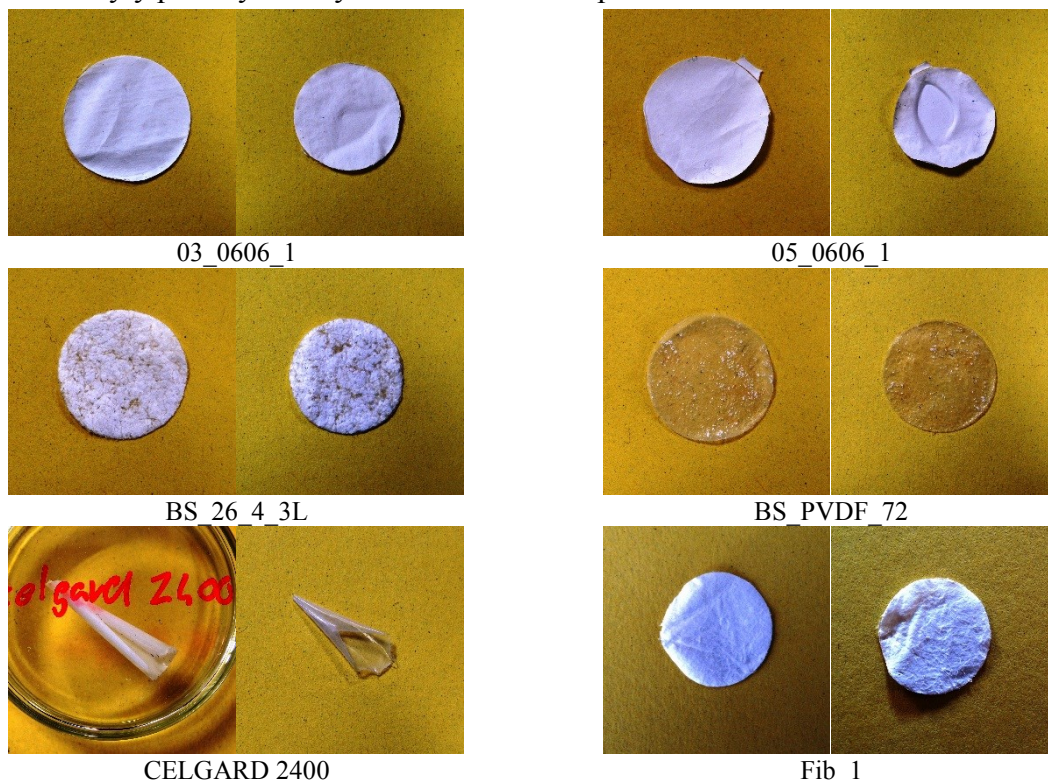
U vzorku Fib_2 došlo ke třem fázovým přeměnám v rozmezí teplot 290 – 550 °C. Tvar a velikost píků koreluje s TG křivkami polyuretanu. Celkový úbytek hmotnosti byl naměřen 98,6 %. Teplota tavení byla podle drobného endotermního píku stanovena na 230 °C.



Obrázek 4.5 TG/DTA charakteristika – vzorek FIB_2, úbytek hmotnosti 98,6 %

4.2.2 Tepelná odolnost

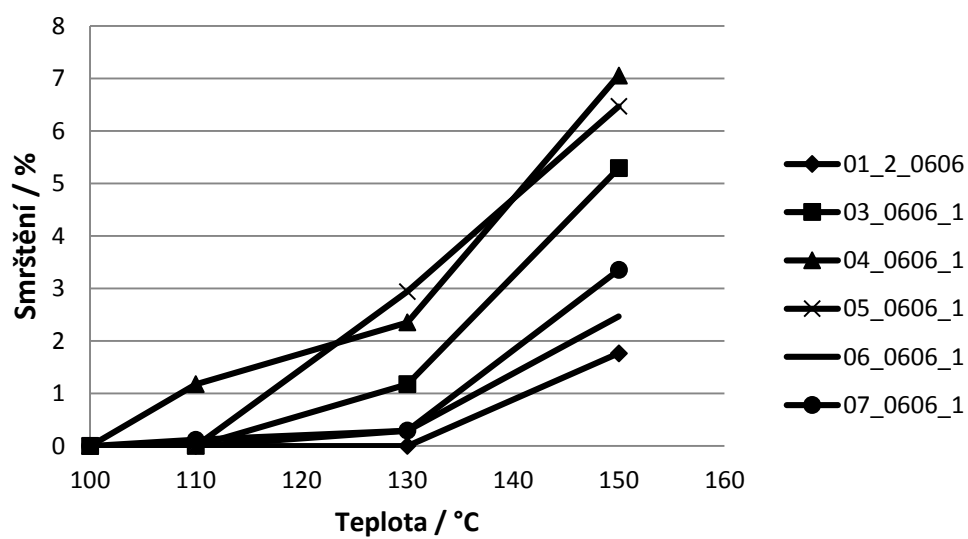
Tepelná odolnost vybraných separátorů byla měřena pomocí laboratorního topného hnízda z možností přesného měření teploty. Měření probíhalo v několika krocích, kdy byly u separátorů nejdříve změřeny rozměry, poté byly separátory nafoceny a následně v několika krocích zahřáty na teplotu až 150 °C. Doba expozice byla 1 hodina pro teploty 110, 130 °C a 150 °C. Na vzorcích byl zkoumán vzhled, pevnost a smrštění. K přesnému změření byly použity vzorky kruhového tvaru s průměrem 17 mm.



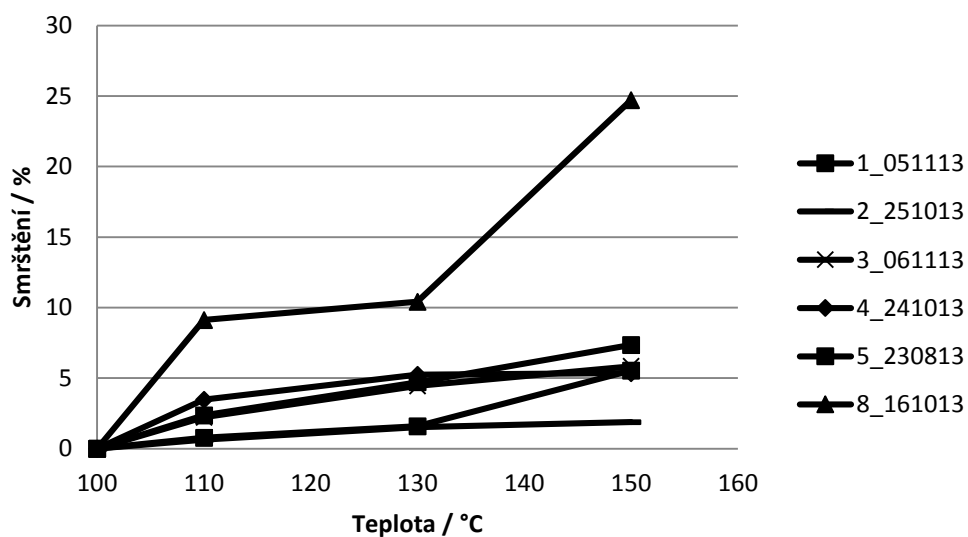
Obrázek 4.6 Náhledy separátoru před (vlevo) a po (vpravo) teplotním zatížení 150 °C / 2 hodiny

Všechny separátory byly nasnímány před teplotním zatížením a ihned po něm, jak je vidět na obrázku 4.6. Vzorky byly změřeny vždy 10x, aby byl stanoven rozdíl v rozměru před a po zatížení. Výsledné rozdíly průměrů byly vyneseny do grafu jako procentuální změna vztažená k teplotě.

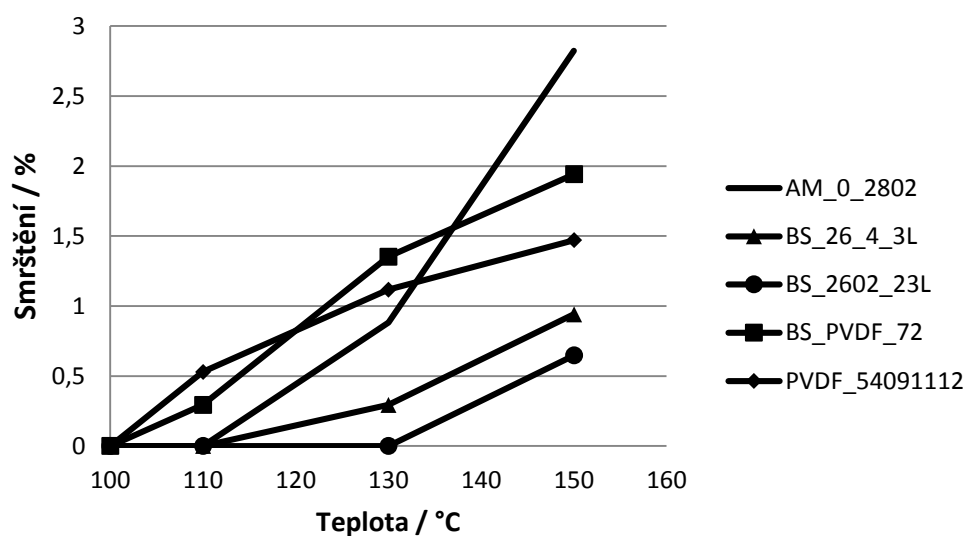
Vzorky společnosti Nafigate dosáhly velmi dobrých výsledků, co do změny rozměrů resp. smržitelnosti, tak i co do materiálových změn. Jejich mechanická stálost byla také velmi dobrá a u vzorků nedošlo k razantnímu pokřivení. Nejhorších výsledků v oblasti zachování rozměrů dosáhly vzorky společnosti CELGARD.



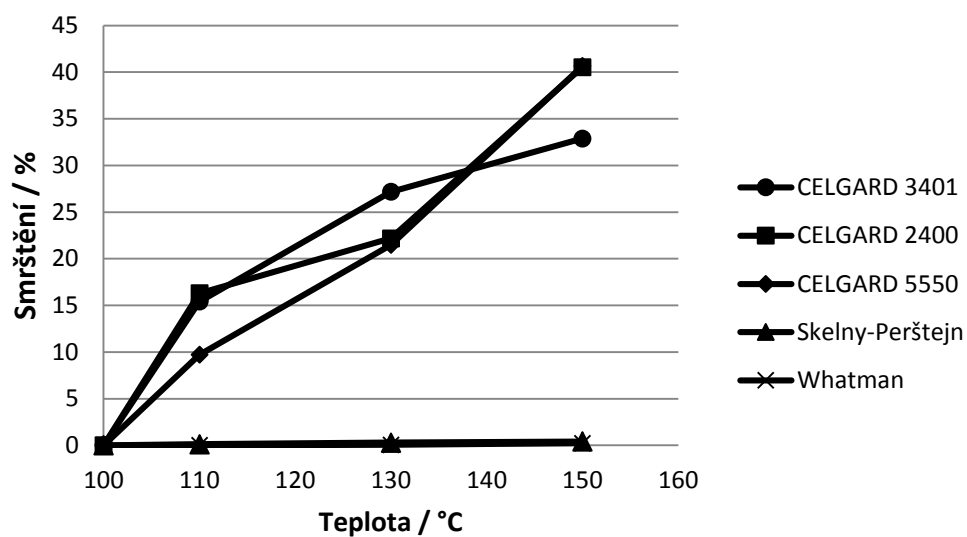
Obrázek 4.7 Graf závislosti smrštění na teplotě – Nafigate



