

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

SROVNÁNÍ RŮZNÝCH TYPŮ KOMERČNÍCH LITHIUM-IONTOVÝCH BATERIÍ

COMPARISON OF DIFFERENT TYPES OF COMMERCIAL LITHIUM-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Bc. Anna Šindelářová

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2021



Diplomová práce

magisterský navazující studijní program Elektrotechnická výroba a management

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Anna Šindelářová *Ročník:* 2

ID: 173599 *Akademický rok:* 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Srovnání různých typů komerčních lithium-iontových baterií

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou lithium-iontových baterií, zaměřte se na jejich vývoj, technologie a používané materiály. Seznamte se s jejich operačním principem, charakteristickými vlastnostmi, výhodami a nevýhodami. Zaměřte se na komerčně dostupné typy lithium-iontových baterií (LTO, LiFePO4, NMC, apod.) Porovnejte a vyhodnoťte jejich vlastnosti během cyklování. Popište vliv okolní teploty na kapacitní a proudové charakteristiky lithium-iontových baterií Dále proveďte měření při zvýšené teplotě a rozhodněte, zda lze cyklováním při zvýšené teplotě zkrátit čas pro cyklické testovaní lithium-iontových baterií s ohledem na kvalitu a vypovídací hodnotu výsledků.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2021

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

Termín odevzdání: 24.5.2021

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

UPOZORNĚNÍ:

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně / Technická 3058/10 / 616 00 / Brno

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

Abstrakt

Tato diplomová práce se věnuje srovnání různých typů komerčních lithium-iontových baterií. Nejprve je popsán úvod do elektrochemických zdrojů a jejich dělení. Dále se práce zabývá pouze lithium-iontovými bateriemi. V teoretické části je rozebrána historie, princip funkce těchto baterií a podrobný popis jejich hlavních částí včetně používaných materiálů. Součástí teoretické části je také srovnání komerčně dostupných lithium-iontových článků mezi sebou i porovnání s ostatními typy akumulátorů. Praktická část se zabývá cyklováním lithium-iontových článků a následným vyhodnocením vlivu teploty na kapacitní a proudové charakteristiky těchto lithium-iontových baterií.

Klíčová slova

Lithium-iontové baterie, Li-ion, články, akumulátory, teplota, kapacita

Abstract

The master's thesis is devoted to the comparison of different types of lithium-ion batteries. Primarily, an introduction to electrochemical power sources and their division is described. Furthermore, the thesis deals only with lithium-ion batteries. In the theoretical part, the chapters discuss the history, the principle of operation and a detailed description of the main battery parts, including used materials. A comparison of commercially available lithium-ion cells with each other as well as with other types of batteries is also included in the theoretical part. The practical part deals with the cyclinf of lithium-ion cells and subsequent evaluation of the effect of temperature on the capacitance and current characteristics of these lithium-ion batteries.

Keywords

Lithium-ion batteries, Li-ion, cells, accumulators, temperature, capacitance

Bibliografická citace

ŠINDELÁŘOVÁ, Anna. *Srovnání různých typů komerčních lithium-iontových baterií*. Brno, 2021. 73 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, PhD.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	Anna Šindelářová
VUT ID studenta:	173599
Typ práce:	Diplomová práce
Akademický rok:	2020/2021
Téma závěrečné práce:	Srovnání různých typů komerčních
	lithium-iontových baterií

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

V Brně dne 24. května 2021

podpis autora

Poděkování

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

V Brně dne 24. května 2021

podpis autora

Obsah

SEZNA	M OBRÁZKŮ	1
SEZNA	M TABULEK	3
ÚVOD		4
1. EL	EKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE	5
1.1 Typ	py elektrochemických zdrojů	5
1.1.1	Primární články	6
1.1.2	Sekundární články	7
2. LI	THIUM-IONTOVÉ BATERIE	8
2.1 His	storie a vývoj	8
2.2 Op	erační princip baterií	9
2.3 Тур	py pouzder článků	10
2.3.1	Válcové pouzdro (Cylindrical cell)	10
2.3.2	Knoflíkové pouzdro (Button cell)	11
2.3.3	Hranolové pouzdro (Prismatic cell)	12
2.3.4	Vakové pouzdro (Pouch cell)	12
2.4 Ko	mponenty článku a jejich složení	13
2.4.1	Elektrody	14
2.4.	1.1 Kladná elektroda (katoda)	14
2.4.	1.2 Záporná elektroda (anoda)	14
2.4.	1.3 Elektrodové materiály	14
2.4.2	Elektrolyt	17
2.4.3	Separátor	18
2.5 Ch	arakteristické vlastnosti Li-ion článku	19
2.5.1	Nabíjení a vybíjení Li-ion článků	20
2.5.2	Vliv teploty na vlastnosti článků	22
2.5.3	Srovnání s ostatními typy akumulátorů	23
2.6 Bat	ttery management systém (BMS)	24

3. PI	RAKT	ICKÁ ČÁST	25
3.1 Pc	opis mě	řícího pracoviště	26
3.2 Ro	ozpis m	těření	26
3.3 Př	fíprava	měření	28
3.4 V	ýsledky	v měření	30
3.4.1	Člán	ek LTO	31
3.4	.1.1	První fáze měření při pokojové teplotě	31
3.4	.1.2	Druhá fáze měření při teplotě T = 45 °C	35
3.4	.1.3	Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech	39
3.4.2	Člán	ek INR	40
3.4	.2.1	První fáze měření při pokojové teplotě	40
3.4	.2.2	Druhá fáze měření při teplotě T = 45 °C	44
3.4	.2.3	Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech	48
3.4.3	Člán	ek MH1	49
3.4	.3.1	První fáze měření při pokojové teplotě	49
3.4	.3.2	Druhá fáze měření při teplotě T = 45 °C	53
3.4	.3.3	Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech	57
3.4.4	Člán	ek LFP	58
3.4	.4.1	První fáze měření při pokojové teplotě	58
3.4	.4.2	Druhá fáze měření při teplotě T = 45 °C	62
3.4	.4.3	Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech	62
ZÁVĚI	R		63
LITER	ATUR	A	64
SEZNA	M SY	MBOLŮ A ZKRATEK	68
SEZNA	AM PŘ	ÍLOH	69

Seznam obrázků

Obr. 1.1: Operační princip galvanického a elektrolytického článku [4]	6
Obr. 2.1: Princip funkce lithium-iontového článku při vybíjení a nabíjení [11]	9
Obr. 2.2: Složení válcového pouzdra [16]	11
Obr. 2.3: Složení knoflíkového pouzdra [16]	11
Obr. 2.4: Složení hranolového pouzdra [16]	12
Obr. 2.5: Složení vakového pouzdra [16]	13
Obr. 2.6: Hlavní komponenty-lithium iontových článků [17]	13
Obr. 2.7: Struktura kobaltitanu lithného [19]	15
Obr. 2.8: Struktura oxidu manganičito-lithného [19]	15
Obr. 2.9: Nabíjecí charakteristika lithium-iontového článku [31]	20
Obr. 2.10: Vybíjecí charakteristika lithium-iontového článku [32]	21
Obr. 2.11: Vliv teploty na kapacitu článku [34]	22
Obr. 3.1: Měřící pracoviště	26
Obr. 3.2: Nastavení cyklování u článku INR	27
Obr. 3.3: Vyrobený měřící kabel	28
Obr. 3.4: Nabodovaný a zapojený článek LFP před zahájením měření při 45 °C	29
Obr. 3.5: Článek MH1 v držáku na baterie	30
Obr. 3.6: Nabíjecí kapacita článku LTO při pokojové teplotě	31
Obr. 3.7: Vybíjecí kapacita článku LTO při pokojové teplotě	31
Obr. 3.8: Nabíjecí charakteristika článku LTO při pokojové teplotě	34
Obr. 3.9: Vybíjecí charakteristika článku LTO při pokojové teplotě	~ .
	34
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C	34 35
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C	34 35 36
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C	34353638
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.13: Vybíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C	 34 35 36 38 38 38
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.13: Vybíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.14: Vybíjecí kapacity článku LTO při 100 cyklech	 34 35 36 38 38 39
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.13: Vybíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C Obr. 3.14: Vybíjecí kapacity článku LTO při 100 cyklech Obr. 3.15: Nabíjecí kapacita článku INR při pokojové teplotě	 34 35 36 38 38 39 40
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristika článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.13: Vybíjecí charakteristika článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.14: Vybíjecí kapacity článku LTO při 100 cyklech Obr. 3.15: Nabíjecí kapacita článku INR při pokojové teplotě Obr. 3.16: Vybíjecí kapacita článku INR při pokojové teplotě	 34 35 36 38 38 39 40 40
Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristika článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.13: Vybíjecí charakteristika článku LTO při teplotě $T = 45 \text{ °C}$ Obr. 3.14: Vybíjecí kapacity článku LTO při 100 cyklech Obr. 3.15: Nabíjecí kapacita článku INR při pokojové teplotě Obr. 3.16: Vybíjecí kapacita článku INR při pokojové teplotě Obr. 3.17: Nabíjecí charakteristika článku INR při pokojové teplotě	 34 35 36 38 39 40 40 43

Obr. 3.19: Nabíjecí kapacita článku INR při teplotě T = 45 °C	
Obr. 3.20: Vybíjecí kapacita článku INR při teplotě T = 45 °C	45
Obr. 3.21: Nabíjecí charakteristika článku INR při teplotě T = 45 °C	47
Obr. 3.22: Vybíjecí charakteristika článku INR při teplotě T = 45 °C	47
Obr. 3.23: Vybíjecí kapacity článku INR při 100 cyklech	
Obr. 3.24: Nabíjecí kapacita článku MH1 při pokojové teplotě	49
Obr. 3.25: Vybíjecí kapacita článku MH1 při pokojové teplotě	49
Obr. 3.26: Nabíjecí charakteristika článku MH1 při pokojové teplotě	52
Obr. 3.27: Vybíjecí charakteristika článku MH1 při pokojové teplotě	52
Obr. 3.28: Nabíjecí kapacita článku MH1 při teplotě T = 45 °C	53
Obr. 3.29: Vybíjecí kapacita článku MH1 při teplotě T = 45 °C	54
Obr. 3.30: Nabíjecí charakteristika článku MH1 při teplotě T = 45 °C	56
Obr. 3.31: Vybíjecí charakteristika článku MH1 při teplotě T = 45 °C	56
Obr. 3.32: Vybíjecí kapacity článku MH1 při 100 cyklech	57
Obr. 3.33: Nabíjecí kapacita článku LFP při pokojové teplotě	58
Obr. 3.34: Vybíjecí kapacita článku LFP při pokojové teplotě	58
Obr. 3.35: Nabíjecí charakteristika článku LFP při pokojové teplotě	61
Obr. 3.36: Vybíjecí charakteristika článku LFP při pokojové teplotě	61

Seznam tabulek

Tab. 2.1: Data objevení různých typů lithium iontových článků [8]
Tab. 2.2: Typy článků a jejich parametry [19, 24, 25, 26, 27, 28, 29]
Tab. 2.3: Parametry pro nabíjení a vybíjení jednotlivých článků [24, 25, 26, 27, 28,
29]
Tab. 2.4: Srovnání komerčně dostupných akumulátorů [24, 25, 26, 35, 36]23
Tab. 3.1: Základní parametry měřených článků
Tab. 3.2: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení pro článek LTO33
Tab. 3.3: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení pro článek LTO33
Tab. 3.4: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení článku LTO při
teplotě T = 45 °C
Tab. 3.5: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení článku LTO při
teplotě T = 45 °C
Tab. 3.6: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení pro článek INR 42
Tab. 3.7: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení pro článek INR 42
Tab. 3.8: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení článku INR při
teplotě T = 45 °C

ÚVOD

Lithium-iontové baterie byly objeveny teprve koncem minulého století, přesto je pokrok, který za těchto pár let udělaly, obrovský. Postupně začaly nahrazovat dosavadní rozšířené niklové akumulátory a v současné době jsou součástí našich každodenních životů. Lithium-iontové akumulátory se nacházejí v mobilních telefonech, noteboocích, kamerách nebo v jakémkoliv jiném elektronickém zařízení, které potřebuje výkonný zdroj energie.

Na trhu je dostupných několik různých variant lithium-iontových baterií a akumulátorů, které se od sebe navzájem odlišují tvarem, velikostí nebo použitými materiály. Všechny tyto parametry určují i oblast využití konkrétního akumulátoru. Avšak technologické nároky nejen pro lithium-iontové baterie se neustále zvyšují, z toho důvodu se vylepšují stávající dostupné akumulátory nebo se vyvíjejí nové výkonnější technologie. Lithium-iontové baterie jsou nicméně stále nejrozšířenějším komerčně dostupným a využívaným typem baterií.

Tato diplomová se věnuje srovnání různých typů komerčních lithium-iontových baterií. Cílem této práce je vyhodnotit vliv okolní teploty na kapacitní a proudové charakteristiky lithium-iontových baterií a určit, zda lze cyklováním při zvýšené teplotě zkrátit čas pro cyklické testování těchto baterií. V teoretické části je popsán historický vývoj lithium-iontových baterií, jejich operační princip, jednotlivé části baterií a různé druhy komerčních článků. Dále jsou uvedeny i typické parametry a charakteristické vlastnosti pro tyto druhy lithium-iontových článků, které budou porovnány nejen mezi sebou, ale i s ostatními komerčními akumulátory. Praktická část se zabývá přípravou na měření a poté i samotným měřením. Na závěr jsou vyhodnoceny naměřené výsledky pro všechny zadané lithium-iontové články.

1. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Elektrochemické zdroje elektrické energie jsou taková zařízení, ve kterých dochází k přímé přeměně chemické energie v energii elektrickou. Na počátku všech článků byl objev italského lékaře a přírodovědce Luigiho Galvaniho, který při svých experimentech na žábách zjistil, že při dotyku dvou kovů dochází k záškubům svalů preparovaných žab vlivem elektrického náboje. Tento jev vysvětlil Alessandro Volta a v roce 1800 vyrobil první elektrochemický článek, který byl schopný dodávat stálý elektrický proud. Jednalo se však pouze o jednorázovou baterii.

Za zlomový rok je považován rok 1859, kdy Gaston Planté vynalezl první dobíjecí článek, jehož metoda se dodnes stále používá. Jednalo se o olověný článek, avšak postupem času se začaly vyvíjet i další články založené na různých kombinacích chemických prvků, například nikl-kadmiový článek (NiCd) vynalezený v roce 1899, lithium-iontový článek objevený v 60. letech 20. století nebo nikl-metal-hydridový článek (NiMH) uvedený na trh v roce 1990 [1].

V současné době se stále vyvíjejí nové elektrochemické zdroje nebo jsou výrazně vylepšovány vlastnosti stávajících zdrojů. Také se vyrábějí optimalizované baterie pro konkrétní použití, například schopné pracovat při vysokých teplotách, baterie pro medicínské použití, záložní zdroje atp. [2].

1.1 Typy elektrochemických zdrojů

Základními typy elektrochemických zdrojů jsou galvanický a elektrolytický článek. Oba tyto typy článků se skládají z anody, na které dochází k oxidaci, a katody, kde dochází k redukci. Elektrody jsou propojeny vnějším elektrickým obvodem, ve kterém proudí elektrony, a elektrolytem, který umožňuje pohyb iontů.

Aby byl tento přenos elektronů a iontů úspěšný, musí být obě elektrody tvořené z aktivního materiálu a zároveň musí být propojené vhodným elektrolytem. Jedná se o kapalnou nebo pevnou látku, která obsahuje ionty s kladným (kationty) a záporným (anionty) znaménkem, což umožňuje vedení proudu v článku. Důležitou součástí elektrochemického článku je také separátor – materiál propustný pro ionty, který funguje jako izolant, a je chemicky stálý vůči elektrolytu a elektrodám [3].

Hlavním rozdílem mezi galvanickým a elektrolytickým článkem je způsob jejich operace. U galvanického článku se energie uvolňuje spontánní reakcí a je přeměněna na elektrickou energii. Jde o vybíjení článku, kdy se elektrony přesunují od záporné elektrody (anody) ke kladné elektrodě (katodě), která je přijímá.

Naopak u elektrolytického článku se připojením externího zdroje vytvoří potenciální rozdíl mezi elektrodami, což donutí elektrony k nespontánní reakci a přesunu od kladné elektrody k záporné. Elektrolytický článek tak přeměňuje elektrickou energii zpět na chemickou.



Obr. 1.1: Operační princip galvanického a elektrolytického článku [4]

Jak je znázorněno na Obr. 1.1, elektrický proud v elektrochemickém článku může procházet dvěma směry – v přirozeném směru od kladné elektrody k záporné při vybíjení, a naopak od záporné elektrody ke kladné při nabíjení vlivem vnějšího napětí [4]. Na základě toho rozlišujeme články primární a sekundární.

1.1.1 Primární články

V primárních článcích jsou použity takové aktivní materiály, které po svém spotřebovaní neboli vybití ztratí svoji funkčnost a nelze je opětovným nabitím převést zpět do původní podoby. Jedná se tedy o články pouze na jedno vybití.

Mezi nejčastěji používané primární články patří články složené z burelové (MnO₂) katody a zinkové anody, dále články Leclanchéovy, zinkovzdušné a lithiové, jehož anodou je kovové lithium [5]. Pod primární články spadají také články stříbrozinkové nebo alkalické burelové, které jsou zároveň i články sekundárními, neboť je lze při částečném vybití znovu nabít [3].

1.1.2 Sekundární články

Sekundární články, nazývané také jako akumulátory, lze po jejich úplném vybití znovu nabít vnějším elektrickým proudem. Tuto vnější dodávanou elektrickou energii ukládají ve formě chemické energie. Proces vybití a následovného nabití článku se nazývá cyklus. Většina akumulátorů je schopná provést během své životnosti i tisíce cyklů. Napětí na jednom článku je pouze 1,2 až 2 V (záleží na typu článku), proto se často z jednotlivých článků sestavují akumulátorové baterie [3].

Akumulátory se dělí podle elektrolytu použitého v článku na akumulátory s kyselým (olověným) elektrolytem, s alkalickým elektrolytem (např. Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn) a bezvodným elektrolytem [6]. Do sekundárních článků se řadí i lithium-iontové akumulátory, kterým se věnuje kapitola 2.

2. LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE

2.1 Historie a vývoj

První primární lithiové baterie byly představeny v 70.letech 20.století britským chemikem Michaelem Stanleym Whittinghamem. Baterie měly vysokou kapacitu a velmi nízké samovybíjení. Krátce na to byly vytvořeny i sekundární lithiové baterie, které využívaly jako materiál pro elektrody kovové lithium a TiS₂. Kovové lithium bylo nebezpečné kvůli možné samovolné reakci s vodou a kyslíkem, proto se výzkum zaměřil na sloučeniny lithia, které by byly vhodnější pro použití v akumulátorech [1].

V roce 1990 byla na semináři o nabíjecích bateriích na Floridě představena zástupci firmy SONY nová technologie, kdy byla na anodě použita směs grafitu s lithiem. Ředitel firmy SONY Energytec pan K. Tozawa se rozhodl pro nazvání této technologie Li-Ion. Název byl odvozený od lithia a jeho iontů, které se přesouvají mezi elektrodami. Hned v dalším roce firma tuto technologii aplikovala při komerčním využití pro svoje mobilní telefony, později i pro videokamery [7].

V následujících letech výzkum pokračoval a zkoušely se různé další materiály. V Tab. 2.1 jsou přehledně seřazeny nejčastější lithium-iontové články sestavené z různých materiálů podle data jejich objevení.

Rok objevení	Typ lithium iontového článku
1991	LCO
1996	LMO
1996	LFP
1998	NMC
1999	NCA
2008	LTO

Tab. 2.1: Data objevení různých typů lithium iontových článků [8]

V současné době se stále testují nové materiály, které by vylepšily vlastnosti již dostupných lithium-iontových akumulátorů. V roce 2019 byl Michael Stanley Whittingham společně s Johnem B. Goodenoughem a Akirem Yoshinem oceněn Nobelovou cenou za objev lithium-iontových baterií [9].

2.2 Operační princip baterií

Lithium-iontový článek se skládá z kladné elektrody (katody), záporné elektrody (anody), elektrolytu a separátoru. Během nabíjení článku se ionty lithia přemísťují od kladné elektrody přes elektrolyt a separátor k záporné elektrodě. Zde jsou včleňovány tzv. interkalačním procesem do struktury záporné elektrody. Při vybíjení se ionty naopak přesouvají od záporné elektrody ke kladné [10]. Princip funkce článku při vybíjení i nabíjení je znázorněn na Obr. 2.1.



Obr. 2.1: Princip funkce lithium-iontového článku při vybíjení a nabíjení [11]

V článku probíhají dva rozdílné elektrochemické procesy v závislosti na jeho nabíjení nebo vybíjení. Jedná se o oxidaci a redukci, kdy při nabíjení probíhá oxidace na záporné elektrodě a redukce na kladné elektrodě. Při vybíjení probíhají tyto děje naopak. Obě reakce jsou popsány následujícími chemickými rovnicemi [12]:

Rovnice pro nabíjení:

Kladná elektroda (katoda)

$$LiMO_2 \rightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi + xe^-$$
(2.2.1)

Záporná elektroda (anoda)

$$\boldsymbol{C} + \boldsymbol{x}\boldsymbol{L}\boldsymbol{i} + \boldsymbol{x}\boldsymbol{e}^{-} \to \boldsymbol{L}\boldsymbol{i}_{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{C} \tag{2.2.2}$$

Rovnice pro vybíjení:

- Kladná elektroda (katoda)
- $Li_{1-x}MO_2 + xLi + xe^- \rightarrow LiMO_2$ (2.2.3)
- Záporná elektroda (anoda)
- $Li_x C \to C + xLi + xe^- \tag{2.2.4}$

Souhrnná elektrochemická reakce pro nabíjení a vybíjení článku:

$$LiMO_2 + C \leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi + xe^- + Li_xC$$
(2.2.5)

Pro znázornění byly vybrány sloučenina LiMO₂, kde M zastupuje kov použitý v aktivní vrstvě kladné elektrody, a uhlík C pro zápornou elektrodu. Konkrétní materiály používané pro obě elektrody jsou uvedeny v kapitole 2.4.1. Ve všech předchozích rovnicích je také vidět, že elektrolyt slouží pouze pro přenos iontů od jedné elektrody ke druhé a nemá žádný vliv na probíhající elektrochemické reakce.

2.3 Typy pouzder článků

Díky materiálům, ze kterých se lithium-iontové články vyrábějí, je lze modelovat do různých velikostí a tvarů. Používané velikosti článků jsou například typ 18650 (18 x 65 mm), 26700 (26 x 70 mm) nebo 14500 (14 x 50 mm) [13]. Podle tvaru rozlišujeme 4 typy pouzder – válcové, knoflíkové, hranolové a vakové pouzdro [14].