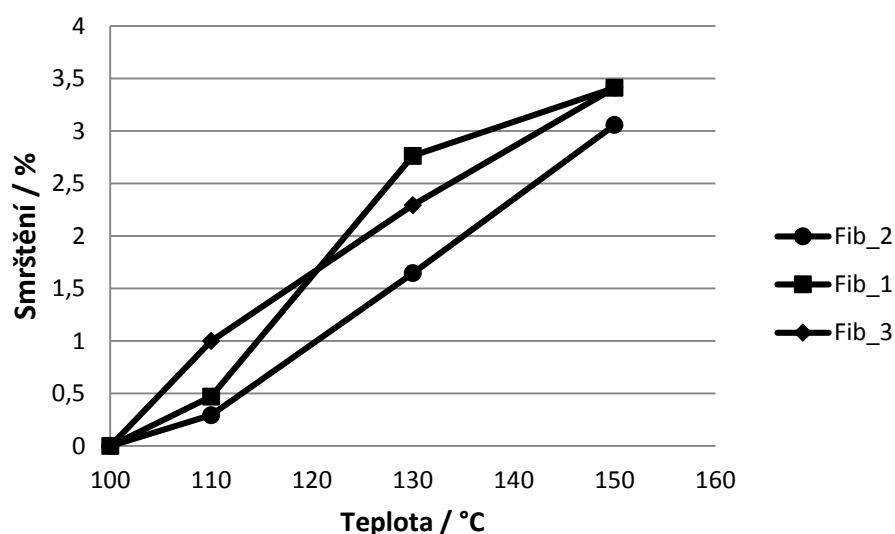
Obrázek 4.8 Graf závislosti smrštění na teplotě – Nafigate



Obrázek 4.9 Graf závislosti smrštění na teplotě – Nafigate



Obrázek 4.10 Graf závislosti smrštění na teplotě – Komerční vzorky



Obrázek 4.11 Graf závislosti smrštění na teplotě – Fiberio

Na obrázcích 4.7 – 4.11 jsou zobrazeny grafy závislosti smrštění vzorků na teplotě. U vzorků společnosti Nafigate bylo dosaženo velmi dobrých výsledků. Povrchová stálost byla téměř neměnná až do teploty 130 °C, kdy změna rozměrů byla maximálně 5 % (pokud neuvažujeme vzorek 8_1610133 s 10,5 %). K většímu smrštění došlo až po překročení hranice 130 °C. Při nejvyšší testované teplotě byla maximální změna velikosti u Nafigate separátorů 7,4 % z jejich původní velikosti (pokud neuvažujeme vzorek 8_1610133 s 25 %). I pokrivení resp. zkroucení separátorů bylo minimální a vzorky vykazovaly dobrou mechanickou stálost.

Komerční vzorky CELGARD dosáhly maximálního smrštění při teplotě 130 °C okolo 20 – 25 %, při plném teplotním zatížení 33 – 41 % ze své původní velikosti. Změna velikosti na teplotě měla téměř lineární charakter. Vzorky Whatman s Skelný – Pernštejn byly neměnné a rozměry byly stálé.

U vzorků z Forcespinningu byla změna rozměru závislá na zvyšující se teplotě a maximální hodnota smrštění byla 3,4 %.

4.3 Elektrické a elektrochemické vlastnosti

Funkčnost separátoru resp. celého akumulátoru přímo závisí na jeho elektrických a elektrochemických vlastnostech. K tomu se využívají metody impedanční spektroskopie a metody pro měření vnitřního a povrchového odporu. Všechny testované separátory byly pomocí těchto metod proměřeny a výsledky jsou uvedeny v kapitolách níže.

4.3.1 Impedanční spektroskopie (EIS)

Metoda impedanční spektroskopie pracuje na principu aktivování měřícího systému, v našem případě měřící cely s měřeným separátorem a elektrolytem, proudovým signálem sinusového tvaru s velmi malou amplitudou. Odezva systému tzv. komplexní impedance je vztažena k frekvenci budícího signálu. Velké rozmezí frekvence nám dovoluje sledovat pomalé difúzní děje spolu s rychlými elektrodovými změnami. Změřená závislost je potom snadno popsitelná náhradním elektrickým obvodem, kde vhodnou kombinací pasivních lineárních součástí můžeme vytvořit matematický model měřeného systému [107].

Měření impedanční spektroskopie je možné provádět několika možnými postupy. Pro standardní alkalické elektrolyty je možné využít čtyř-elektrodovou celu, která díky dvěma referenčním elektrodám zajistí přesný odpor měřeného systému. Při použití lithných solí resp. elektrolytů pro lithium-iontové akumulátory je potřeba mít hermeticky uzavřenou celu, aby nedošlo ke kontaktu elektrolytu se vzduchem. K tomu se používají měřící cely El-Cell[®]. Tyto cely jsou speciálně navrženy pro použití spolu s lithnými soli, a to jak pro svou konstrukci, tak i pro použité materiály.

Z důvodu zamezení kontaktu lithné soli s okolním prostředím probíhá příprava vzorků a elektrolytů v rukavicovém boxu – glow boxu. V rukavicovém boxu se pracuje v argonové atmosféře a vzorky se vkládají přes loadlock. Tím je zajištěn transfer materiálů jak ven, tak i dovnitř boxu. V tomto boxu byly připraveny elektrolyty a sestaveny měřící cely. Samotné měření pak probíhalo v elektrochemické laboratoři pomocí zařízení Biologic VMP3 společnosti Bio-Logic Science Instruments SAS. Zařízení je ovládáno z přiloženého PC pomocí obslužného softwaru Ec-Lab. Biologic VMP3 je schopný měřit 16 vzorků současně pomocí 16 nezávislých měřících kanálů.

Pro přesné stanovení hodnoty odporu resp. vodivosti měřených separátorů se měření provádělo opakovaně pro stanovené teploty a hodnota byla poté zprůměrována. Tím se zajistil dostatečně přesný výsledek. Důvodem je velmi nízká hodnota měřeného odporu.

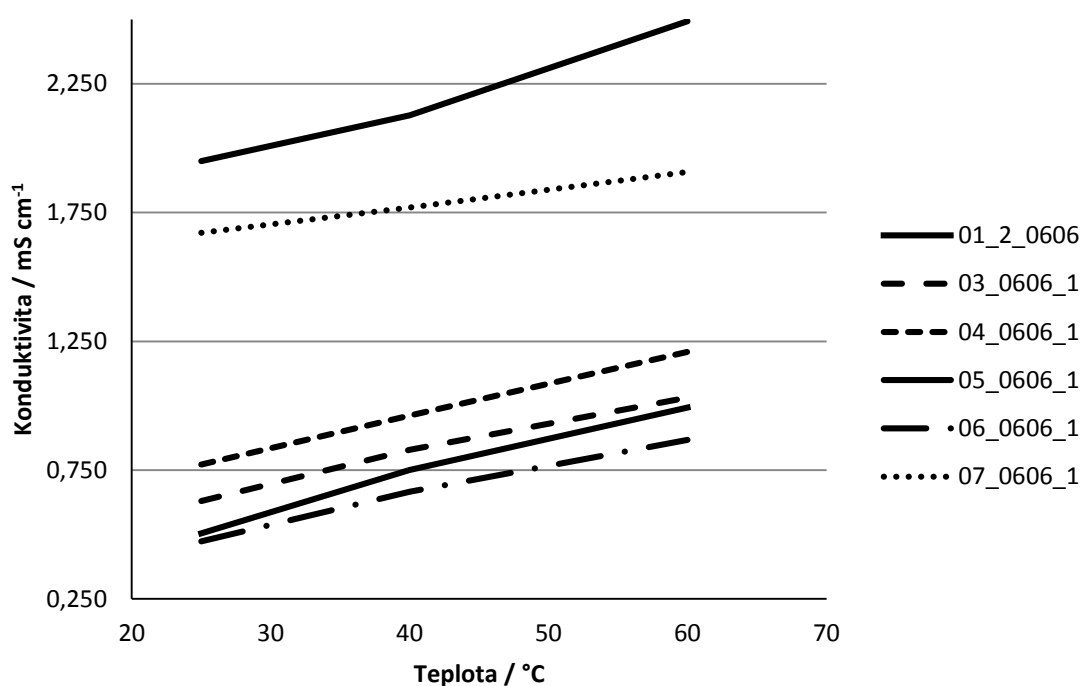
Pro měření se používal elektrolyt s obsahem lithných solí LiPF_6 a měření probíhalo ve speciální cele El-Cell Aqu s zlatými elektrodami. Použití této cely zajistilo minimální ovlivnění výsledné hodnoty odporu. Pokud bychom použili standardní El-Cellu, výsledky by nebyly přesné z důvodu vysoké chyby měření (tato cela se používá pro měření elektrodových materiálů, kdy pracujeme s vyššími frekvencemi i odporem). Navíc použití tenkých zlatých elektrod zajistí dokonalé spojení elektroda – separátor.

Měření probíhalo při různých teplotách elektrolytu resp. celého systému. Cela s měřeným separátorem byla ohřata na teplotu 40 °C a 60 °C. Došlo k dostatečně

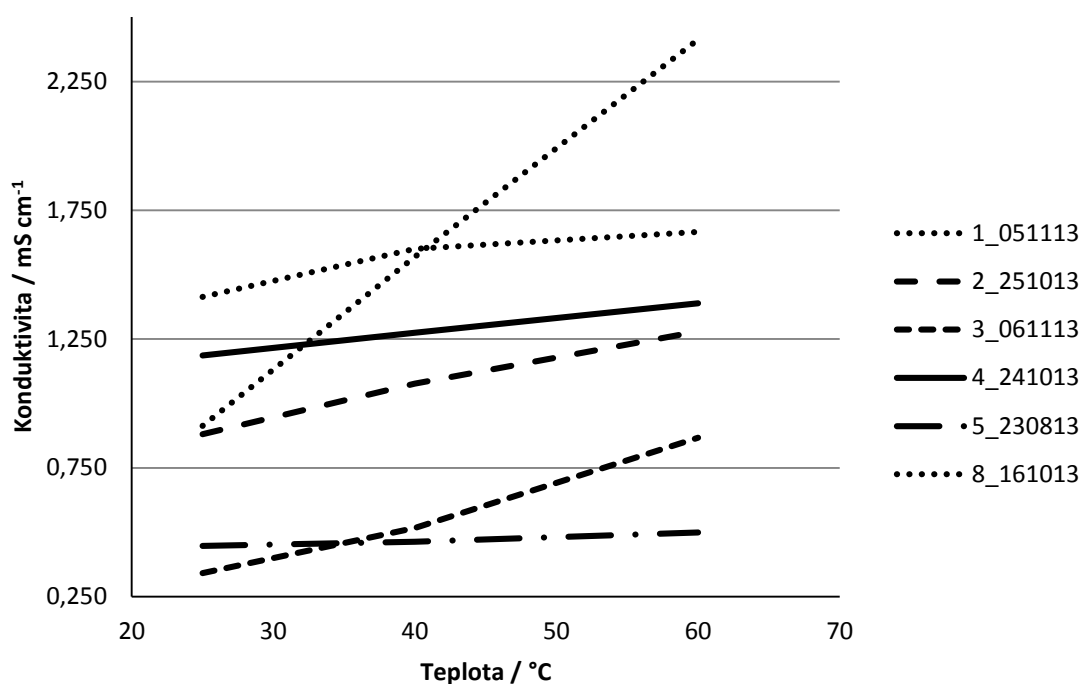
dlouhému temperování a následně byl vzorek změřen pomocí systému Bilogic. Měření bylo dvouelektrodové.

Výsledky měření jsou uvedeny níže ve formě grafů a tabulek. Hodnota iontové vodivosti se vypočítá pomocí rovnice (2). Tloušťka separátoru byla změřena po stlačení, aby nedocházelo k chybě vlivem rozdílné tloušťky před a po stlačení. Plocha separátoru byla změřena ze známého poloměru vyseknutého separátoru, kdy poloměr vzorku byl 0,85 cm a plocha 2,27 cm².