2.3.1 Válcové pouzdro (Cylindrical cell)

Válcový typ pouzdra je jedním z nejpoužívanějších způsobů balení nejen primárních, ale i sekundárních baterií. Většina komerčních válcových článků disponuje spínačem s kladným tepelným koeficientem, který chrání článek před nebezpečnými zkraty. Tento spínač je tvořen vodivým polymerem, který se po nadměrném působení proudu zahřeje a stane se odporovým materiálem, čímž zastaví tok proudu. Po odstranění zkratu polymer vychladne a stává se opět vodivým [15].

Často se také válcové články zapojují sériově či paralelně k dosáhnutí vyššího napětí a kapacity celkové baterie. Pokud se funkčnost jednoho článku z této baterie oslabí, vliv na výkon celé baterie je velmi malý.

Velká část těchto článků zahrnuje také mechanismus pro uvolnění tlaku, díky čemuž jsou články odolné vůči vysokým vnitřním tlakům. Další výhodou je snadná výroba, nízká cena a dobrá mechanická stabilita. Mezi nevýhody patří váha a jeho nízká hustota uvnitř baterie zapříčiněná prostorovými dutinami [14].

V praxi se lze setkat s různými velikostmi válcových článků na základě jejich použití. Příkladem může být již zmíněný typ 18650, kde první dvě čísla označují průměr v milimetrech a další tři čísla délku v desetinách milimetru. Rozměry jsou tedy 18 mm v průměru a 65,0 mm na délku [13]. Nejčastějšími aplikacemi pro válcové články jsou elektrická nářadí, notebooky a elektrokola [14].



Obr. 2.2: Složení válcového pouzdra [16]

2.3.2 Knoflíkové pouzdro (Button cell)

Tento typ pouzder se používá převážně pro primární baterie. Pro sekundární baterie není tento typ pouzdra příliš vhodný, protože jej lze nabíjet pouze 10 až 16 hodin, což pro dnešní potřeby rychlého nabíjení není optimální. Naopak výhodami jsou malá velikost, nízké náklady na výrobu a dosažení vyšších napětí při zapojení více knoflíkových článků za sebe.

Knoflíková pouzdra se používají v hodinkách, bezdrátových telefonech, naslouchátkách, klíčích od automobilů atp. Kvůli jejich malé velikosti je nezbytné články uchovávat mimo dosah dětí [14].



Obr. 2.3: Složení knoflíkového pouzdra [16]

2.3.3 Hranolové pouzdro (Prismatic cell)

Hranolová pouzdra lépe využívají prostor díky vrstvené nebo navinuté a zploštělé konstrukci. Na druhou stranu nevýhodami jsou vyšší náklady na výrobu a kratší životnost ve srovnání s válcovými pouzdry. Článek se postupným používáním deformuje a rostou jeho rozměry (např. z 5 mm po 500 cyklech může článek dorůst na 8 mm), což může ohrozit bezpečnost a poškodit zařízení [14].

Každý výrobce si navrhuje vlastní hranolové články, které mohou být zhotoveny i ve velkých formátech. I přesto mají všechny hranolové články stejný typ značení. Jako příklad lze uvést článek s číslem 564656P. Podobně jako u válcových pouzder, čísla označují rozměry, tzn. článek je 5,6 mm tlustý, 46 mm široký a 56 mm dlouhý. Písmeno P na konci označuje typ pouzdra (prismatic – hranolové) [13].

Hranolové články se používají převážně v mobilních telefonech, tabletech nebo pro nízkokapacitní notebooky od 800 mAh do 4 000 mAh. Velkoformátové články se využívají jako elektrické pohonné jednotky v hybridních nebo elektrických vozidlech [14].



Obr. 2.4: Složení hranolového pouzdra [16]

2.3.4 Vakové pouzdro (Pouch cell)

Vaková pouzdra patří k nejnovějším a nejmodernějším typům pouzder. K elektrodám jsou přivařeny vodivé foliové štítky, které vedou ze článku ven. Také nejefektivněji ze všech typů pouzder využívá prostor, čímž dosahuje až 95% účinnosti balení. Tyto články jsou nejvhodnější pro lehká zatížení se střední dobou nabíjení, ale jsou schopné dodávat i vysoké zátěžové proudy. Při seskládání je třeba počítat s jejich deformací způsobenou uvolněním plynů do tzv. plynového vaku, kvůli čemuž se doporučuje články řadit vedle sebe nebo mezi nimi vytvořit větší prostor.

Výhodou těchto pouzder je již zmíněné využití prostoru, dále jejich jednoduché a lehké řešení konstrukce. K nevýhodám patří potenciální nebezpečí způsobené nadměrným uvolněním plynů do plynového vaku například při přehřátí. Tlak může rozbít kryt baterie a unikající plyny se mohou vznítit.

Stejně jako u hranolových článků, ani u vakových neexistují standardizované rozměry. Tyto články se využívají pro různé spotřebitelské aplikace, například drony nebo hobby přístroje, a ve vojenském či automobilovém odvětví v systémech pro skladování energie [14].



Obr. 2.5: Složení vakového pouzdra [16]

2.4 Komponenty článku a jejich složení

Jak již bylo zmíněno, mezi hlavní komponenty lithium-iontových baterií patří katoda, anoda, elektrolyt a separátor. Základní části článku jsou popsány na Obr. 2.6.



Obr. 2.6: Hlavní komponenty-lithium iontových článků [17]

2.4.1 Elektrody

V každém článku je kladná a záporná elektroda neboli katoda a anoda. Mezi elektrodami se přesouvají ionty lithia v závislosti na nabíjení nebo vybíjení článku.

2.4.1.1 Kladná elektroda (katoda)

Z kladné elektrody se během nabíjení uvolňují ionty lithia a přesouvají se vhodným elektrolytem a přes separátor k anodě. Naopak při vybíjení kladná elektroda ionty lithia přijímá zpět do své struktury. Mezi katodové materiály patří kobaltitan lithný, oxid manganičito-lithný, fosforečnan lithno-železnatý, oxid lithno-nikelnato-hořečnato-kobaltnatý nebo oxid lithno-nikelnato-kobaltnato-hlinitý.

2.4.1.2 Záporná elektroda (anoda)

Při nabíjení se ionty lithia uvolněné z kladné elektrody interkalují do struktury záporné elektrody. Interkalační proces znamená, že se ionty lithia pouze vmísí do materiálu anody bez toho, aniž by došlo k chemické reakci s tímto materiálem [18]. U vybíjení probíhá proces opačně, tzn. ionty lithia se ze záporné elektrody přemisťují zpět ke kladné elektrodě. K nejčastějším anodovým materiálům se řadí hlavně grafit a lithium titanát.

2.4.1.3 Elektrodové materiály

Kobaltitan lithný (LiCoO₂)

Kobaltitan lithný se řadí mezi nejstarší a nejpoužívanější katodové materiály pro komerční výrobu baterií. Tento materiál je typický svojí vrstvenou strukturou (viz Obr. 2.7), kde jsou atomy lithia obsaženy v meziprostoru mezi kyslíkatými rovinami obsahujícími atomy kobaltu. Výhoda kobaltitanu lithného je vysoká hustota energie, mezi nevýhody patří krátká životnost, nízká tepelná stabilita a vysoká cena kobaltu. Pro články, kde je kobaltitan lithný použitý jako katodový materiál v kombinaci s grafitem na anodě, se používá zkratka LCO nebo ICR.



Obr. 2.7: Struktura kobaltitanu lithného [19]

Oxid manganičito-lithný (LiMn2O4)

Oxid manganičito-lithný je tvořen trojrozměrnou spinelovou strukturou (viz Obr. 2.8), díky které se ionty snadněji přesouvají mezi elektrodami a vzniká tak nižší vnitřní odpor. Ten pak umožňuje rychlejší nabíjení a vybíjení vyššími proudy. K dalším výhodám se řadí vysoká tepelná stabilita, oproti tomu má tento materiál krátkou životnost a nižší hustotu energie než kobaltitan lithný. Oxid manganičito-lithný se používá v článcích s grafitovou anodou. Takové články se označují zkratkou LMO nebo IMR.



Obr. 2.8: Struktura oxidu manganičito-lithného [19]

Fosforečnan lithno-železnatý (LiFePO4)

Fosforečnan lithno-železnatý je katodový materiál s mnoha výhodami, například je velmi bezpečný, cenově dostupný a má nízký vnitřní odpor, tudíž je možné článku dodávat i vysoké vybíjecí proudy. Naopak nevýhodou je nižší jmenovité napětí a vyšší samovybíjení článků. Fosforečnan lithno-železnatý se kombinuje s grafitem jako anodovým materiálem a článek tohoto složení má zkratku LFP nebo IFR.

Oxid lithno-nikelnato-hořečnato-kobaltnatý (LiNiMnCoO2)

U tohoto oxidu lze měnit jeho vlastnosti na základě poměru niklu, manganu a kobaltu. Díky různým kombinacím je článek možné optimalizovat na vysoké vybíjecí proudy nebo na vysokou hustotu uložené energie. Nevýhodou je, stejně jako u kobaltitatu lithného, vysoká cena kobaltu. Články s oxidem lithno-nikelnato-hořečnato-kobaltnatým na katodě a s grafitem (někdy se přidává i křemík) na anodě jsou známé pod zkratkou NMC nebo INR.

Oxid lithno-nikelnato-kobaltnato-hlinitý (LiNiCoAlO2)

Oxid lithno-nikelnato-kobaltnato-hlinitý se díky svým vlastnostem využívá převážně v automobilovém průmyslu. Má vysokou hustotu uložené energie, možnost vysokých vybíjecích proudů a dlouhou životnost. Oproti tomu je méně bezpečný a náklady na výrobu jsou vysoké. V článku je tento katodový materiál kombinován s grafitovou anodou. Takový článek má zkratku NCA nebo NCR [19].

Grafit

Grafit je nejčastější používaný anodový materiál u komerčních lithium-iontových baterií. Rozlišují se dva základný typy grafitu – přírodní a syntetický. Přírodní grafit lze dále dělit podle jeho struktury na vločkový, žilní a mikrokrystalický (amorfní). U lithium iontových akumulátorů se častěji používá přírodní grafit, protože je cenově dostupnější než nákladná výroba syntetického grafitu, který je navíc třeba upravit tak, aby mohl být využíván pro lithium iontové akumulátory [12].

Lithium titanát (Li2TiO3)

Články s lithium titanátem jako anodovým materiálem mají nižší jmenovité napětí než články s grafitovou anodou. Také je lze rychle nabíjet, vybíjecí proud může být velmi vysoký a mají vyšší počet cyklů. Při nízkých teplotách si stále zachovávají výborné vlastnosti a jsou velmi bezpečné. Články označované zkratkou LTO mají na anodě lithium titanát, na katodě obvykle bývá oxid manganičito-lithný nebo oxid lithno-nikelnato-hořečnato-kobaltnatý [19].

2.4.2 Elektrolyt

Elektrolyt, který je nejdůležitější částí článku, slouží jako vodič pro ionty mezi oběma elektrodami. K jeho výrobě se používají vysoce reaktivní materiály, zpravidla směsi lithných solí, kyselin a organických rozpouštědel.

Aby bylo umožněno fungování baterie, je nutné, aby se z elektrolytu vytvořila na anodě SEI vrstva (Solid Electrolyte Interface). Podobně jako separátor, SEI vrstva odděluje anodu od katody a umožňuje průchod iontů. Aby se tato vrstva mohla vytvořit, přidávají se do elektrolytu speciální přísady, které se při tvorbě SEI vrstvy spotřebují. Díky této vrstvě se prodlouží životnost článků, nicméně současně se snižuje i jejich kapacita.

Avšak pokud článek dosáhne teploty 75 až 90 °C, tato vrstva se rozpadne a může dojít k samovolnému zahřívání a tepelnému úniku. K dalším problémům patří i hořlavost elektrolytu, což vede k výzkumu a výrobě nehořlavých elektrolytů za pomocí různých příměsí.

Mezi nejpoužívanější elektrolyty patří LiPF₆, LiClO₄ a LiBF₄. Podle použité látky se rozlišují tři druhy elektrolytu – kapalný, pevný nebo gelový polymerní elektrolyt.

Kapalné elektrolyty patří k nejpoužívanějším elektrolytům v lithium-iontových článcích. Jedná se o roztok lithných solí s organickými rozpouštědly, díky čemuž je elektrolyt dobře vodivý a tepelně odolný. Přidáním dalších solí se dosáhne nižšího plynování a lepší funkčnosti při vyšších teplotách [20].

Pevný elektrolyt umožňuje díky pevnému materiálu s obsahem lithia rychlejší pohyb iontů. Mezi jeho další výhody patří jeho pevné skupenství, což znamená, že při poškození článku nevyteče a zvyšuje se tím jeho bezpečnost. Pevné elektrolyty lze rozdělit na skleněné a keramické. Přestože jejich amorfní atomová struktura je velmi podobná, skleněné elektrolyty mají vyšší vodivost [21].

Kombinací kapalného a pevného elektrolytu vznikne gelový elektrolyt. K jeho výhodám patří vysoká iontová vodivost, lehčí manipulovatelnost a větší bezpečnost, stejně jako u pevného elektrolytu [22]. Polymerní matrice, které zajišťují správnou fixaci elektrolytu, mají ale velmi špatné chemické vlastnosti. Kvůli tomu, že zavedením tekutého elektrolytu do polymerní matrice se změkčí polymer, je nutné tento polymer vyztužit, například s pomocí polyethylenu či netkané textilie, čímž se sníží iontová vodivost elektrolytu [21].

2.4.3 Separátor

K oddělení kladné a záporné elektrody akumulátoru slouží separátor smáčený v elektrolytu. Elektricky nevodivý separátor vytváří izolátor pro elektrony, ale zároveň umožňuje pohyb iontů mezi katodou a anodou díky své propustnosti a poréznosti, která dosahuje přibližně 30 až 50 %. Póry o velikosti 30 až 100 nm by měly být rovnoměrně rozprostřeny po celé délce separátoru.

Důležitým požadavkem na separátor je jeho snadné smáčení v elektrolytu. Pokud by se materiál v elektrolytu dostatečně nesmáčel, mohlo by dojít k selhání článku. Dalším požadavkem je tloušťka materiálu separátoru, která by měla být co nejtenčí. Standartní tloušťka je 25,4 µm, objevují se ale také separátory s tloušťkou 20 µm, 16 µm nebo i 12 µm.

Nejčastějšími materiály separátorů v komerčně dostupných lithium-iontových článcích jsou polyolefiny, konkrétně polypropylen (PP) a polyethylen (PE). Tyto materiály jsou levné a mají dobrou chemickou stabilitu i mechanické vlastnosti. Polyethylenový separátor bývá používán v bateriích pro mobilní telefony a tablety.

Zvolený materiál pro separátor ovlivňuje také míru samovybíjení článku a jeho bezpečnost. Při nadměrném zahřátí se separátor roztaví a zaniknou jeho póry, dojde k zastavení přenosu iontů i celkové činnosti článku. Tím se zabrání potenciálnímu vznícení článku. Aby se dosáhlo větší tepelné ochrany, využívá se rozdílné teploty tání u polypropylenu (teplota tání 160 °C) a polyethylenu (teplota tání 130 °C). Třívrstvý separátor složený ze dvou vrstev polypropylenu a mezi nimi vložené vrstvy polyethylenu je tak teplotně odolnější, protože při dosáhnutí teploty 130 °C a roztavení polyethylenu je horní a dolní vrstva polypropylenu stále funkční. V některých případech je tento třívrstvý separátor ještě potažen vrstvou keramiky (například u článků s elektrodovým materiálem LCO), čímž se dosáhne ještě větší úrovně bezpečnosti [23].

2.5 Charakteristické vlastnosti Li-ion článku

U lithium-iontových baterií se rozlišuje podle použitých materiálů při výrobě několik typů článků, které mají díky rozdílným materiálům i rozdílné vlastnosti. V následující Tab. 2.2 jsou uvedené jednotlivé typy článků včetně jejich základních parametrů.

Тур	Jmenovité	Gravimetrická	Volumetrická	Rozsah	Rozsah	Počet cyklů
článku	napětí [V]	hustota	hustota	teplot pro	teplot pro	
		energie	energie	nabíjení	vybíjení	
		[Wh/kg]	[Wh/l]	[°C]	[°C]	
LCO	3,7	182	496	0 až 45	-20 až 60	500 až 1000
LMO	3,6	190	475	0 až 45	-20 až 60	500 a více
LFP	3,2	157	325	0 až 45	-20 až 60	2000 a více
NMC	3,65	205	580	0 až 45	-20 až 60	500 a více
NCA	3,6	243	676	0 až 45	-20 až 60	500
LTO	2,4	78	177	-15 až 45	-25 až 55	5000 a více

Tab. 2.2: Typy článků a jejich parametry [19, 24, 25, 26, 27, 28, 29]

Jmenovité napětí, které je stanoveno normou a udává jej výrobce, je takové napětí, které se rovná průměru maximálního nabíjecího a minimálního vybíjecího napětí. U většiny lithium-iontových článků se pohybuje přibližně okolo 3,6 V, u článku LFP je to 3,2 V. Výjimku tvoří článek LTO, jehož jmenovité napětí je pouze 2,4 V.

Gravimetrická i volumetrická hustota energie článku závisí na jeho velikosti. V tabulce jsou z velké části uvedeny hodnoty pro články s velikostí pouzdra 18650. Obě hustoty energie se odvíjí od velikosti jmenovitého napětí, takže články LFP a LTO mají i nejmenší hodnoty gravimetrické i volumetrické hustoty energie.

Výrobci často v technických specifikacích pro konkrétní baterie uvádějí i počet cyklů. Tento počet je určen za předem definovaných podmínek, proto se při nedodržení těchto daných podmínek může reálný počet cyklů lišit. Na celkový počet cyklů má vliv například nabíjecí a vybíjecí napětí, nabíjecí a vybíjecí proudy nebo okolní teplota, proto se udává i rozsah teplot, při kterých baterie bude správně fungovat. Jak vyplývá z tabulky, přestože má článek LTO nejmenší jmenovité napětí i hustoty energie, počet jeho cyklů je bezkonkurenčně nejvyšší. Oproti ostatním lithium-iontovým článkům, jejichž počet cyklů se pohybuje v rozmezí 500 až 2000, článek LTO může dosahovat až 20 000 cyklů při dodržení určitých podmínek.

2.5.1 Nabíjení a vybíjení Li-ion článků

Nabíjení lithium-iontových článků probíhá metodou CC-CV (Constant current – Constant Voltage). Nejdříve je článek nabíjen konstantním proudem až do dosáhnutí maximálního nabíjecího napětí. Dále je článek nabíjen konstantní hodnotou tohoto nabíjecího napětí do doby než nabíjecí proud klesne pod určitou hodnotu, tzv. cut-off current. Po dosažení této hranice je nutné nabíjení ukončit [30]. Na Obr. 2.9 je znázorněna nabíjecí charakteristika lithium-iontového článku.



Obr. 2.9: Nabíjecí charakteristika lithium-iontového článku [31]

Při vybíjení baterie se doporučuje postupné vybíjení konstantním vybíjecím proudem. Při pulzním vybíjení nebo při okamžitém vysokém zatížení se výrazně zkracuje životnost baterie. Vybíjení probíhá až do okamžiku dosáhnutí minimálního vybíjecího napětí. Pokud by napětí kleslo pod tuto hranici, opět to sníží celkovou životnost akumulátoru, případně již nebude možné jej znovu nabít [32]. Typická vybíjecí křivka u lithium-iontových akumulátorů je vidět na Obr. 2.10.



Obr. 2.10: Vybíjecí charakteristika lithium-iontového článku [32]

Nabíjecí i vybíjecí hodnoty proudu a napětí jsou dány přímo výrobcem. Hodnoty proudu se udávají buď v ampérech (popřípadě miliampérech) nebo se označují písmenem C. Hodnoty C jsou násobky jmenovité kapacity článku. Pokud je například vybíjecí proud článku 2,2 A (2 200 mA) a kapacita článku 2 200 mA, je hodnota vybíjecího proudu zapsána ve tvaru 1 C. V Tab. 2.3 jsou pro porovnání uvedeny konkrétní hodnoty kapacit, nabíjecích a vybíjecích proudů i nabíjecích a vybíjecích napětí pro různé typy článků.

Typ článku	Jmenovitá	Nabíjecí	Nabíjecí	Vybíjecí	Vybíjecí
	kapacita [mAh]	napětí [V]	proud [A]	napětí [V]	proud [A]
LCO	2200	4,2	1,25	3	2
LMO	2200	4,2	1,1	2,75	2,2
LFP	1100	3,6	1,1	2	1,1
NMC	2600	4,2	1,25	2,75	0,5
NCA	3350	4,2	1,7	2,5	3,35
LTO	1300	2,75	1,3	1,85	1,3

Tab. 2.3: Parametry pro nabíjení a vybíjení jednotlivých článků [24, 25, 26, 27, 28, 29]

2.5.2 Vliv teploty na vlastnosti článků

Vliv okolní teploty se projevuje u lithium-iontových článků při nabíjení i vybíjení. Většina těchto článků má rozsah pracovních teplot od -20 °C do +60 °C, při nabíjení od 0 °C do 45 °C. Lithium-iontové akumulátory lze rychle nabíjet v rozmezí +5 °C až 45 °C, při nižších teplotách do 0 °C je nabíjení možné pouze při sníženém nabíjecím proudu. Při nízkých teplotách také roste vnitřní odpor baterie, čímž se prodlužuje i doba nabíjení.

Nabíjení lithium-iontových článků je při vysokých teplotách možné, ale zkracuje se tím celková životnost. U nabíjení a vybíjení za vysokých teplot může také docházet k úniku plynu, proto se doporučuje nepřekračovat teplotu +50 °C. Nedodržení výrobcem daného rozsahu pracovních teplot může výrazně ovlivnit i kapacitu lithium-iontových článků [33]. Vliv různých nízkých i vysokých teplot na kapacitu lithium-iontového článku je vidět na Obr. 2.11.



Obr. 2.11: Vliv teploty na kapacitu článku [34]

2.5.3 Srovnání s ostatními typy akumulátorů

Srovnáním lithium-iontových akumulátorů s ostatními typy, konkrétně s olověnými a niklovými akumulátory, lze určit mnoho jejich výhod i nevýhod. Pro lepší znázornění jsou v Tab. 2.4 uvedeny parametry vybraných zástupců ze všech zmíněných skupin akumulátorů.