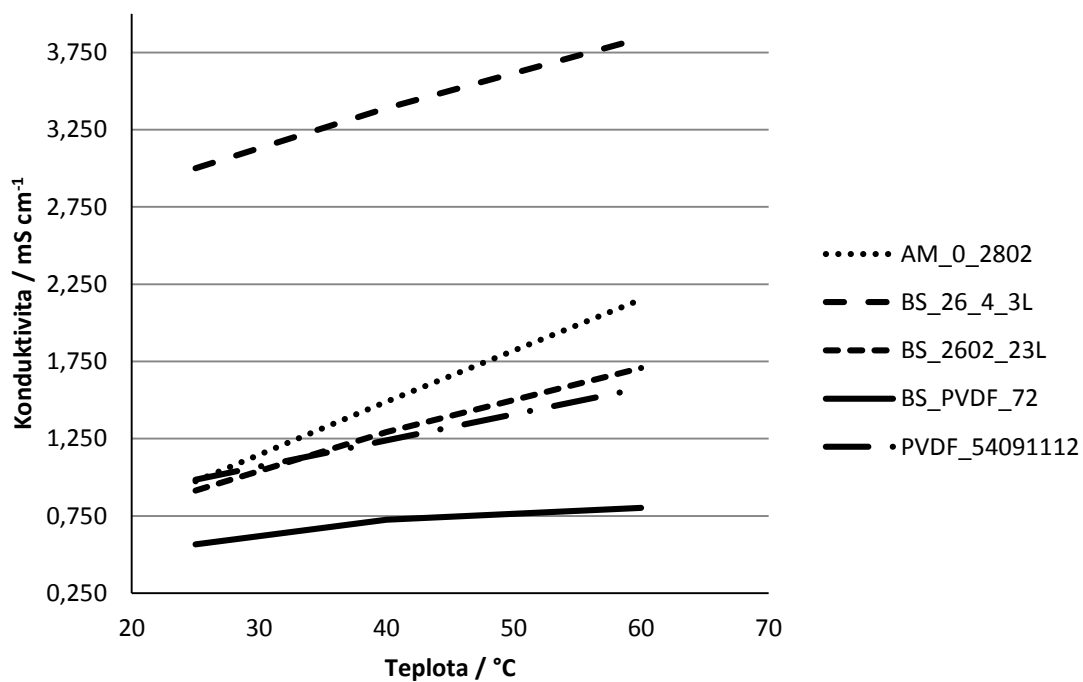
Byly změřeny všechny vzorky, až na vzorek Celgard 2400, u kterého nedošlo ke smočení elektrolytem.



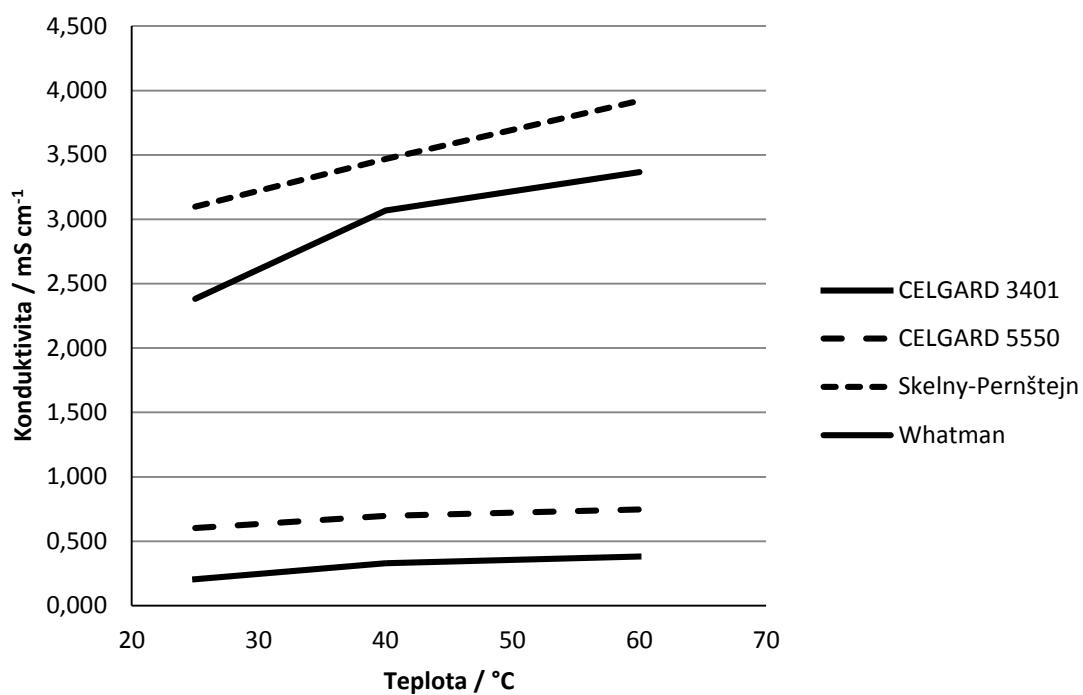
Obrázek 4.12 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Nafigate



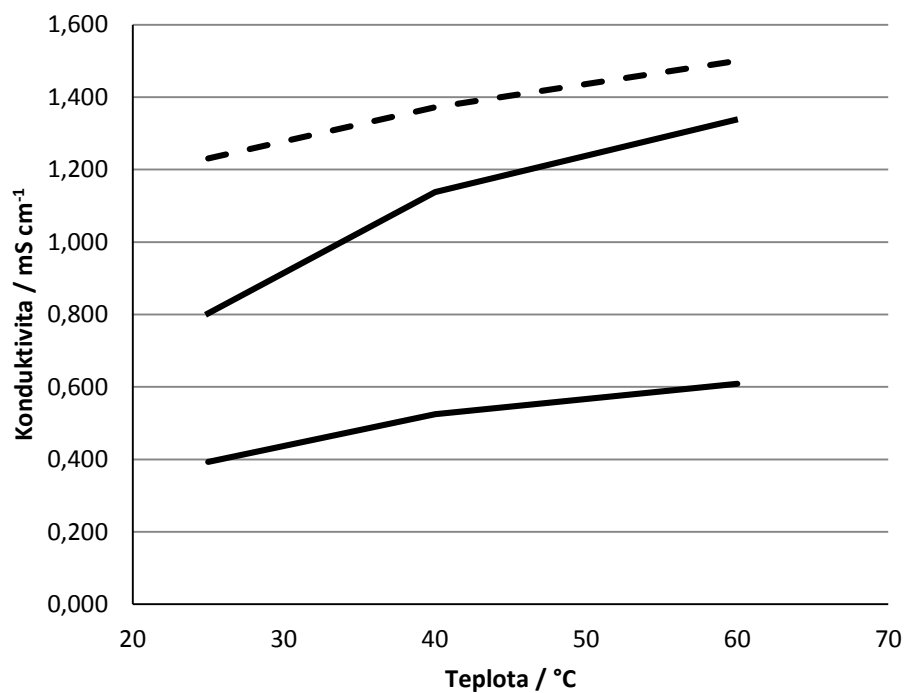
Obrázek 4.13 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Nafigate



Obrázek 4.14 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Nafigate



Obrázek 4.15 Graf závislosti vodivosti na teplotě – komerční vzorky



Obrázek 4.16 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Fieberio

Pro větší přehlednost výsledků jsou hodnoty vodivosti/konduktivity uvedeny v tabulce 4.2.

Tabulka 4.2 Tabulka závislostí konduktivity na teplotě

Název vzorku	Tloušťka [cm]	Konduktivita 25 °C [mS cm ⁻¹]	Konduktivita 40 °C [mS cm ⁻¹]	Konduktivita 60 °C [mS cm ⁻¹]
01_2_0606	0,023	0,504	0,751	0,993
03_0606_1	0,022	0,629	0,828	1,031
04_0606_1	0,031	0,772	0,962	1,209
05_0606_1	0,037	1,950	2,128	2,493
06_0606_1	0,026	0,473	0,666	0,868
07_0606_1	0,020	1,672	1,769	1,907
1_051113	0,034	1,413	1,600	1,666
2_251013	0,019	0,880	1,077	1,280
3_061113	0,024	0,341	0,516	0,867
4_241013	0,035	1,186	1,274	1,389
5_230813	0,023	0,446	0,463	0,499
8_161013	0,023	0,913	1,569	2,413
AM_0_2802	0,021	0,974	1,490	2,152
BS_26_4_3L	0,177	2,999	3,390	3,841
BS_2602_23L	0,140	0,915	1,293	1,709
BS_PVDF_72	0,075	0,567	0,726	0,802
CELGARD 2400	0,027		nesmočeno	
CELGARD 3401	0,025	0,204	0,330	0,381
CELGARD 5550	0,085	0,601	0,697	0,747
PVDF_54091112	0,063	0,984	1,239	1,577
Skelný-Pernštejn	0,218	3,098	3,467	3,920
Whatman	0,133	2,382	3,068	3,368
FIB_1	0,109	1,231	1,372	1,501
FIB_2	0,031	0,803	1,138	1,339
FIB_3	0,025	0,393	0,524	0,609

V grafech a v tabulce jsou uvedeny závislosti konduktivity na různé teplotě. Vzorky byly měřeny při teplotách 25, 40 a 60 °C. Z charakteristik jde vidět, že vlivem narůstající teploty dochází k poklesu měřeného odporu resp. k nárůstu vodivosti. Velmi dobrých výsledků dosáhly separátory Nafigate i přes svou nízkou tloušťku. Jejich změřená vodivost byla v rozmezí 0,463 – 3,390 mS cm⁻¹ při teplotě 40 °C. Závislost změny vodivosti na teplotě byla téměř lineární. Velmi nízkých hodnot vodivosti dosáhly vzorky společnosti CELGARD, a vzorek 2400 se nepodařilo smočit elektrolytem. Vzorek 3401 měl při 40 °C vodivost pouze 0,330 mS cm⁻¹ a vzorek 5550 0,697 mS cm⁻¹. V porovnání

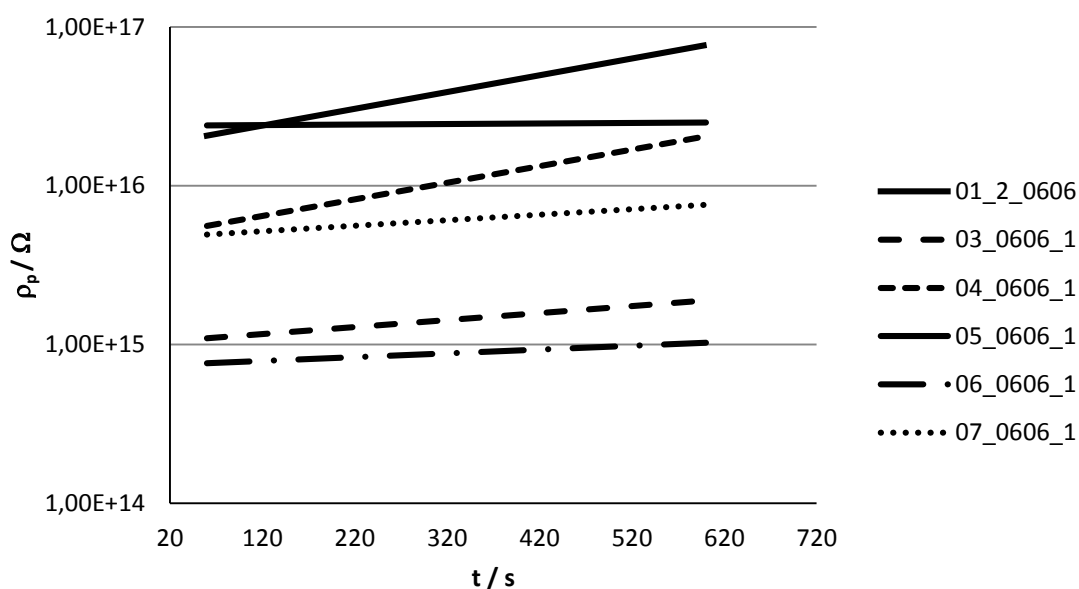
se vzorky Nafigate dosáhly podprůměrných výsledků. Vzorky Fiberio dosáhly obdobných výsledků jako vzorky Nafigate.

Laboratorně používané separátory Skelný a Whatman dosáhly nejvyšších vodivostí. Vysoká vodivost je pravděpodobně zajištěna větší tloušťkou a tím schopností pojmout větší množství elektrolytu do svého objemu.