Specifikace	Olověné	Nik	lové ulátory	Lithium-iontové akumulátory			
4	akumulatory NiCd NiMH		LCO	LFP			
Gravimetrická hustota energie [Wh/kg]	30-50	45-80	60-120	150-250	100-150	90-120	
Volumetrická hustota energie [Wh/l]	60-75	50-150	170-420	496	475	325	
Životnost v cyklech (80% vybití)	200-300	1000	300-500	500- 1000	500- 1000	1000- 2000	
Samovybíjení při pokojové teplotě	5 %	20 %	30 %	<5 %			
Jmenovité napětí [V]	2	1,2	1,2	3,6	3,7	3,2	
Teplotní rozsah při nabíjení [°C]	-20 až 50	0 a	ž 45	0 až 45			
Teplotní rozsah při vybíjení [°C]	-20 až 50	-20	až 65	-20 až 60			
Toxicita	Velmi vysoká	Velmi vysoká	Nízká	Nízká			
Coulombická účinnost	Cca 90 %	Cca 70 % pomalé nabíjení Cca 90% rychlé nabíjení			99 %		
Cena za 1 kWh [USD]	0,35	0,74	4,15	3,2	3,95	0,64	

 Tab. 2.4: Srovnání komerčně dostupných akumulátorů [24, 25, 26, 35, 36]

K výhodám lithium-iontových akumulátorů patří bezesporu jejich vysoká hustota energie a s tím spojená i vysoká kapacita, vysoké jmenovité napětí a coulombická účinnost dosahující 99 %. Oproti olověným a niklovým vynikají lithium-iontové akumulátory také počtem nabíjecích a vybíjecích cyklů. Další výhodou je absence paměťového efektu, což znamená, že při prvotním použití není nutné baterii formátovat plným nabitím a vybitím a při potřebě dobití lze lithium-iontový akumulátor dobít bez ohledu na aktuální stav nabití. Lithium-iontové články jsou pro životní prostředí bezpečné a nezávadné, protože neobsahují toxické látky jako například olověné akumulátory. Také jejich míra samovybíjení je velmi nízká, ve srovnání s niklovými akumulátory je až 6x nižší.

Velkou nevýhodou je pořizovací cena lithium-iontových akumulátorů, která je oproti ostatním typům akumulátorů vysoká. To je dáno vysokými počátečními náklady na materiál i složitějším a tím pádem i dražším procesem výroby. Komponenty těchto akumulátorů degradují při vysokých teplotách mnohem rychleji, proto je nutné dodržovat výrobcem stanovené pracovní teploty a doporučené podmínky pro skladování. Lithium-iontový akumulátor se také nesmí zcela vybít, protože by došlo k jeho kompletnímu zničení. Proto je nutnou součástí většiny lithium-iontových akumulátorů i ochranný systém popsaný v následující kapitole, který zabrání úplnému vybití akumulátoru [18, 37].

2.6 Battery management systém (BMS)

Battery management systém, zkráceně BMS, je kontrolní systém, který je nezbytnou součástí lithium-iontových baterií. Jeho účelem je zobrazení stavu nabití (SoC), případně upozornění na konec životnosti baterie. K zobrazení stavu baterie je také potřeba znát momentální kapacitu baterie, která indikuje stav baterie (SoH). Obě funkce SoC i SoH dohromady určují celkovou funkčnost baterie (SoF). K již zmíněným funkcím BMS patří také bezpečnostní ochrana při nabíjení a vybíjení. Znamená to, že při překročení limitů nebo při poruše systém baterii odpojí od zdroje.

V rámci BMS lze baterii rozdělit na tři části – uložená energie, prázdná část, kterou lze nabít, a neaktivní část, která je trvale ztracena z důvodu stárnutí baterie. Všechny tyto části dohromady tvoří celkovou kapacitu baterie, která je udávána výrobcem a je platná pouze u zcela nové baterie. Dostupná kapacita, tzn. prázdná část a část s uloženou energií, je skutečná kapacita baterie.

BMS měří coulomby na vstupu a výstupu a při jejich poklesu odhaduje i pokles celkové kapacity. Nejpřesněji lze kapacitu určit na základě poklesu coulombů při úplném vybití plně nabitého akumulátoru nebo naopak při plném nabití zcela vybitého akumulátoru. Protože při některých využitích se baterie zcela nenabijí nebo naopak nevybijí, postupem času jsou hodnoty kapacity baterie nepřesné, což patří k nevýhodám BMS [38].

3. PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části byl proveden experiment na 4 typech lithium-iontových akumulátorech. Cílem experimentu bylo zjistit vliv okolní teploty na vlastnosti lithium-iontových baterií, především na jejich kapacitní a proudové charakteristiky. V Tab. 3.1 jsou uvedeny základní parametry měřených článků, které byly stěžejní při provádění experimentu. Podrobnější informace o každém článku lze najít v přiložených technických specifikacích (viz Přílohy A až D).

Model článku	LTO1865-13	INR18650 MH1	LG MH1 3,7V	LFP-26650- 3300	
Zkratka	LTO	INR	MH1	LFP	
Materiál na katodě	grafit	oxid lithno- nikelnato- hořečnato- kobaltnatý	oxid lithno- nikelnato- hořečnato- kobaltnatý	fosforečnan lithno- železnatý	
Materiál na anodě	lithium titanát	grafit	grafit	grafit	
Typ pouzdra	18650	18650	18650	26650	
Jmenovitá kapacita [Ah]	0,130	0,320	0,320	0,330	
Proud 0,2 C [A]	0,260	0,640	0,640	0,660	
Proud 0,5 C [A]	0,650	0,160	0,160	0,165	
Nabíjecí napětí [V]	2,75	4,2	4,2	3,65	
Vybíjecí napětí [V]	1,85	2,5	2,5	2,0	
Mezní proud [A]	0,07	0,05	0,05	0,17	

Tab. 3.1: Základní parametry měřených článků

Model článku je uveden v technických specifikacích od výrobce. Protože je tento název poměrně složitý, pro lepší orientaci byly zvoleny zkratky pro jednotlivé články, které se budou v následujícím textu používat. Nabíjecí a vybíjecí proudy 0,2 C a 0,5 C byly dopočítány na základě jmenovité kapacity dané výrobcem. Ostatní hodnoty v tabulce byly převzaty z technických specifikací jednotlivých článků.

3.1 Popis měřícího pracoviště

Měření experimentu probíhalo v prostorách Ústavu elektrotechnologií na FEKT VUT v Brně. K měření byl využit přístroj ZKETECH s 8 měřícími kanály určený pro automatické cyklické testování článků a stolní PC se softwarem EBX Tester Software V1.6.5., který automaticky zaznamenával naměřené hodnoty.

Pro druhou část měření byla přidána i klimatická komora Venticell Eco line s ventilátorem, aby mohly být články testovány při zvýšené teplotě 45°C. Na Obr. 3.1 je názorně ukázáno celé měřící pracoviště.



Obr. 3.1: Měřící pracoviště

3.2 Rozpis měření

Samotné měření probíhalo ve dvou fázích. První fáze měření probíhala následovně:

- počátečních 5 cyklů s nabíjecím i vybíjecím proudem 0,2 C při pokojové teplotě
- 2) 100 cyklů s nabíjecím i vybíjecím proudem 0,5 C při pokojové teplotě
- závěrečných 5 cyklů s nabíjecím i vybíjecím proudem 0,2 C při pokojové teplotě

Druhá fáze měření probíhala velmi podobně, ovšem u druhého kroku byly články vloženy do klimatické komory a cyklovaly při teplotě 45 °C. Měření bylo tedy sestaveno tímto způsobem:

- počátečních 5 cyklů s nabíjecím i vybíjecím proudem 0,2 C při pokojové teplotě
- 2) 100 cyklů s nabíjecím i vybíjecím proudem 0,5 C při stálé teplotě 45 $^{\circ}\mathrm{C}$
- závěrečných 5 cyklů s nabíjecím i vybíjecím proudem 0,2 C při pokojové teplotě

Jednotlivé kroky v obou fázích byly nastaveny samostatně pomocí PC softwaru. Jeden cyklus u každého článku měl následující průběh:

- 1) nabíjení článku metodou CC-CV až do plného nabití
- 2) pauza 10 minut
- 3) vybíjení článku konstantním proudem až do dosáhnutí hranice mezního napětí
- 4) pauza 10 minut

Příklad nastavení měření v měřícím softwaru EBX Tester Software V1.6.5. lze vidět na Obr. 3.2. Zobrazené nastavení náleží článku INR a jedná se o měření jeho počátečních 5 cyklů s nabíjecím i vybíjecím proudem 0,2 C při pokojové teplotě.

Device List		1.1Fi 2.904 0.000 3,410 12,76	nish V A Ah Wh	Stop V A Ah Wh	1-3Stop 0.000 V 0.000 A 0,000 Ah 0,000 Wh	 1.4 C-CV 3.634 V 0.038 A 0.866 Ah 3.068 Wh 	15 CCV 4.100 V 0.068 A 2,423 Ah 9,305 Wh	1-6Stop 0.000 V 0.000 A 0,000 Ah 0,000 Ah 0,000 Wh	- 1-7 Wait 3.248 V 0.000 A 1,721 Ah 6,208 Wh	 1-8Stop 0.000 V 0.000 A 1.050 Ah 2.534 Wh
		0.000 0.000 0.000 0.000 0.000	V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh 0.000) V) A) Ah) Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh
	😡 Parame	0.000 ter Setting	v 0.000	v	0.000 V	0.000 V	0.000 V 0.000 A	0.000 V 0.000 A	0.000 V 0.000 A	0.000 V 0.000 A
	Step	Mode	Current	Voltage	e Cut-off	Time/Cir	0.000 Wh	0.000 Wh	0.000 Wh	0.000 Wh
	1 2 3	C-CV Wait D-CC	00,64 00,00 00.64	04,20	00,05	0 10 0	0.000 V	0.000 V	0.000 V	0.000 V
History Log	4	Wait	00,00	00,00	00,00	10	0.000 Ah 0.000 Ah	0.000 Ah 0.000 Ah	0.000 Ah 0.000 Ah	0.000 Ah
23.4.2021 12:21:40	6	oyae	00,00	00,00	00,00		Graph View	List View	Cap Filter	Data Report
BBX Tester Software V1.6.5 (Build 2019-12-01)	8									>
File Tools Help	9									
Device List	Sten'	Ct	Mode: C.C.	<u>-</u>	Time		= 1-5Stop	= 1.6 C-CV	1-7Finish	= 1-8 C-CV
Device01: EBC-X0510 (4,5V/10A)	Curr:	00,64 A	Volt: 04	,20 V	Cut-off:	00,05 A	0.000 A 3,056 Ah 9,805 Wh	4.050 V 0.486 A 1.643 Ah 6.436 Wh	0.000 A 1.047 Ah 2.489 Wh	1.400 A 1,064 Ah 3,573 Wh
	Start St	ep: 1 -	Channel:	3 Ah	OK OK OK OK	Cancel	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah
		0.000	Wh 0.000) Wh	0.000 Wh	0.000 Wh	0.000 Wh	0.000 Wh	0.000 Wh	0.000 Wh
		0.000 0.000 0.000 0.000	V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh 0.000) V) A) Ah) Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah 0.000 Wh
					-	-	-	-	-	
History Log		0.000 0.000 0.000	V 0.000 A 0.000 Ah 0.000) V) A) Ah	0.000 ∨ 0.000 A 0.000 Ah	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah	0.000 ∨ 0.000 A 0.000 Ah	0.000 V 0.000 A 0.000 Ah	0.000 ∨ 0.000 A 0.000 Ah
56/24 Start channell-8	*		1005	1.10/0			11111111111111111111111	11111111130/05	111111136/6	TTTTTTTTT VVb

Obr. 3.2: Nastavení cyklování u článku INR

3.3 Příprava měření

Pro první fázi měření bylo třeba prodloužit vývody u článku LTO, aby jej šlo připojit na svorky měřícího kabelu zapojeného do přístroje ZKETECH. Ostatní články v této fázi měření nebylo potřeba jakkoliv upravovat, protože velikostně odpovídaly zabudovaným měřícím kanálům na měřícím přístroji a mohly být tedy napřímo zapojeny.

Druhá fáze měření vyžadovala výrobu dostatečně dlouhé měřící kabeláže, aby mohly být články testovány v klimatické komoře umístěné pod pracovní deskou stolu, na kterém byl umístěn měřící přístroj. Protože se jedná o čtyřvodičové měření, k výrobě jednoho měřícího kabelu byly potřeba dva silnější vodiče a dva měřící vodiče o dostatečné délce, dále jeden konektor k zapojení do měřícího přístroje, dvě svorky a svazkovací spirála. Dva silnější vodiče slouží k nabíjení a vybíjení článku, další dva vodiče jsou tenčí a slouží pouze jako měřící. Na jeden konec vždy dvou vodičů (jeden silnější a druhý měřící) byly připájeny svorky, na druhý konec všech čtyř vodičů byl připevněn konektor. Na závěr byly všechny vodiče svázány svazkovací spirálou pro snadnější manipulaci. Celkem bylo zhotoveno 8 měřících kabelů, každý o délce 1,5 metru. Na Obr. 3.3 je ukázán jeden vyrobený měřící kabel.



Obr. 3.3: Vyrobený měřící kabel
U druhé fáze měření bylo potřeba opět prodloužit vývody u článku LTO a také nabodovat článek LFP, který kvůli velikosti svého pouzdra nepasoval do držáku na baterie. Nabodovaný článek LFP s připojeným měřícím kabelem a připravený na měření při 45 °C v klimatické komoře je ukázán na Obr. 3.4.



Obr. 3.4: Nabodovaný a zapojený článek LFP před zahájením měření při 45 °C

Do držáku, na který při měření byly připojeny svorky měřící kabeláže, byly umístěny články INR a MH1. Toto umístění je demonstrováno na Obr. 3.5.



Obr. 3.5: Článek MH1 v držáku na baterie

3.4 Výsledky měření

Výsledky měření jsou rozděleny podle jednotlivých testovaných článků. U každého článku je porovnána změna kapacity a nabíjecí a vybíjecí charakteristika článku při obou fázích měření zvlášť a následně je porovnán procentuální pokles kapacit z první a druhé fáze měření.

Pro nejpřesnější výsledky byl zvolen vždy třetí cyklus referenčního počátečního i konečného měření v obou fázích měření. Pro lepší přehlednost byla v grafech zvolena žlutá barva pro počáteční kapacity a zelená barva pro konečné kapacity. U nabíjecích a vybíjecích charakteristik označuje modrá barva počáteční měření a červená konečné měření.

3.4.1 Článek LTO

3.4.1.1 První fáze měření při pokojové teplotě

Na Obr. 3.6 a Obr. 3.7 jsou vyneseny do grafů počáteční a konečné nabíjecí a vybíjecí kapacity pro článek LTO z měření při pokojové teplotě.



Obr. 3.6: Nabíjecí kapacita článku LTO při pokojové teplotě



Obr. 3.7: Vybíjecí kapacita článku LTO při pokojové teplotě

Počáteční nabíjecí kapacita článku vykazuje v prvním cyklu značnou odchylku, která je způsobena částečným nabitím článku už od výrobce. Po úplném vybití článku se tato nabíjecí kapacita v dalších cyklech ustálila na téměř stejné hodnotě, pouze s nepatrnými výkyvy. To stejné platí i pro konečnou nabíjecí charakteristiku, kde se opět výrazněji odchyluje pouze hodnota kapacity v prvním cyklu. Pokles kapacity mezi počátečním a konečným měřením činí necelé 3 % a čas nabíjení se zkrátil o 7 minut a 44 vteřin.

U počátečního měření vybíjecí kapacity její hodnoty průběžně klesají, ale pouze v řádu mAh. Během konečného měření se vybíjecí kapacita ustálila na hodnotě 1,05 Ah. Celkový pokles vybíjecí kapacity je o 48 mAh, což je cca 4,4 %.

Přesné hodnoty naměřených kapacit při nabíjení i vybíjení jsou v Tab. 3.2 a Tab. 3.3. V tabulkách jsou uvedeny i poklesy kapacit a úspora času pro každý cyklus.

Měření LTO		Počáteční měření						
při pokojové	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření			
teplotě								
Nabíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]	
1	0,142	0:34:45	1,040	4:00:15	-	-	-	
2	1,118	4:18:34	1,088	4:10:51	0,030	2,683	0:07:43	
3	1,119	4:18:12	1,087	4:10:10	0,032	2,860	0:08:02	
4	1,122	4:18:33	1,086	4:10:19	0,036	3,209	0:08:14	
5	1,120	4:18:00	1,087	4:11:04	0,033	2,946	0:06:56	
Průměr					0,033	2,925	0:07:44	

Tab. 3.2: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení pro článek LTO

Tab. 3.3: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení pro článek LTO

Měření LTO	Počáteční měření							
při pokojové	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření			
teplotě								
Vybíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]	
1	1,116	4:18:29	1,048	4:01:59	0,068	6,093	0:16:30	
2	1,094	4:12:57	1,05	4:02:18	0,044	4,022	0:10:39	
3	1,094	4:12:58	1,049	4:02:18	0,045	4,113	0:10:40	
4	1,092	4:12:20	1,05	4:03:30	0,042	3,846	0:08:50	
5	1,091	4:12:08	1,05	4:03:28	0,041	3,758	0:08:40	
Průměr					0,048	4,367	0:11:04	

Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky počátečního a konečného měření u článku LTO jsou ukázány na Obr. 3.8 a Obr. 3.9.



Obr. 3.8: Nabíjecí charakteristika článku LTO při pokojové teplotě



Obr. 3.9: Vybíjecí charakteristika článku LTO při pokojové teplotě

Z obou grafů vyplývá, že konečný nabíjecí i vybíjecí cyklus je rychlejší než ten počáteční. Při nabíjecím cyklu po dosažení konstantního napětí začal proud při obou měřeních velmi prudce klesat, nicméně kromě kratší doby nabíjení nejsou patrné na proudových křivkách větší odchylky. Po dokončení procesu nabíjení začalo napětí na článku klesat.

Článek LTO byl při obou referenčních měřeních vybíjen konstantním proudem I = 0,26 A. Konečná vybíjecí napěťová charakteristika má ke konci mírnější pokles napětí, oproti tomu ale počáteční vybíjení trvalo delší čas.

3.4.1.2 Druhá fáze měření při teplotě T = 45 °C

Obr. 3.10 a Obr. 3.11 názorně ukazují nabíjecí a vybíjecí kapacity článků při referenčních měřeních, mezi nimiž probíhalo cyklování článku při teplotě T = 45 °C.



Obr. 3.10: Nabíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C



Obr. 3.11: Vybíjecí kapacita článku LTO při teplotě T = 45 °C

Počáteční nabíjecí kapacita je kromě odchylky v prvním cyklu téměř konstantní, konečná nabíjecí kapacita má lehce klesající trend. Pokles kapacity během nabíjení byl v průměru o 0,126 Ah, tzn. o 11,1 %. To je značně více než při referenčních měřeních v první fázi měření, kde byl pokles nabíjecí kapacity pouze necelé 3 %.

Vybíjecí kapacity článku mají opět klesající tendenci. Při vybíjení nastal pokles kapacity téměř stejný jako u nabíjení a procentuálně klesnul o cca 11,1 %. Při srovnání s referenčním měřením v první fázi měření jde opět o vyšší pokles.

Pro konkrétnější hodnoty, které nejsou z grafů patrné, a vyhodnocení poklesů kapacit pro každý cyklus jednotlivě jsou určené Tab. 3.4 a Tab. 3.5.

Měření LTO při teplotě T = 45 °C	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Nabíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	0,147	0:35:50	1,023	3:59:43	-	-	-
2	1,132	4:22:23	1,009	3:55:05	0,123	10,866	0:27:18
3	1,131	4:22:00	1,007	3:54:33	0,124	10,964	0:27:27
4	1,129	4:21:37	1,003	3:53:30	0,126	11,160	0:28:07
5	1,130	4:21:57	1,000	3:52:52	0,130	11,504	0:29:05
Průměr					0,126	11,124	0:27:59

Tab. 3.4: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení článku LTO při teplotě T = 45 °C

Tab. 3.5: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení článku LTO při teplotě T = 45 °C

Měření LTO při teplotě T = 45 °C	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Vybíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	1,144	4:22:41	0,988	3:46:54	0,156	13,636	0:35:47
2	1,124	4:18:19	1,005	3:50:15	0,119	10,587	0:28:04
3	1,120	4:17:20	1,005	3:50:17	0,115	10,268	0:27:03
4	1,119	4:16:59	1,001	3:49:34	0,118	10,545	0:27:25
5	1,119	4:16:33	1,003	3:50:07	0,116	10,366	0:26:26
Průměr					0,125	11,081	0:28:57

Nabíjecí charakteristiky článku LTO před a po cyklování za teploty T = 45 °C jsou zobrazeny na Obr. 3.12 a Obr. 3.13. Jedná se o nabíjecí charakteristiky 3. cyklů referenčních měření.



Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C



Obr. 3.13: Vybíjecí charakteristika článku LTO při teplotě T = 45 °C

Počáteční nabíjecí charakteristika je totožná s nabíjecí charakteristikou z první fáze měření, konečná nabíjecí charakteristika ale vykazuje delší dobu nabíjení za konstantního napětí, tzn. i mírnější pokles nabíjecího proudu. Nabíjení při konečném měření bylo o téměř 28 minut kratší než při počátečním měření.

Na počátku konečného vybíjení článku byl pokles napětí mírnější oproti poklesu při počátečním měření. Vybíjení článku probíhalo opět konstantním proudem I = 0,26 A. Článek byl vybíjen při počátečním měření o necelých 29 minut déle než při koncovém.

3.4.1.3 Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech



Obr. 3.14: Vybíjecí kapacity článku LTO při 100 cyklech

3.4.2 Článek INR

3.4.2.1 První fáze měření při pokojové teplotě

Na Obr. 3.15 a Obr. 3.16 jsou vyneseny hodnoty nabíjecích a vybíjecích kapacit pro článek INR.



Obr. 3.15: Nabíjecí kapacita článku INR při pokojové teplotě



Obr. 3.16: Vybíjecí kapacita článku INR při pokojové teplotě

Počáteční i konečná nabíjecí kapacita je až na zanedbatelné fluktuace konstantní. Výjimku tvoří opět první cyklus, kdy kapacita při obou referenčních měřeních byla výrazně nižní než v následujících cyklech. Při porovnání počáteční a konečné kapacity si lze na první pohled všimnout poklesu, jehož velikost je v průměru 2,1 %. Zajímavým zjištěním je ovšem doba nabíjení, která i přes pokles kapacity v některých cyklech o několik desítek vteřin vzrostla.

Průběh hodnot při počátečním měření vybíjecí kapacity má klesající trend, který je nejvýraznější mezi prvním a druhým cyklem referenčního měření. U dalších cyklů jsou výkyvy hodnot velmi malé. Konečná vybíjecí kapacita oproti počáteční roste až do třetího cyklu, po němž začíná opět klesat, nicméně se jedná o velmi malé odchylky. Rozdílem mezi počáteční a konečnou kapacitou jsou 2 %, kdy konečná vybíjecí kapacita je menší než počáteční právě o 2 %. Oproti nabíjecí kapacitě došlo při vybíjení i o úsporu času při všech cyklech.

Podrobnější výsledky z obou referenčních měření jsou vidět v Tab. 3.6 a Tab. 3.7.