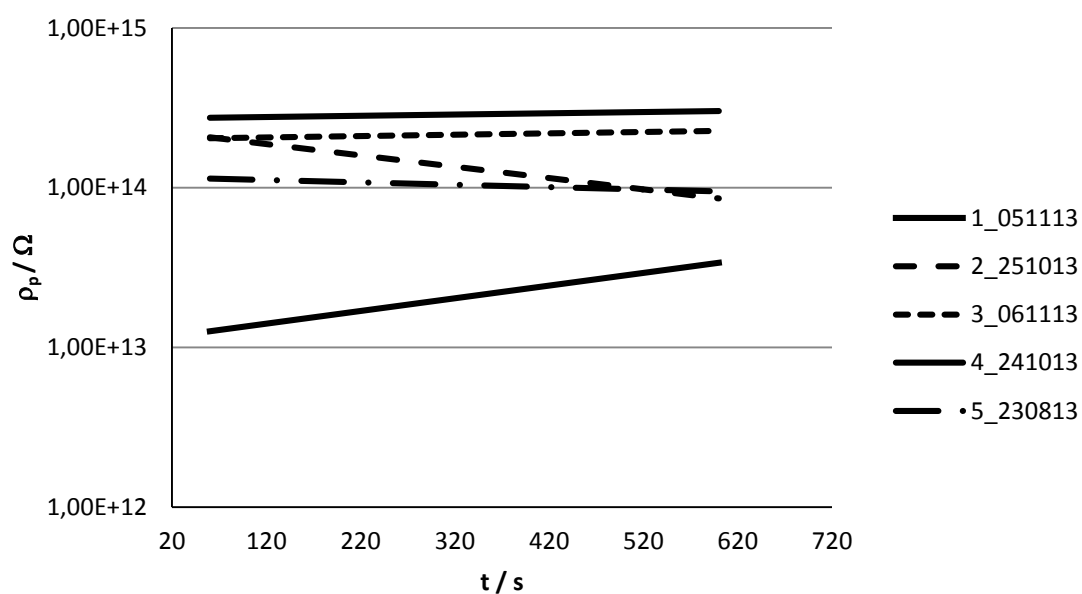
4.3.2 Měření vnitřního a povrchového odporu separátorů

U předložených vzorků byla měřena také vnitřní a povrchová rezistivita. Měření probíhalo za pokojové teploty. Rozdíl potenciálu mezi elektrodami byl 100 V a přítlak byl nastaven na 5000 gramů. Průměr vzorků byl 26 mm a hodnoty odporu byly odečteny po 60 a 600 sekundách.

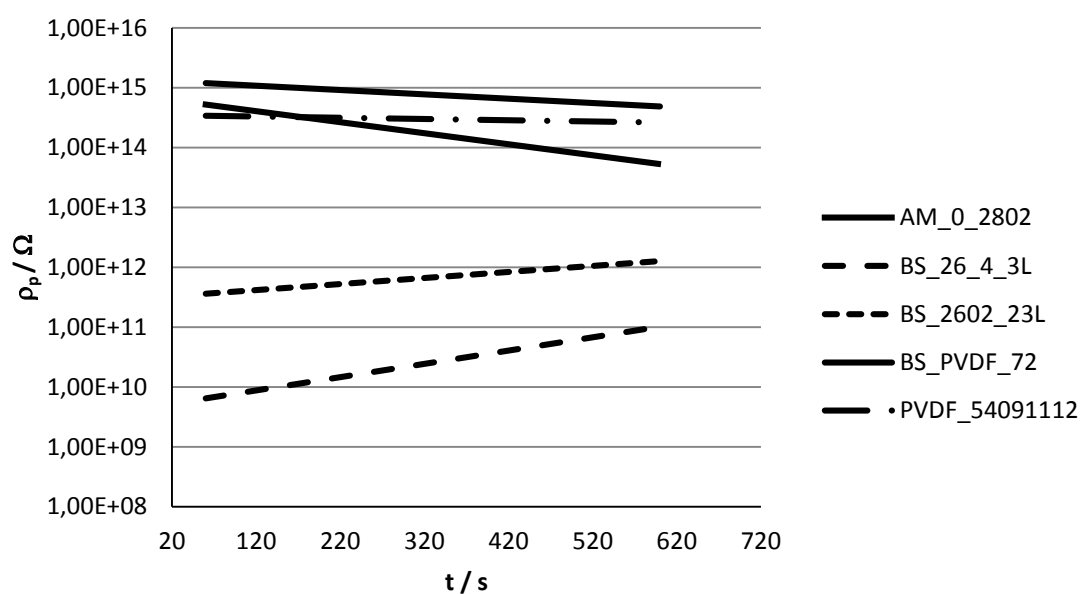
Povrchová a vnitřní rezistivita jsou vypočteny z hodnot R_p a R_v pomocí rovnice (3) a (4). Získané hodnoty povrchové ρ_p a vnitřní ρ_v rezistivity jsou uvedeny v tabulce 4.3 a 4.4, grafické znázornění ρ_p je na obrázcích níže.



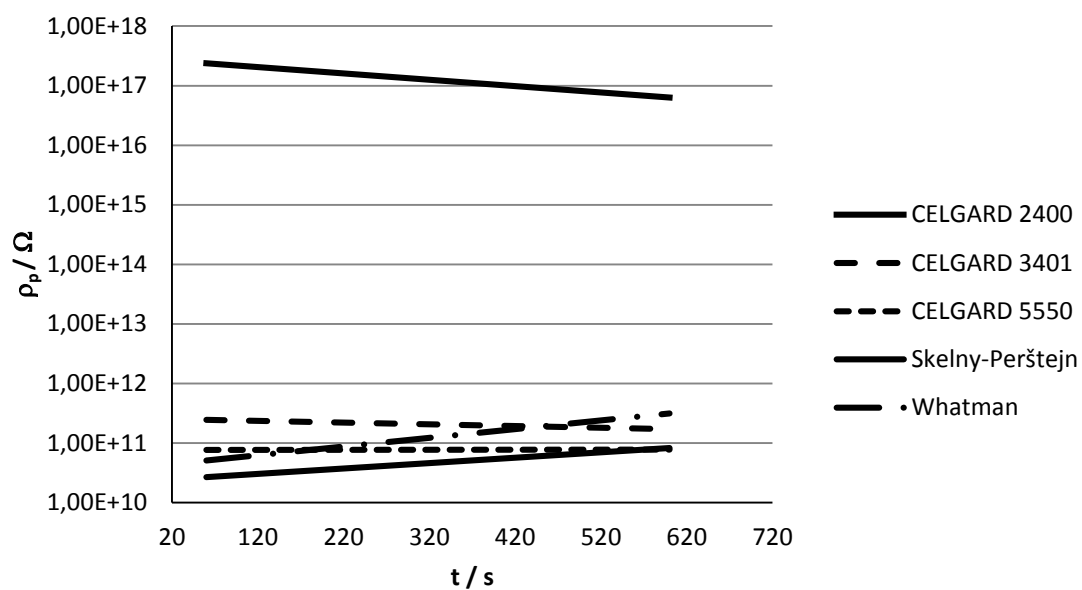
Obrázek 4.17 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Nafigate



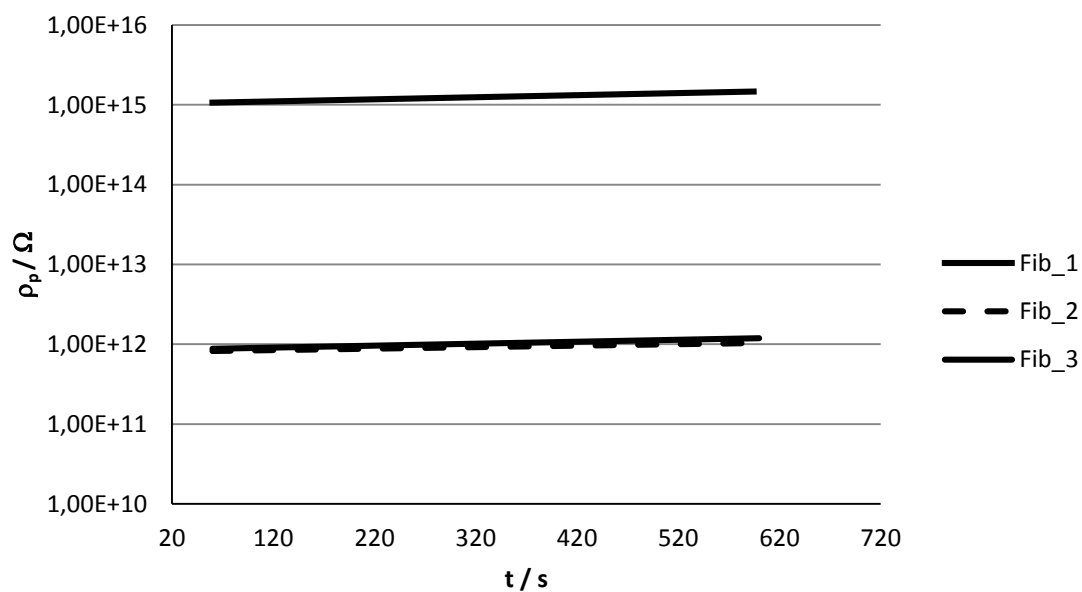
Obrázek 4.18 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Nafigate



Obrázek 4.19 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Nafigate



Obrázek 4.20 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Komerční vzorky



Obrázek 4.21 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Fiberio

Tabulka 4.3 Hodnoty velikostí povrchové rezistivity v čase 60 a 600 sekund

Název vzorku	R_p [Ω]		ρ_p [Ω]	
	60s	600s	60 s	600 s
01_2_0606	1,24E+15	4,60E+15	2,07E+16	7,70E+16
03_0606_1	6,53E+13	1,13E+14	1,09E+15	1,89E+15
04_0606_1	3,33E+14	1,22E+15	5,58E+15	2,05E+16
05_0606_1	1,43E+15	1,49E+15	2,40E+16	2,50E+16
06_0606_1	4,55E+13	6,12E+13	7,63E+14	1,03E+15
07_0606_1	2,94E+14	4,53E+14	4,93E+15	7,59E+15
1_051113	7,54E+11	2,02E+12	1,26E+13	3,39E+13
2_251013	1,24E+13	5,13E+12	2,08E+14	8,59E+13
3_061113	1,22E+13	1,35E+13	2,05E+14	2,27E+14
4_241013	1,63E+13	1,81E+13	2,74E+14	3,02E+14
5_230813	6,82E+12	5,68E+12	1,14E+14	9,51E+13
8_161013			nezměřeno	
AM_0_2802	3,11E+13	3,17E+12	5,21E+14	5,31E+13
BS_26_4_3L	3,84E+08	6,06E+09	6,43E+09	1,02E+11
BS_2602_23L	2,16E+10	7,53E+10	3,62E+11	1,26E+12
BS_PVDF_72	7,14E+13	2,89E+13	1,20E+15	4,84E+14
CELGARD 2400	1,43E+16	3,78E+15	2,39E+17	6,33E+16
CELGARD 3401	1,46E+10	1,02E+10	2,45E+11	1,71E+11
CELGARD 5550	4,54E+09	4,63E+09	7,60E+10	7,76E+10
PVDF_54091112	2,02E+13	1,56E+13	3,38E+14	2,61E+14
Skelný-Perštejn	1,59E+09	4,89E+09	2,67E+10	8,19E+10
Whatman	3,04E+09	1,87E+10	5,10E+10	3,13E+11
Fib_1	6,34E+13	8,77E+13	1,06E+15	1,47E+15
Fib_2	4,92E+10	6,19E+10	8,24E+11	1,04E+12
Fib_3	5,24E+10	7,08E+10	8,79E+11	1,19E+12

Měření vnitřní rezistivity separátorů nám potvrdilo dobré izolační vlastnosti všech měřených separátorů. Pokud bychom naměřili nižší hodnotu povrchové rezistivity než $10^4 \Omega$, šlo by o vodivý materiál, který by nemohl být použit v akumulátoru. Hodnoty v rozmezí $10^4 - 10^8 \Omega$ odpovídají materiálům antistatickým. Hodnoty nad $10^8 \Omega$ jsou považovány za izolační. U všech dodaných vzorků byly hodnoty v rozsahu $10^9 - 10^{15} \Omega$ a se zvyšující se dobou hodnota rostla, což potvrdilo dobré antistatické vlastnosti vzorků.

Hodnoty vnitřní rezistivity separátorů ρ_v jsou zobrazeny pouze v tabulce 4.4 a nebylo třeba je graficky uvádět.

Tabulka 4.4 Hodnoty velikostí vnitřní rezistivity v čase 60 a 600 sekund

Název vzorku	R_v [Ω]		ρ_v [Ω cm]	
	60s	600s	60 s	600 s
01_2_0606	2,73E+14	4,66E+14	1,28E+12	2,19E+12
03_0606_1	4,57E+14	1,59E+15	2,05E+12	7,14E+12
04_0606_1	6,86E+16	6,69E+15	4,34E+14	4,24E+13
05_0606_1	1,68E+14	1,46E+14	1,27E+12	1,10E+12
06_0606_1	1,74E+15	1,44E+16	9,22E+12	7,62E+13
07_0606_1	2,03E+15	4,09E+15	8,28E+12	1,67E+13
1_051113	8,10E+09	8,96E+09	5,62E+07	6,22E+07
2_251013	6,66E+09	6,86E+09	2,59E+07	2,66E+07
3_061113	2,69E+09	5,60E+09	1,32E+07	2,74E+07
4_241013	2,15E+10	2,01E+10	1,54E+08	1,44E+08
5_230813	1,02E+10	1,04E+10	4,80E+07	4,88E+07
8_161013			nezměřeno	
AM_0_2802	1,61E+11	2,95E+10	6,90E+08	1,27E+08
BS_26_4_3L	1,59E+08	2,73E+07	5,75E+06	9,87E+05
BS_2602_23L	2,26E+07	1,23E+08	6,45E+05	3,52E+06
BS_PVDF_72	1,13E+11	1,17E+11	1,73E+09	1,79E+09
CELGARD 2400	1,97E+13	2,54E+13	1,08E+11	1,40E+11
CELGARD 3401	3,80E+07	7,12E+07	1,94E+05	3,63E+05
CELGARD 5550	1,73E+08	5,05E+08	3,00E+06	8,76E+06
PVDF_54091112	1,16E+11	1,03E+11	1,49E+09	1,33E+09
Skelný-Perštejn			nezměřeno	
Whatman	4,86E+07	6,52E+07	1,32E+06	1,77E+06
Fib_1	1,77E+11	2,08E+11	3,94E+09	4,64E+09
Fib_2	4,87E+07	2,55E+08	3,08E+05	1,61E+06
Fib_3	6,23E+07	3,25E+08	3,18E+05	1,66E+06

I zde bylo dosaženo velmi dobrých výsledků z pohledu izolačních vlastností materiálu. Vzorek 8_161013 nebyl změřen z důvodu prořezání elektrody na okraji měřeného vzorku. Vzorek Skelný nebylo možné změřit při tomto přitlaku, tedy při přitlaku 5000 gramů.

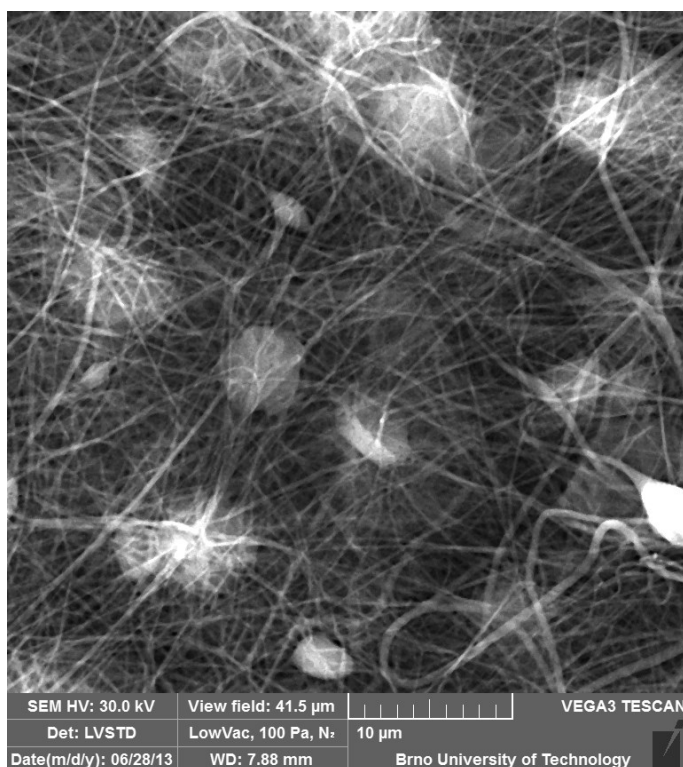
4.4 Zobrazovací metody

Pomocí elektronového mikroskopu jsme schopni získat zajímavé poznatky z morfologie povrchu testovaných separátorů.

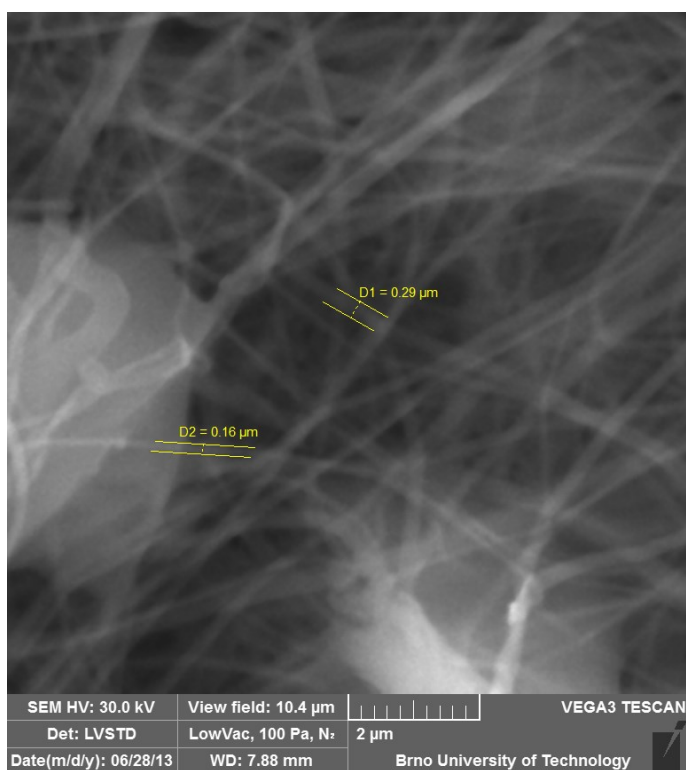
4.4.1 Environmentální rastrovací elektronový mikroskop (ESEM)

K tomuto byl použit mikroskop Tescan VEGA 3 instalovaný v prostorách UETE. Výhodou tohoto mikroskopu oproti standardním elektronovým mikroskopům je možnost skenování biologických vzorků při nižším tlaku vakua (100 Pa) s použitím vodních par. Ve standardním mikroskopu se pracuje s vysokým vakuem a nevodivé vzorky se musí před skenováním naprášit vodivou vrstvou. Pokud se vzorek nenaprší, dojde k elektronovému nabíjení povrchu a daná oblast na snímku září (dojde ke změně jasu a kontrastu).

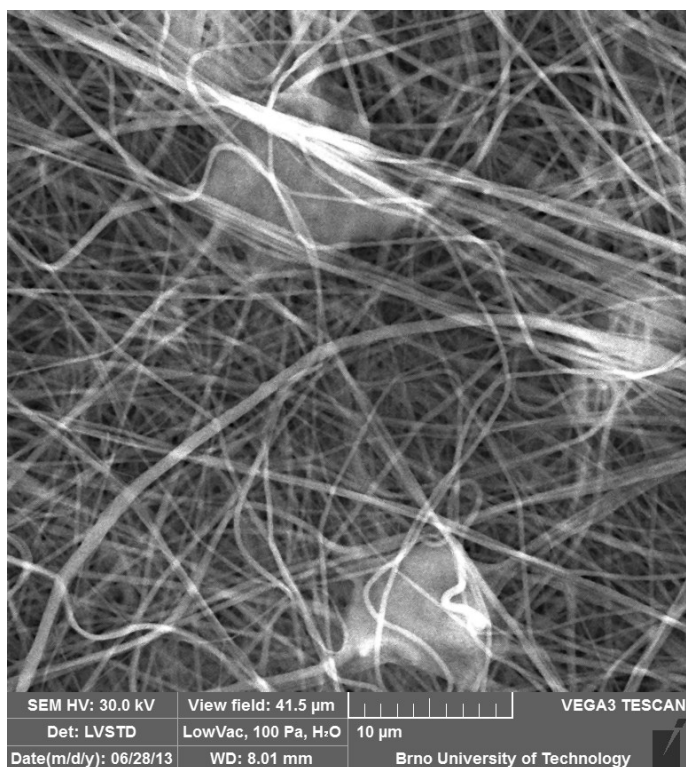
Pomocí ESEM mikroskopu byl nasnímán povrch separátorů Nafigate, povrch separátorů CELGARD byl nasnímán na zařízení SEM Tescan FERA 3 umístěném v laboratořích společnosti ON Semiconductor Czech Republic, s. r. o.. Na vzorcích byla provedena i prvková analýza, výsledky byly očekávající a bylo pouze potvrzeno, z jakých materiálů byly separátory vytvořeny.



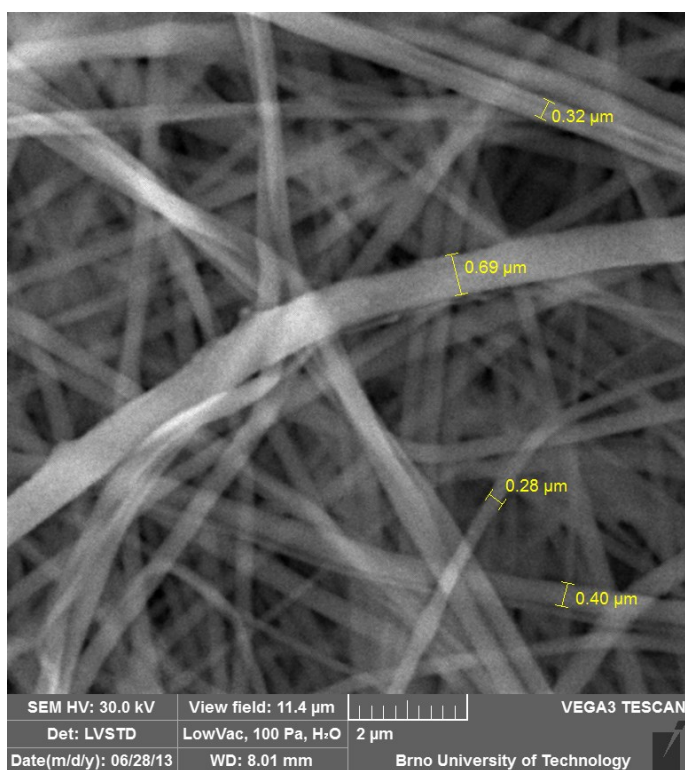
Obrázek 4.22 SEM snímek – vzorek Nafigate 01_2_0606, náhled



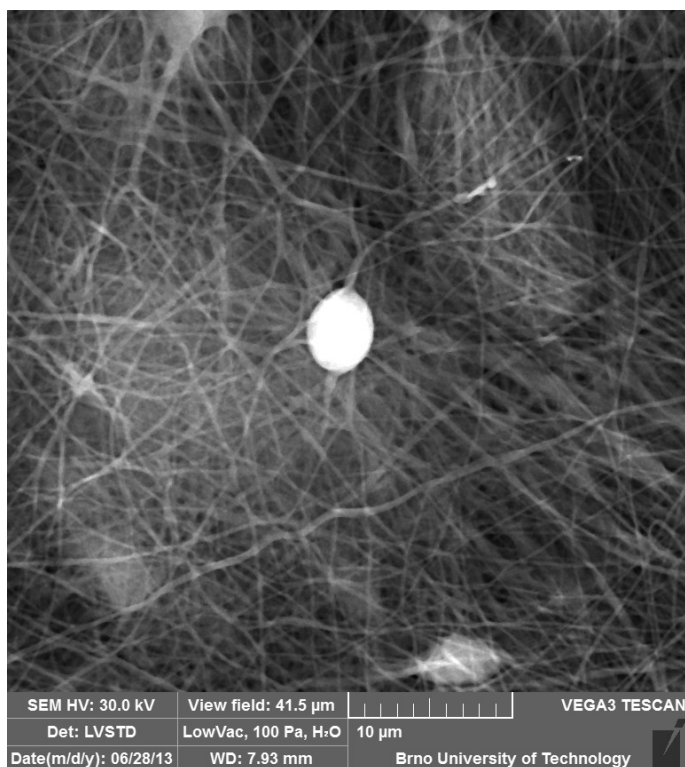
Obrázek 4.23 SEM snímek – vzorek Nafigate 01_2_0606, detail