Měření INR		, , ,		, , ,				
pri pokojove	Počáteční měření		Zavereci	ne mereni	V	yhodnoceni mereni		
teplotě								
Nabíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]	
1	2,404	4:08:42	2,897	5:01:33	-	-	-	
2	3,040	5:05:48	2,961	5:04:30	0,079	2,599	0:01:18	
3	3,026	5:04:54	2,963	5:05:43	0,063	2,082	-	
4	3,022	5:05:00	2,964	5:06:11	0,058	1,919	-	
5	3,021	5:05:06	2,961	5:03:37	0,060	1,986	0:01:29	
Průměr					0,065	2,146	-	

Tab. 3.6: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení pro článek INR

Tab. 3.7: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení pro článek INR

Měření INR při pokojové teplotě	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Vybíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	3,048	4:40:41	2,970	4:35:52	0,078	2,559	0:04:49
2	3,032	4:39:35	2,971	4:35:12	0,061	2,012	0:04:23
3	3,027	4:39:36	2,974	4:35:51	0,053	1,751	0:03:45
4	3,027	4:39:39	2,972	4:35:20	0,055	1,817	0:04:19
5	3,025	4:39:28	2,966	4:35:05	0,059	1,950	0:04:23
Průměr					0,061	2,018	0:04:20



Na následujících Obr. 3.17 a Obr. 3.18 jsou v grafech vyneseny nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku INR.

Obr. 3.17: Nabíjecí charakteristika článku INR při pokojové teplotě



Obr. 3.18: Vybíjecí charakteristika článku INR při pokojové teplotě

Nabíjecí napěťové charakteristiky mají stejnou křivku průběhu pouze s rozdílem, kdy u počátečního měření bylo dosaženo konstantního napětí dříve než při koncovém. Viditelnější odchylka u nabíjecí charakteristiky je u proudových křivek. Křivka proudu z počátečního měření má po dosažení konstantního napětí prudší pokles než křivka proudu z konečného měření. Při konečném měření klesal proud pozvolněji, proto je výsledný časový rozdíl mezi dokončením obou měření menší než při dosažení konstantního napětí.

Článek byl vybíjen konstantním proudem I = 0,64 A. Z grafu je patrné, že křivky mají totožný průběh a výrazněji se od sebe neliší. Pouhým rozdílem je čas, za který bylo vybíjeni dokončeno. Vybíjení při konečném měření trvalo o 4 minuty a 20 vteřin kratší dobu než při počátečním referenčním měření.

3.4.2.2 Druhá fáze měření při teplotě T = 45 °C

Nabíjecí a vybíjecí kapacity článku INR, který mezi referenčními měřeními cykloval při teplotě T = 45 °C, vykreslují Obr. 3.19 a Obr. 3.20.



Obr. 3.19: Nabíjecí kapacita článku INR při teplotě T = 45 °C



Obr. 3.20: Vybíjecí kapacita článku INR při teplotě T = 45 °C

Křivky nabíjecích kapacit při obou měřeních jsou vyjma prvního cyklu konstantní. Koncová nabíjecí kapacita klesla o 2,3 % při srovnání s počáteční nabíjecí kapacitou. Rozdíl mezi poklesy kapacit během referenčních měřeních v první a druhé fázi měření je pouhých 0,2 %, navíc čas se ve většině nabíjecích cyklech prodloužil, proto lze vyhodnotit, že zvýšená teplota způsobuje velmi malý degradační vliv na tento článek.

Konečná vybíjecí charakteristika je ve srovnání s počáteční vybíjecí kapacitou téměř konstantní. Naměřené výkyvy hodnot jsou velmi malé a tudíž zanedbatelné. Koncová vybíjecí charakteristika je o 2,1 % nižší než při počátečním referenčním měření. Od konečného referenčního měření z první fáze měření se liší pouze o 0,1 %, což je velmi malý rozdíl a opět vyplývá, že na článek INR nemá teplota velký degradační vliv.

Naměřené a vyhodnocené výsledky jsou přehledně uvedeny i v Tab. 3.8 a Tab. 3.9. V první tabulce je zjevný poslední sloupec, ze kterého lze vyčíst, že během nabíjení nedošlo v žádném cyklu k úspoře času, naopak se nabíjecí cyklus i o několik minut prodloužil.

Měření INR při teplotě T = 45 °C	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Nabíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Kapacita [Ah]	Kapacita [Ah] Čas nabíjení [s]		Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	2,386	4:10:06	2,536	4:35:38	-	-	-
2	3,007	5:08:01	2,923	5:10:24	0,084	2,793	-
3	2,993	5:06:29	2,924	5:10:32	0,069	2,305	-
4	2,989	5:06:26	2,923	5:10:40	0,066	2,208	-
5	2,988	5:07:20	2,925	5:09:52	0,063	2,108	-
Průměr					0,071	2,354	-

Tab. 3.8: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení článku INR při teplotě T = 45 °C

Tab. 3.9: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení článku INR při teplotě T = 45 $^{\circ}$ C

Měření INR při teplotě T = 45 °C	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Vybíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	3,024	4:41:55	2,943	4:34:21	0,081	2,679	0:07:34
2	3,009	4:40:44	2,945	4:34:15	0,064	2,127	0:06:29
3	3,005	4:40:21	2,944	4:34:06	0,061	2,030	0:06:15
4	3,005	4:39:49	2,946	4:34:33	0,059	1,963	0:05:16
5	3,001	4:40:12	2,940	4:34:42	0,061	2,033	0:05:30
Průměr					0,065	2,166	0:06:13

Na Obr. 3.21 a Obr. 3.22 jsou znázorněny proudové a napěťové průběhy článku INR během třetích cyklů referenčních měření.



Obr. 3.21: Nabíjecí charakteristika článku INR při teplotě T = 45 °C



Obr. 3.22: Vybíjecí charakteristika článku INR při teplotě T = 45 °C

Nabíjecí charakteristiky článku INR vykazují v druhé fázi měření stejné průběhy jako v první fázi. Nabíjecí křivky napětí jsou pro obě referenční měření velmi podobné a liší se pouze v celkovém času. Nabíjecí křivka proudu při konečném měření má opět mírnější pokles jako při počátečním měření, nicméně výsledný časový rozdíl mezi dokončením nabíjení v počátečním a koncovém měření je nižní než při začátku poklesu proudu.

Vybíjecí charakteristiky se až na časový posun svým průběhem od sebe neliší. Článek byl, stejně jako v první fázi měření, vybíjen proudem I = 0,64 A.



3.4.2.3 Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech

Obr. 3.23: Vybíjecí kapacity článku INR při 100 cyklech

3.4.3 Článek MH1

3.4.3.1 První fáze měření při pokojové teplotě

Hodnoty nabíjecích a vybíjecích kapacit článku MH1 jsou vyneseny v grafech na Obr. 3.24 a Obr. 3.25.



Obr. 3.24: Nabíjecí kapacita článku MH1 při pokojové teplotě



Obr. 3.25: Vybíjecí kapacita článku MH1 při pokojové teplotě

Nabíjecí hodnoty kapacit jsou mezi druhým a pátým cyklem při obou referenčních měřeních konstantní. Větší výkyv je vidět v prvním cyklu při počátečním měření, nicméně i u konečného měřeni je hodnota nabíjecí kapacity nižní oproti ostatním cyklům tohoto měření. Pokles konečné kapacity ve srovnání s počáteční činí 2,8 % a úspora času téměř 10 minut.

Počáteční vybíjecí kapacita postupně klesá, naopak konečná vybíjecí kapacita je nestálá a liší se v každém cyklu. Tyto odchylky jsou pouze v řádu tisícin Ah, tudíž velmi malé. Procentuální pokles vybíjecí kapacity je menší než u nabíjení a jeho hodnota je 1,7 %.

V Tab. 3.10 a Tab. 3.11 jsou uvedené naměřené i vyhodnocené hodnoty pro obě referenční měření.

Měření MH1							
při pokojové	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
teplotě							
Nabíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	1,924	3:30:07	2,920	4:59:03	-	-	-
2	3,038	5:10:37	2,949	5:00:09	0,089	2,930	0:10:28
3	3,031	5:09:45	2,946	4:59:18	0,085	2,804	0:10:27
4	3,027	5:08:06	2,943	4:59:04	0,084	2,775	0:09:02
5	3,027	5:08:43	2,942	4:58:46	0,085	2,808	0:09:57
Průměr					0,086	2,829	0:09:58

Tab. 3.10: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení pro článek MH1

Tab. 3.11: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení pro článek MH1

Měření MH1 při pokojové teplotě	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Vybíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	2,972	4:33:43	2,922	4:31:32	0,050	1,682	0:02:11
2	2,971	4:33:54	2,916	4:30:04	0,055	1,851	0:03:50
3	2,969	4:34:15	2,919	4:30:44	0,050	1,684	0:03:31
4	2,968	4:34:07	2,917	4:30:11	0,051	1,718	0:03:56
5	2,966	4:34:00	2,914	4:30:12	0,052	1,753	0:03:48
Průměr					0,052	1,738	0:03:27

Na Obr. 3.26 a Obr. 3.27 jsou zobrazeny nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku MH1 při 3. cyklech referenčních měření.



Obr. 3.26: Nabíjecí charakteristika článku MH1 při pokojové teplotě



Obr. 3.27: Vybíjecí charakteristika článku MH1 při pokojové teplotě

Průběh nabíjecího proudu i napětí je při počátečním i konečném měření totožný. Odchylky jsou patrné pouze kvůli časovému posunu, kdy počáteční nabíjení bylo delší než konečné.

Velmi podobný závěr lze vyčíst i z Obr. 3.27, kde vybíjecí napěťové charakteristiky mají téměř identickou křivku. Při konečném měření bylo ale vybíjení dokončené v průměru o 3 minuty a 2 vteřin rychlejší. Článek byl vybíjen konstantním proudem I = 0,64 A.

3.4.3.2 Druhá fáze měření při teplotě $T = 45 \degree C$

Nabíjecí kapacita článku MH1 při teplotě 45 °C 3,10 X X X X X X X X 2,90 2,70 2,50 Kapacita [Ah] 2,30 2,10 1,90 🗙 1,70 1,50 Х 1,30 2 3 4 1 5 Počet cyklů ×Cpn ×Ckn

Porovnání počátečních a koncových kapacit při nabíjení a vybíjení je vyneseno v grafem na Obr. 3.28 a Obr. 3.29.

Obr. 3.28: Nabíjecí kapacita článku MH1 při teplotě T = 45 °C



Obr. 3.29: Vybíjecí kapacita článku MH1 při teplotě T = 45 °C

Nabíjecí kapacity článku mají s výjimkou prvního cyklu konstantní průběh. Z grafu je zřejmý i pokles konečné kapacity, který činí 8,6 %. Tato hodnota je vyšší než při první fázi měření, kde byl zjištěn pokles nabíjecí kapacity o 2,8 %. V druhé fázi měření došlo i k navýšení úspory času při nabíjení o 15 minut a 33 vteřin.

Vybíjecí kapacity článku MH1 mají pouze drobné fluktuace hodnot, které jsou patrné hlavně díky velkému rozlišení grafu. I u vybíjení došlo k poklesu kapacity, který je ve srovnání s první fází měření téměř dvakrát větší. Jeho hodnota činí 0,096 Ah, což značí pokles o 3,2 %.

Poklesy nabíjecí i vybíjecí kapacity a úspory času pro všechny cykly během obou měření lze detailněji vyčíst v Tab. 3.12 a Tab. 3.13.