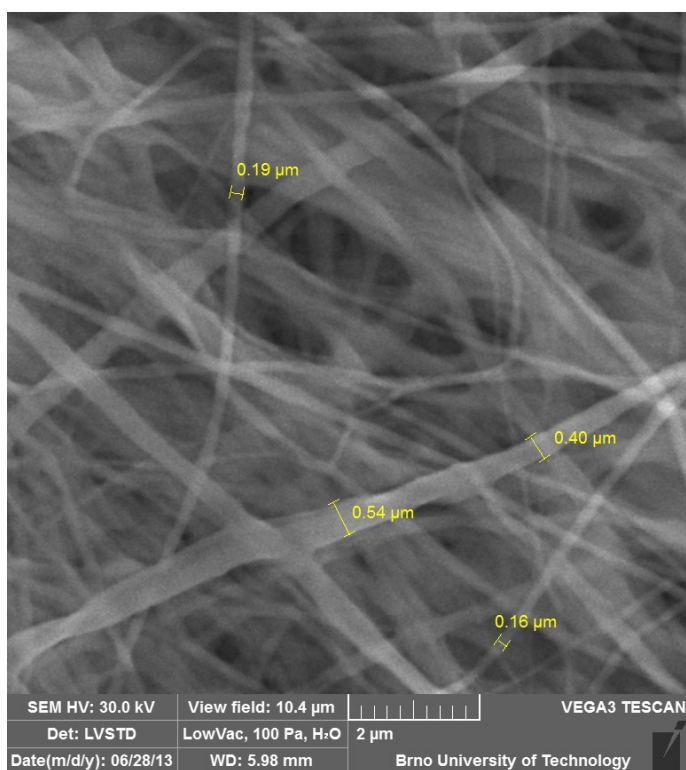
Obrázek 4.24 SEM snímek – vzorek Nafigate 05_0606_1, náhled



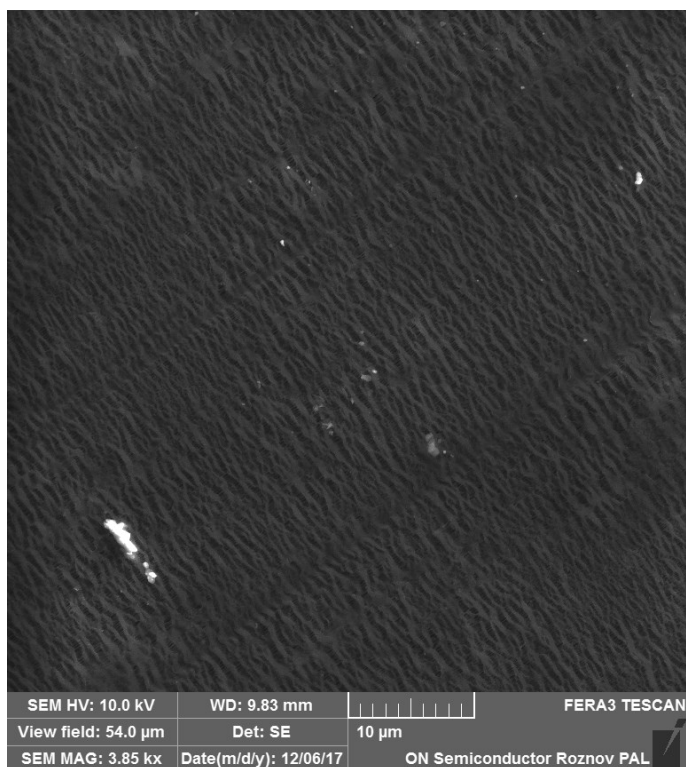
Obrázek 4.25 SEM snímek – vzorek Nafigate 05_0606_1, detail



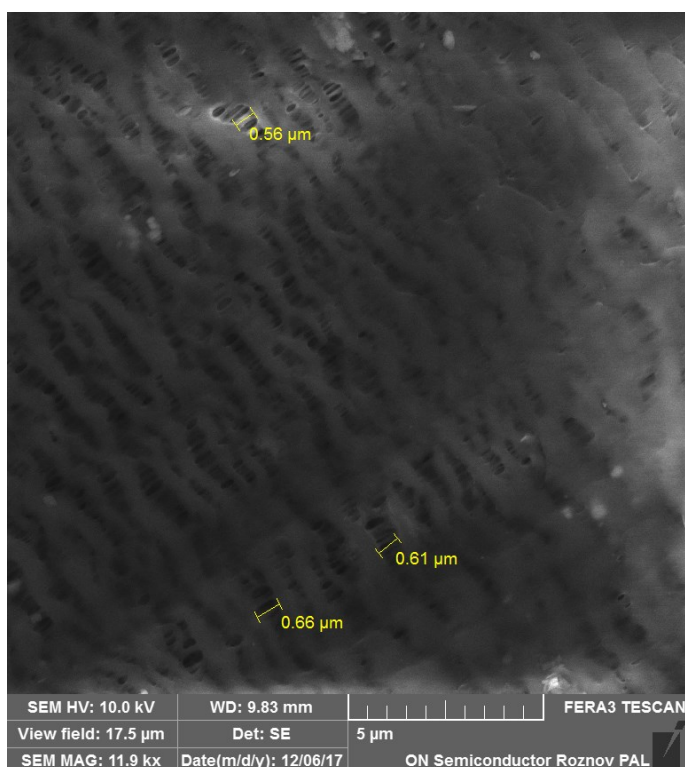
Obrázek 4.26 SEM snímek – vzorek Nafigate 07_0606_1, náhled



Obrázek 4.27 SEM snímek – vzorek Nafigate 07_0606_1, detail



Obrázek 4.28 SEM snímek – vzorek Celgard 5550, náhled



Obrázek 4.29 SEM snímek – vzorek CELGARD 5550, detail

Snímky z elektronového mikroskopu jsou vždy dva, na prvním snímku je náhled vzorku separátoru, druhý snímek je detailní pohled na strukturu vzorku se změřenými vlákny popřípadě póry v mikroporézním separátoru CELGARD 5550.

Průměr jednotlivých vláken u vzorků Nafigate byl v rozmezí 160 – 690 nm. Tloušťka odpovídá délce trajektorie vlákna od trysky k podložce. Čím je délka trajektorie delší, tím je vlákno tenší. Kapky na snímcích jsou nerozpředěný materiál popř. rozpouštědlo.

Snímky vzorku CELGARD 5550 jsou pouze informativní a potvrzují, že tento separátor byl vyroben suchým procesem spolu s podélným tažením. Šířka pórů byla v rozmezí 560 – 660 nm.

5 Závěr

Nanovláknenné separátory mají oproti komerčně používaným separátorům velkou výhodu. Mají vynikající teplotní stálost, vysokou pórovitost a hydrofilní vlastnosti. Pokud se k tomu přidá i vysoká pevnost a dobré elektrochemické vlastnosti, dostaneme ideální separátor pro použití v Li- Ion akumulátorech.

Cílem této práce byl popis vlastností separátorů pomocí elektrochemických a dielektrických metod a vytvoření detailního teoretického rozboru v oblasti, která zatím nebyla v této souvislosti dostatečně publikována.

Tato disertační práce byla rozdělena do tří částí. Cílem teoretické části – dosavadní vývoje byla sumarizace důležitých informací v oblasti Li-Ion akumulátorů a podrobnější popsání jednotlivých částí akumulátoru. V teoretické části se práce dále zaměřuje i na výrobu a vlastnosti separátorů, a to jak mikroporézních, tak i nanovláknenných. Oblast studia separátorů je na UETE nová, a proto byl kladen důraz na detailní formulaci a sepsání dosavadních poznatků do jedné práce.

Druhá část práce se blíže zaměřila na možnosti měření separátorů a jejich studium. Byly zde popsány postupy pro měření fyzikálních a elektrochemických vlastností. Dále i použití elektronové mikroskopie pro studium morfologie povrchu separátorů.

Experimentální část práce se zabývala výhradně porovnáním komerčně dostupných separátorů s nanovláknennými separátory od společnosti Nafigate Corporation, a.s. Vzorky společnosti Nafigate byly průběžně proměřovány a výsledky byly diskutovány s procesními inženýry z této společnosti. Takto byl postupně upravován proces výroby pro zajištění nejlepších fyzikálních a elektrochemických vlastností. Tato spolupráce byla podpořena projektem Inovační voucher Libereckého kraje, který UETE získal v roce 2013-2014.

Separátory ze společnosti Nafigate dosáhly velmi dobrých výsledků ve všech experimentálních měřeních. Jejich tepelná odolnost byla na vysoké úrovni, maximální změna velikosti u Nafigate separátorů byla 7,4 % z jejich původní velikosti. U vzorků CELGARD bylo smrštění při nejvyšší teplotě přes 40 % ze své původní plochy.

Velmi dobrých výsledků dosáhly separátory Nafigate i při měření elektrické vodivosti. I přes svou nízkou tloušťku byla změřená vodivost v rozmezí 0,463 – 3,390 mS cm⁻¹ při teplotě 40 °C. Závislost změny vodivosti na teplotě byla téměř lineární. Velmi nízkých hodnot vodivosti dosáhly vzorky společnosti CELGARD, jeden ze vzorků byl pro použitý elektrolyt zcela nesmáčivý. Vzorek 3401 měl při 40 °C vodivost pouze 0,330 mS cm⁻¹ a vzorek 5550 0,697 mS cm⁻¹. V porovnání se vzorky Nafigate dosáhly vzorky CELGARD podprůměrných výsledků.

Snímky z elektronového mikroskopu potvrdily submikronové rozměry vláken u vzorků Nafigate. Průměr vláken byl od 160 nm do 690 nm. Na snímcích je velmi dobře vidět velká porozita nanovláknenných separátorů, která zajišťuje výbornou iontovou výměnu mezi elektrodami.

Vzorky připravené na UETE pomocí systému Fiberio dosáhly obdobných výsledků jako vzorky Nafigate. Jejich příprava však byla složitější a mechanická pevnost je nižší.

Jak již bylo několikrát uvedeno, jde o novou kapitolu v oblasti separátorů pro Li- Ion akumulátory. S požadavkem na zvýšení kapacity akumulátoru je jednou z možností použití jiného typu separátoru, který díky svému menšímu objemu umožní zvětšení elektrod s ponecháním stávajícího pouzdra. Nárůst kapacity může být u jednoho vzorku zanedbatelný, ale v celém bateriovém systému bude značný. A právě zde by bylo možné použít nanovláknenný separátor.

6 Bibliografie

1. OGIHARA, N., et al. Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012, roč. issue 7. A1034-A1039. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/2.057207jes>.
2. HALL, P.J. a E.J. BAIN. Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy*. 2008, roč. issue 12. 4352-4355. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.037>.
3. XU, X., et al. Recent progress on nanostructured 4V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics. *Materials Today*. 2013, roč. issue 12. 487-495. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.021>.
4. *Nonaqueous electrolyte secondary battery US5053297*. 1991
5. WINTER, M. a R.J. BRODD. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *ChemInform*. 2004, roč. issue 50. DOI <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200450265>.
6. YASER ABU-LEBDEH, I.D. *Nanotechnology for lithium-ion batteries*. Nanotechnology for lithium-ion batteries. New York: Springer, 2013. ISBN 978-146-1446-057.
7. DREXLER, K.E. Nanotechnology: From Feynman to Funding. *Bulletin of Science, Technology and Society*. 2004-02, roč. issue 1. 21-27. DOI 10.1177/0270467604263113.
8. FAHLMAN, B.D. Materials chemistry. *Dordrecht: Springer Science+Business Media*. 2011, č. 2. 736.
9. LI, Y., D. LU a C.P. WONG. Nanotechnology. *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*. Boston, MA: Springer US, 2010. 25. DOI 10.1007/978-0-387-88783-8_2.
10. LI, H., G. RICHTER aj. MAIER. Reversible Formation and Decomposition of LiF Clusters Using Transition Metal Fluorides as Precursors and Their Application in Rechargeable Li Batteries. *Advanced Materials*., roč. issue 9. 736-739. DOI 10.1002/adma.200304574.

11. BALAYA, P., et al. Fully Reversible Homogeneous and Heterogeneous Li Storage in RuO₂ with High Capacity. *Advanced Functional Materials*. 2003, roč. issue 8. 621-625. DOI <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200304406>.
12. SANTHANAGOPALAN, S. a Z.J. ZHANG. Rechargeable Batteries, Separators for. *Batteries for Sustainability*. New York, NY: Springer New York, 2013. 135. DOI 10.1007/978-1-4614-5791-6_6.
13. YUAN, X., H. LIU a J. ZHANG. *Lithium-ion batteries: advanced materials and technologies*. Lithium-ion batteries. Boca Raton: CRC Press, c2012, xiv, 406 p. s. ISBN 978-143-9841-280.
14. ZHAO, Z., et al. High performance ultrafiltration membrane based on modified chitosan coating and electrospun nanofibrous PVDF scaffolds. *Journal of Membrane Science*. 2012. 209-217. DOI 10.1016/j.memsci.2011.12.043.
15. YOSHIO, M., R. BRODD a A. KOZAWA. *Lithium-ion batteries: science and technologies*. Lithium-ion batteries. New York: Springer, 2009, xxvi, 452 p. s. ISBN 978-038-7344-454.
16. ARORA, P. a Z. ZHANG. Battery Separators. *Chemical Reviews*. 2004, roč. issue 10. 4419-4462. DOI 10.1021/cr020738u.
17. PROSINI, P.P. *Iron phosphate materials as cathodes for lithium batteries: the use of environmentally friendly iron in lithium batteries*. Iron phosphate materials as cathodes for lithium batteries. New York: Springer, 2011, x, 85 p. s. ISBN 978-085-7297-457.
18. JANOSCHKA, T., M.D. HAGER a U.S. SCHUBERT. Powering up the Future: Radical Polymers for Battery Applications. *Advanced Materials*. 2012, roč. issue 48. 6397-6409. DOI <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201203119>.
19. ERIKSSON, B.T. *LiMn₂O₄ as a Li-Ion battery cathode from bulk to electrolyte interface*. LiMn₂O₄ as a Li-Ion battery cathode from bulk to electrolyte interface. Uppsala: Univ, 2001. ISBN 91-554-5100-4. Dissertation. Faculty of Science and Technology.

20. LINDEN, D. a T.B. REDDY. *Handbook of batteries*. Handbook of batteries. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, 1 v. (various pagings) s. ISBN 00-713-5978-8.
21. JIRÁK, T. *Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu: Materials and Components for Lithium-Ion Power Sources*. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. Disertační práce. VUT v Brně.
22. GOODENOUGH, J.B. a K. MIZUCHIMA. *Electrochemical cell with new fast ion conductors*.
23. ELLIS, B.L., K.T. LEE a L.F. NAZAR. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries †. *Chemistry of Materials*. 2010-02, roč. issue 3. 691-714. DOI 10.1021/cm902696j.
24. ARMAND, M., et al. Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries. *Nature Materials*. 2009, roč. issue 2. 120-125. DOI 10.1038/nmat2372.
25. NAZRI, G. a G. PISTOIA. *Lithium batteries: science and technology*. Lithium batteries. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2004, xix, 708 p. s. ISBN 14-020-7628-2.
26. JANG, Y.I., et al. Stabilization of LiMnO₂ in the α -NaFeO₂ Structure Type by LiAlO₂ Addition: Stabilization of LiMnO₂ in the α -NaFeO₂ Structure Type by LiAlO₂ Addition. *ChemInform*. 2010, roč. issue 38. no-no. DOI <http://dx.doi.org/10.1002/chin.199838016>.
27. WU, F., et al. A novel method for synthesis of layered LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as cathode material for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*. 2010, roč. issue 8. 2362-2367. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.043>.
28. XIONG, Z., Y. YUN a H.J. JIN. Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes. *Materials*. 2013, roč. issue 3. 1138-1158. DOI 10.3390/ma6031138.
29. HUGGINS, R.A. *Advanced batteries: materials science aspects*. Advanced batteries. London: Springer, c2009, xxx, 474 p. s. ISBN 978-0-387-76424-5.

30. XU, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*. 2004, roč. issue 10. 4303-4418. DOI 10.1021/cr030203g.
31. XU, K. Whether EC and PC Differ in Interphasial Chemistry on Graphitic Anode and How. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009, roč. issue 9. A751-. DOI 10.1149/1.3166182.
32. XU, K. Electrolytes and Interphasial Chemistry in Li Ion Devices. *Energies*. 2010, roč. issue 1. 135-154. DOI 10.3390/en3010135.
33. EDITED BY XIANXIA YUAN, H.L. *Lithium-ion batteries: advanced materials and technologies*. Lithium-ion batteries. Boca Raton: CRC Press, 2012. ISBN 14-398-4128-4.
34. REITER, J., et al. Li⁺ a H⁺ vodivé polymerní elektrolyty s kovalentně vázanými anionty. *Chem. Listy*. 2009, roč. 10. 832-838.
35. GRAY, F.M. *Polymer electrolytes*. Polymer electrolytes. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. ISBN 08-540-4557-0.
36. ADNAN, S.B.R.S. a N.S. MOHAMED. Characterization of novel Li₄Zr_{0.06}Si_{0.94}O₄ and Li_{3.94}Cr_{0.02}Zr_{0.06}Si_{0.94}O₄ ceramic electrolytes for lithium cells. *Ceramics International*. 2014, roč. issue 4. 6373-6379. DOI 10.1016/j.ceramint.2013.11.031.
37. EIN-ELI, Y. The Superiority of Asymmetric Alkyl Methyl Carbonates. *Journal of The Electrochemical Society*. 1998, roč. issue 1. L1-. DOI 10.1149/1.1838196.
38. WOHLFARTH, C. a M.D.L. VOLUME EDITOR. *Viscosity of pure organic liquids and binary liquid mixtures*. Viscosity of pure organic liquids and binary liquid mixtures. Berlin: Springer, 2009. ISBN 978-354-0560-500.
39. XU, K., et al. An Attempt to Formulate Nonflammable Lithium Ion Electrolytes with Alkyl Phosphates and Phosphazenes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002, roč. issue 5. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.1467946>.
40. XU, K., et al. Nonflammable Electrolytes for Li-Ion Batteries Based on a Fluorinated Phosphate. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002, roč. issue 8. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.1490356>.

41. XU, K., et al. Evaluation of Fluorinated Alkyl Phosphates as Flame Retardants in Electrolytes for Li-Ion Batteries: I. Physical and Electrochemical Properties. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003, roč. issue 2. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.1533040>.
42. XIANG, H.F., et al. Dimethyl methylphosphonate-based nonflammable electrolyte and high safety lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2007, roč. issue 1. 335-341. DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.09.025.
43. FENG, J.K., et al. Dimethyl methyl phosphate: A new nonflammable electrolyte solvent for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2008, roč. issue 2. 570-573. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.006>.
44. DALAVI, S., et al. Nonflammable Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Containing Dimethyl Methylphosphonate. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010, roč. issue 10. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.3473828>.
45. ZHANG, S.S., K. XU a T.R. JOW. Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2003, roč. issue 1. 166-172. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(02\)00537-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00537-2).
46. TSUJIKAWA, T., et al. Characteristics of lithium-ion battery with non-flammable electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2009, roč. issue 1. 429-434. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.010>.
47. NAOI, K., et al. Nonflammable Hydrofluoroether for Lithium-Ion Batteries: Enhanced Rate Capability, Cyclability, and Low-Temperature Performance. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009, roč. issue 4. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.3073552>.
48. NAOI, K., et al. Discharge Behavior and Rate Performances of Lithium-Ion Batteries in Nonflammable Hydrofluoroethers(II). *Journal of The Electrochemical Society*. 2010, roč. issue 2. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.3265475>.
49. ZHANG, S.S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2006, roč. issue 2. 1379-1394. DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.

50. ZHANG, L., Z. ZHANG a K. AMINE. Redox Shuttle Additives for Lithium-Ion Battery. *Lithium Ion Batteries - New Developments*. InTech, 2012-02. DOI 10.5772/26572.
51. UE, M. Role-Assigned Electrolytes: Additives. *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2009. 1. DOI 10.1007/978-0-387-34445-4_4.
52. SCROSATI, B. *Lithium batteries: advanced technologies and applications*. Lithium batteries., xi, 374 pages s. ISBN 978-111-8183-656.
53. OHNO, H. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Electrochemical aspects of ionic liquids. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2005, xiii, 392 s. s. ISBN 04-716-4851-5.
54. SEQUEIRA, E.B.C.A.C. *Polymer electrolytes Fundamentals and applications*. Polymer electrolytes Fundamentals and applications. Cambridge: Woodhead Pub, 2010. ISBN 978-184-5699-772.
55. JOHNSON, B.A. a R.E. WHITE. Characterization of commercially available lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 1998, roč. issue 1. 48-54. DOI 10.1016/S0378-7753(97)02659-1.
56. JELÍNEK, L. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Desalinační a separační metody v úpravě vody. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2008, 171 s. s. ISBN 978-80-7080-705-7.
57. Rechargeable Batteries - Keeping Pace with the Digital Age? In: *Frost & Sullivan Market Insight*. 2004 [cit. 2014-06-17]. Dostupné z: <http://www.frost.com/prod/servlet/market-insight-print.pag?docid=9318601>
58. YU, W.C. a S.E. HUX. *Extrusion, bonding polyethylene, polypropylene*.
59. SPOTNITZ, R. Separators for Lithium-Ion Batteries. *Handbook of Battery Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011-08. 693. DOI 10.1002/9783527637188.ch20.
60. YANG, M. aj. HOU. Membranes in Lithium Ion Batteries. *Membranes*. 2012, roč. issue 4. 367-383. DOI 10.3390/membranes2030367.

61. ZHANG, S.S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2007, roč. issue 1. 351-364. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>.
62. JOHNSON, M.B. a G.L. WILKES. Microporous membranes of polyoxymethylene from a melt-extrusion process: (II) Effects of thermal annealing and stretching on porosity. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, roč. issue 9. 1762-1780. DOI <http://dx.doi.org/10.1002/app.10587>.
63. JOHNSON, M.B. a G.L. WILKES. Microporous membranes of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) from a melt-extrusion process. I. Effects of resin variables and extrusion conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, roč. issue 10. 2095-2113. DOI <http://dx.doi.org/10.1002/app.10164>.
64. JOHNSON, M.B. a G.L. WILKES. Microporous membranes of polyoxymethylene from a melt-extrusion process: (I) effects of resin variables and extrusion conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001-09, roč. issue 12. 2944-2963. DOI 10.1002/app.1745.
65. WEIGHALL, M.J. Recent advances in polyethylene separator technology. *Journal of Power Sources*. 1991, roč. issue 3. 257-268. DOI 10.1016/0378-7753(91)80092-C.
66. IHM, D., J. NOH aj. KIM. Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery. *Journal of Power Sources*. 2002, roč. issue 2. 388-393. DOI 10.1016/S0378-7753(02)00097-6.
67. VENUGOPAL, G., et al. Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 1999, roč. issue 1. 34-41. DOI 10.1016/S0378-7753(98)00168-2.
68. ZHANG, S.S., et al. Microporous gel electrolyte Li-ion battery. *Journal of Power Sources*. 2004, roč. issue 1. 114-118. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.07.008>.
69. WIENK, I.M., et al. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*. 1996, roč. issue 2. 361-371. DOI 10.1016/0376-7388(95)00256-1.

70. HUANG, X. A lithium-ion battery separator prepared using a phase inversion process. *Journal of Power Sources*. 2012. 216-221. DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.05.019.
71. PRINCE, J.A., et al. Effect of hydrophobic surface modifying macromolecules on differently produced PVDF membranes for direct contact membrane distillation. *Chemical Engineering Journal*. 2014. 387-396. DOI 10.1016/j.cej.2013.11.039.
72. MIAO, Y.E., et al. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013. 82-86. DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.10.027.
73. JAPAN VILENE COMPANY, LTD. *Comprising hydrophilic nonwoven fabric obtainable from fiber web prepared by wet-laid method from dividable composite fibers capable of producing polyolefin fine fibers, high strength fibers, fusible fibers; tear, tensile strength*.
74. DARAMIC, INC. *Nonwoven separator for a nickel-metal hydride battery*.
75. JIRSÁK, O. a K. KALINOVÁ. *Netkané textilie*. Netkané textilie. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita, 2003, 129 s. s. ISBN 80-708-3746-2.
76. DOSTALOVÁ, M. a M. KŘIVÁNKOVÁ. *Základy textilní a oděvní výroby*. Základy textilní a oděvní výroby. Vyd. 2. Liberec: Technická univerzita, Textilní fakulta, 2001, 169 s. s. ISBN 80-708-3504-4.
77. UNIVERSITY OF TENNESSEE. *SPUNBOND TECHNOLOGY*. SPUNBOND TECHNOLOGY [online]. © 2004 [cit. 2014-06-30]. Dostupné z:
<http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Spunbond%20Technology.htm>
78. ZHAO, B. Production of polypropylene melt blown nonwoven fabrics: Part II —Effect of process parameters. *Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR)*. 2012. 326-330.
79. RENEKER, D.H. a I. CHUN. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*. 1996, roč. issue 3. 216-223. DOI <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>.

80. VAJTAI, R. *Springer Handbook of Nanomaterials*. Springer Handbook of Nanomaterials. 1., st Edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 978-364-2205-958.
81. Forcespinning technology. In: *Pardam*. 2013 [cit. 2014-07-08]. Dostupné z: <http://pardam.cz/technologies/>
82. FibeRio secures capital investment. *Filtration Separation*. 2013, roč. issue 2. 12-. DOI 10.1016/S0015-1882(13)70064-8.
83. OHIO UNIVERSITY. *Electrospinning Polymer Nanofibers - Electrical and Optical Characterization*. Electrospinning Polymer Nanofibers - Electrical and Optical Characterization. Ohio: ProQuest, 2007. ISBN 9780549366119. Disertační práce. Ohio University.
84. LI, D. a Y. XIA. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials*. 2004-07, roč. issue 14. 1151-1170. DOI 10.1002/adma.200400719.
85. COOPER, D.R. aj.L. NADEAU. Nanotechnology for in vitro neuroscience. *Nanoscale*. 2009, roč. issue 2. 183-. DOI 10.1039/b9nr00132h.
86. WU, X., R.D. OLESCHUK a N.M. CANN. Characterization of microstructured fibre emitters: in pursuit of improved nano electro spray ionization performance. *The Analyst*. 2012, roč. issue 18. 4150-. DOI 10.1039/c2an35249d.
87. KESSICK, R., J. FENN a G. TEPPER. The use of AC potentials in electro spraying and electro spinning processes. *Polymer*. 2004, roč. issue 9. 2981-2984. DOI 10.1016/j.polymer.2004.02.056.
88. Technologie electro spinningu. In: *Elmarco*. [cit. 2014-07-01]. Dostupné z: <http://old.elmarco.com/obsah.php?id=27&s=25>
89. HU, X., et al. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Controlled Release*. 2014. 241-262. DOI http://dx.doi.org/10.1007/12_2011_125.
90. GAÑÁN-CALVO, A.M., N. REBOLLO-MUÑOZ aj.M. MONTANERO. The minimum or natural rate of flow and droplet size ejected by Taylor cone-jets: physical symmetries and scaling laws. *New Journal of Physics*. 2013-03, roč. issue 3. 033035-. DOI 10.1088/1367-2630/15/3/033035.

91. LIANG, Y., et al. Heat treatment of electrospun Polyvinylidene fluoride fibrous membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013. 356-367. DOI <http://dx.doi.org/10.1002/9783527629022>.
92. PLÉHA, D., M. MUSIL aj. LIBICH. Nanostrukturní separátory v aprotických elektrolytech pro Li-Ion akumulátory. *elektrorevue*. 2013, roč. 6. 404-407.
93. SHIN, Y.M., et al. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*. 2001, roč. issue 25. 09955-09967. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(01\)00540-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(01)00540-7).
94. CHAPMAN, E.B.R.A. *Applications of nonwovens in technical textiles*. Applications of nonwovens in technical textiles. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-184-5699-741.
95. Technologie Nanospider™. In: *ELMARCO s.r.o.* 2013 [cit. 2014-07-08]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/technologie/technologie/>
96. DOLEŽAL, J., S. NEVYHOŠTĚNÝ a M. TREGLER. Využití nanovláken. In: *Technická univerzita Liberec*. 2012 [cit. 2014-07-07]. Dostupné z: https://moodle.fp.tul.cz/nano/pluginfile.php/1337/mod_resource/content/0/vyuziti-nanovlaken.pdf
97. ORENDORFF, C.J. Lithium Ion Battery SAFETY. *ECS Interface*. 2012, roč. 2.
98. Termická analýza – termogravimetrie (TGA). In: *ChemPoint*. 15.02.2011. [cit. 2014-07-23]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
99. STUART, B. *Polymer analysis*. Polymer analysis. New York: J. Wiley, c2002, xx, 279 p. s. ISBN 04-718-1363-X.
100. PLÉHA, D., et al. Battery Separators. 693-717. DOI <http://dx.doi.org/10.1149/1.4729098>.
101. ZHANG, S.S., K. XU a T.R. JOW. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2004, roč. issue 7. 1057-1061. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.016>.

102. DAO, T.S., C.P. VYASARAYANI aj. MCPHEE. Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory. *Journal of Power Sources*. 2012. 329-337. DOI 10.1016/j.jpowsour.2011.09.034.
103. WONG, D.T., et al. Relationship between morphology and conductivity of block-copolymer based battery separators. *Journal of Membrane Science*. 2012. 175-183. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.037>.
104. PLÉHA, D. *Měření vlastností oxidů manganu (MnOx) metodou EQCM: Study of manganese oxides properties by the EQCM method. Měření vlastností oxidů manganu (MnOx) metodou EQCM*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010, 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. s. [cit. 2014-07-30].
105. JIRÁK, J., et al. *Materiály a technická dokumentace: Laboratorní cvičení*. Materiály a technická dokumentace. Brno: 2008. [cit. 2014-08-04]. Skriptum. VUT v Brně.
106. PLÉHA, D. a M. MUSIL. Nanostrukturní separátory v aprotických elektrolytech pro Li- Ion akumulátory. *34. Nekonvenční zdroje elektrické energie*. 2013. 142-145.
107. DVOŘÁK, P. *Materiály pro superkondenzátory*. Brno: 2008. Doktorská práce. VUT v Brně.

Seznam obrázků

Obrázek 1.1 Zdroje energie – Ragonův diagram [2].....	6
Obrázek 1.2 Ujetá vzdálenost pro hypotetické vozidlo poháněné různými akumulátorovými systémy a spalovacím motorem [5].....	7
Obrázek 2.1 Měrná energie a hustota energie malých uzavřených nabíjecích akumulátorů [15]11	
Obrázek 2.2 Princip nabíjení/vybíjení Li-Ion akumulátoru.	13
Obrázek 2.3 Souvislost mezi složením elektrolytu, vlastnostmi a výkonem akumulátoru.	17
Obrázek 2.4 Unaxiálně orientovaný mikroporézní separátor HDPE před (a) po (b) podélném tažení [61].	28
Obrázek 2.5 Distribuce pórů separátorů (1) extrakce rozpouštědla po tažení separátoru, (2) tažení separátoru po extrakci rozpouštědla [66].	29
Obrázek 2.6 Struktura mikroporézních polyolefinových separátorů suchým procesem (a) a mokřým procesem (b) [61].....	29
Obrázek 2.7 SEM snímek separátoru vyrobeného metodou fázové inverze [70].	31
Obrázek 2.8 Rozdělení vláken dle technologie výroby [75].	32
Obrázek 2.9 Technologický postup výroby nanovláknenného filmu metodou Spunbond [77]...	33
Obrázek 2.10 Technologický postup výroby nanovláknenného filmu metodou Spunbond [78]..	34
Obrázek 2.11 Forcespinning Fiberio [81]	35
Obrázek 2.12 Základní schéma zapojení electrospiningu s popisem Taylorova kužele [85], [86].	36
Obrázek 2.13 Struktura vláken PEO při použití a) střídavého, b) stejnosměrného potenciálu [87].	36
Obrázek 2.14 Zobrazení oblasti pomalé a prudké akcelerace vlákna PEO (a) expoziční doba 1/250 s, (b) expoziční doba 18 ns, znázornění stopy vlákna [93].	38
Obrázek 2.15 Nanospider™ [96].	39
Obrázek 3.1 Schema termického analyzátoru [99].	42
Obrázek 3.2 EIS a náhradní obvod Li-Ion akumulátoru [101].....	43
Obrázek 4.1 TG/DTA charakteristika – vzorek 4_241013, úbytek hmotnosti 99,6 %	47
Obrázek 4.2 TG/DTA charakteristika – vzorek 05_0606, úbytek hmotnosti 100,4 %	48
Obrázek 4.3 TG/DTA charakteristika – vzorek AM_0_28_02, úbytek hmotnosti 99,9 %.....	48
Obrázek 4.4 TG/DTA charakteristika – vzorek CELGARD 5550, úbytek hmotnosti 99,5 % ...	49
Obrázek 4.5 TG/DTA charakteristika – vzorek FIB_2, úbytek hmotnosti 98,6 %.....	49

Obrázek 4.6 Náhledy separátoru před (vlevo) a po (vpravo) teplotním zatížení 150 °C / 2 hodiny	50
Obrázek 4.7 Graf závislosti smrštění na teplotě – Nafigate	51
Obrázek 4.8 Graf závislosti smrštění na teplotě – Nafigate	51
Obrázek 4.9 Graf závislosti smrštění na teplotě – Nafigate	52
Obrázek 4.10 Graf závislosti smrštění na teplotě – Komerční vzorky	52
Obrázek 4.11 Graf závislosti smrštění na teplotě – Fiberio	53
Obrázek 4.12 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Nafigate	55
Obrázek 4.13 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Nafigate	56
Obrázek 4.14 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Nafigate	56
Obrázek 4.15 Graf závislosti vodivosti na teplotě – komerční vzorky	57
Obrázek 4.16 Graf závislosti vodivosti na teplotě – Fiberio	57
Obrázek 4.17 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Nafigate	59
Obrázek 4.18 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Nafigate	60
Obrázek 4.19 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Nafigate	60
Obrázek 4.20 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Komerční vzorky	61
Obrázek 4.21 Graf závislosti povrchové rezistivity na čase – Fiberio	61
Obrázek 4.22 SEM snímek – vzorek Nafigate 01_2_0606, náhled	64
Obrázek 4.23 SEM snímek – vzorek Nafigate 01_2_0606, detail	65
Obrázek 4.24 SEM snímek – vzorek Nafigate 05_0606_1, náhled	65
Obrázek 4.25 SEM snímek – vzorek Nafigate 05_0606_1, detail	66
Obrázek 4.26 SEM snímek – vzorek Nafigate 07_0606_1, náhled	66
Obrázek 4.27 SEM snímek – vzorek Nafigate 07_0606_1, detail	67
Obrázek 4.28 SEM snímek – vzorek Celgard 5550, náhled	67
Obrázek 4.29 SEM snímek – vzorek CELGARD 5550, detail	68

Seznam tabulek

Tabulka.2.1: Porovnání konvenčních nabíjecích akumulátorů [17] [18] [19].	11
Tabulka 2.2 Výhody a nevýhody Li-Ion a Li-Pol nabíjecích akumulátorů [15], [20].	12
Tabulka 2.3 Materiály kladné elektrody pro Li-Ion akumulátory a jejich charakteristika [23], [24], [25].	14
Tabulka 2.4 Materiály záporné elektrody pro Li-Ion akumulátory a jejich charakteristika [22], [23], [24].	15
Tabulka 2.5 Soli používané v Li-Ion akumulátorech.	18
Tabulka 2.6 Vlastnosti organických rozpouštědel [13], [20], [38].	19
Tabulka 2.7 Vlastnosti organofátových zpomalovačů hoření [33].	21
Tabulka 2.8 Separátory používané v různých typech Li-Ion akumulátorů [15]	26
Tabulka 2.9 Hlavní výrobci separátorů pro Li-Ion akumulátory spolu s typickými produkty [16].	26
Tabulka 2.10 Porovnání vlastností separátorů připravených různými procesy výroby [61].	30
Tabulka 2.11 Obecné požadavky na Li-Ion separátor [16].	41
Tabulka 4.1 Separátory použité pro experimentální měření, základní charakteristika	46
Tabulka 4.2 Tabulka závislostí konduktivity na teplotě	58
Tabulka 4.3 Hodnoty velikostí povrchové rezistivity v čase 60 a 600 sekund	62
Tabulka 4.4 Hodnoty velikostí vnitřní rezistivity v čase 60 a 600 sekund	63