Měření MH1 při teplotě T = 45 °C	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Nabíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	1,906	3:28:04	1,394	2:42:53	0,512	26,863	0:45:11
2	3,015	5:10:54	2,889	5:01:55	0,126	4,179	0:08:59
3	3,008	5:09:55	2,888	5:01:35	0,120	3,989	0:08:20
4	3,005	5:08:51	2,887	5:01:30	0,118	3,927	0:07:21
5	3,004	5:09:18	2,887	5:01:22	0,117	3,895	0:07:56
Průměr					0,199	8,571	0:15:33

Tab. 3.12: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení článku MH1 při teplotě T = 45 °C

Tab. 3.13: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení článku MH1 při teplotě T = 45 $^{\circ}$ C

Měření MH1 při teplotě T = 45 °C	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření			
Vybíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]	
1	2,995	4:39:09	2,901	4:30:35	0,094	3,139	0:08:34	
2	2,996	4:39:38	2,899	4:29:59	0,097	3,238	0:09:39	
3	2,996	4:39:34	2,898	4:29:48	0,098	3,271	0:09:46	
4	2,993	4:38:50	2,897	4:29:56	0,096	3,207	0:08:54	
5	2,992	4:39:32	2,896	4:30:18	0,096	3,209	0:09:14	
Průměr					0,096	3,213	0:09:13	

Změny hodnot nabíjecích a vybíjecích proudů a napětí při referenčních měřeních v druhé fázi měření lze pozorovat na Obr. 3.30 a Obr. 3.31.



Obr. 3.30: Nabíjecí charakteristika článku MH1 při teplotě T = 45 °C



Obr. 3.31: Vybíjecí charakteristika článku MH1 při teplotě T = 45 °C

Z Obr. 3.30 je patrné, nabíjecí průběhy napětí jsou stejné v počátečním i koncovém měření. Odchylka nastala pouze v času, při kterém bylo dosaženo konstantního napětí a kdy mohl začít klesat do té doby konstantní proud. V proudových charakteristikách je vidět mírnější pokles proudu u konečného měření nabíjení, které bylo dokončeno o 8 minut a 20 vteřin dříve než při počátečním nabíjení článku.

Vybíjení článku v druhé fázi měření probíhalo konstantním proudem I = 0,64 A. Průběh vybíjecí křivky napětí je pro obě měření velmi podobný. Jediným rozdílem je čas dokončení měřen, který byl u konečného měření kratší než u počátečního.

3.4.3.3 Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech



Obr. 3.32: Vybíjecí kapacity článku MH1 při 100 cyklech

3.4.4 Článek LFP

3.4.4.1 První fáze měření při pokojové teplotě

Na následujících Obr. 3.33 a Obr. 3.34 jsou porovnány počáteční a konečné nabíjecí a vybíjecí kapacity článku LFP.



Obr. 3.33: Nabíjecí kapacita článku LFP při pokojové teplotě



Obr. 3.34: Vybíjecí kapacita článku LFP při pokojové teplotě

V Obr. 3.33 si lze všimnout, že počáteční nabíjecí kapacita je až na odchylku v prvním cyklu téměř totožná během všech 5 cyklů měření. Konečná nabíjecí kapacita už vykazuje lehký pokles, který je více patrný v Tab. 3.14, a oproti počáteční nabíjecí kapacitě je nižší o 0,131 Ah, což je přibližně 4,1 %.

Vybíjecí kapacita postupně klesá už při počátečním měření. Zhruba dvojnásobný pokles vybíjecí kapacity je zaznamenán u konečného měření. Konečná vybíjecí kapacita je navíc o 3,9 % nižší než počáteční, díky čemuž byl jeden vybíjecí cyklus závěrečného měření v průměru o 9 minut a 51 vteřin rychlejší než při počátečním vybíjecím měření.

V Tab. 3.14 a Tab. 3.15 jsou uvedené naměřené hodnoty nabíjecích a vybíjecích kapacit včetně časů pro všechny nabíjecí a vybíjecí cykly. V tabulce jsou lépe patrné poklesy kapacit v každém cyklu zvlášť včetně času, který se kvůli menší kapacitě také zkrátil.

Měření LFP	Do žátožní m žňoní		76		Vale do con í měžení		
pri pokojove	Pocatecni mereni		Zaverecne mereni		v ynodnoceni mereni		
tepiote							
Nabíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas nabíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	0,788	1:21:15	3,051	4:47:30	-	-	-
2	3,177	4:53:38	3,050	4:46:00	0,127	3,997	0:07:38
3	3,175	4:53:38	3,045	4:45:07	0,130	4,094	0:08:31
4	3,175	4:54:41	3,040	4:45:39	0,135	4,252	0:09:02
5	3,172	4:53:18	3,040	4:45:30	0,132	4,161	0:07:48
Průměr					0,131	4,126	0:08:15

Tab. 3.14: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při nabíjení pro článek LFP

Tab. 3.15: Naměřené a vyhodnocené hodnoty kapacity při vybíjení pro článek LFP

Měření LFP při pokojové teplotě	Počáteční měření		Závěrečné měření		Vyhodnocení měření		
Vybíjecí cyklus	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Kapacita [Ah]	Čas vybíjení [s]	Pokles kapacity [Ah]	Pokles kapacity [%]	Úspora času [s]
1	3,202	4:48:58	3,089	4:38:02	0,113	3,529	0:10:56
2	3,191	4:46:15	3,065	4:36:05	0,126	3,949	0:10:10
3	3,187	4:46:16	3,062	4:37:19	0,125	3,922	0:08:57
4	3,187	4:46:20	3,059	4:36:48	0,128	4,016	0:09:32
5	3,184	4:45:46	3,056	4:36:06	0,128	4,020	0:09:40
Průměr					0,124	3,887	0:09:51

Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku LFP jsou zobrazeny na Obr. 3.35 a Obr. 3.36. Jedná se o nabíjecí charakteristiky 3. cyklů referenčních měření.



Obr. 3.35: Nabíjecí charakteristika článku LFP při pokojové teplotě



Obr. 3.36: Vybíjecí charakteristika článku LFP při pokojové teplotě

Jak již vyplynulo z vyhodnocení výsledků měření kapacity, počáteční nabíjecí charakteristika je delší než konečná. Počáteční pokles proudu po dosažení konstantního napětí je více strmý než u koncového měření. Po dokončení počátečního i konečného nabíjecího cyklu začalo napětí na článku prudce klesat.

Vybíjení článku LFP probíhalo konstantním proudem I = 0,66 A. Obě vybíjecí charakteristiky jsou velmi podobné, konečná vybíjecí charakteristika má prudší koncový pokles napětí a vybíjení bylo dokončeno dříve než při počátečním vybíjení.

3.4.4.2 Druhá fáze měření při teplotě T = 45 °C

Z důvodu neočekávaných technických problémů při měření článku LFP při zvýšené teplotě 45 °C nejsou tyto výsledky v současné chvíli k dispozici. Výsledky tohoto měření a jejich vyhodnocení bude zahrnuto v prezentaci při obhajobě této diplomové práce.

3.4.4.3 Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech

Srovnání poklesu kapacity při 100 cyklech z obou fází měření bude zahrnuto v prezentaci při obhajobě této diplomové práce.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo porovnat a vyhodnotit vliv okolní teploty na dané lithium-iontové články.

První kapitola se věnuje úvodu do elektrochemických zdrojů. Byly popsány základní operační principy těchto typů článků a vysvětleny rozdíly mezi primárními a sekundárními články.

Druhá kapitola se zabývá pouze lithium-iontovými bateriemi. V této kapitole byl představen jejich operační princip, jednotlivé části baterie i nejčastěji používané materiály k jejich výrobě. Dále byly podrobně popsány charakteristické vlastnosti těchto akumulátorů, jejich chování při nabíjení i vybíjení a také vliv teploty, který má na průběh cyklování významný dopad.

Ve třetí kapitole je rozepsáno měření a jsou vyhodnoceny jeho výsledky. Měření probíhalo ve dvou fázích. Během první fáze cyklovaly články při pokojové teplotě, v druhé fázi cyklování probíhalo při teplotě T = 45 °C.

U všech měřených článků došlo při porovnání první a druhé fáze měření k poklesu kapacity, takže lze obecně stanovit, že vyšší teplota urychluje degradaci lithium-iontových článku. V závislosti na použitých materiálech byl ale pokles kapacity u každého článku odlišný.

Největší pokles byl zaznamenán u článku LTO, jehož kapacita se snížila o 11,1 % při nabíjecím i vybíjecím cyklu. Zároveň došlo u tohoto článku i k největší časové úspoře, a to o téměř celou hodinu u jednoho kompletního cyklu.

Naopak nejnižší pokles kapacity byl naměřen u článku INR, kdy výsledný pokles kapacity dosáhl pouze 2,3 % při nabíjení a 2,2 % při vybíjení. I přes tento pokles se u nabíjení prodloužila celková doba nabití o několik minut. Vybíjení se v závislosti na poklesu kapacity zrychlilo přibližně o 6 minut.

Přestože články INR a MH1 mají technickou specifikaci totožnou, u článku MH1 byly naměřeny lepší výsledky. Nabíjecí kapacita poklesla o 8,6 % a vybíjecí o 3,2 %. Zároveň byla zaznamenána časová úspora v obou fázích cyklu o několik minut.

U článku LFP jsou v současné chvíli dostupné naměřené a vyhodnocené hodnoty pouze pro první fázi měření při pokojové teplotě. Druhá fáze měření bude doplněna, vyhodnocena a její výsledky budou prezentovány při obhajobě této diplomové práce.

Závěrem lze stanovit, že zvýšenou teplotu lze použít pro zkrácení doby měření u cyklického testování lithium-iontových baterií, ale je nutné provést mnohem větší počet cyklů při zvýšené teplotě než bylo měřeno v rámci této práce. Při větším počtu cyklů se projeví i větší kapacitní degradace u článků, u kterých pokles kapacity nebyl při provedeném měření tak výrazný.

LITERATURA

- [1] BEARD, Kirby W. a Thomas B. REDDY, ed. *Linden's handbook of batteries*. Fifth edition. New York: McGraw-Hill, [2019]. ISBN 978-1-260-11592-5.
- [2] Trocha historie | Elektrochemické zdroje proudu obecně. Články, baterie a akumulátory | Abeceda baterií a akumulátorů [online]. Copyright © 2009 [cit. 15.10.2020]. Dostupné z: <u>http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/trocha-historie</u>
- [3] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN isbn80-865-3403-0.
- [4] Electrolytic Cells Chemistry LibreTexts. Home Chemistry LibreTexts [online]. Copyright © 2020 Chemistry LibreTexts [cit. 15.10.2020]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Mo dules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells
- [5] Lithiové primární články | Primární články a baterie. Články, baterie a akumulátory
 | Abeceda baterií a akumulátorů [online]. Copyright © 2009 [cit. 15.10.2020].
 Dostupné z: <u>http://www.battex.info/primarni-clanky-a-baterie/lithiove-primarni-clanky</u>
- [6] Rozdělení elektrických akumulátorů | Elektrické akumulátory obecně. Články, baterie a akumulátory | Abeceda baterií a akumulátorů [online]. Copyright © 2009 [cit. 15.10.2020]. Dostupné z: <u>http://www.battex.info/elektricke-akumulatory-obecne/rozdeleni-elektrickych-akumulatoru</u>
- [7] Historie | Li akumulátory. Články, baterie a akumulátory | Abeceda baterií a akumulátorů [online]. Copyright © 2009 [cit. 18.10.2020]. Dostupné z: <a href="http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumula
- [8] BU-216: Summary Table of Lithium-based Batteries. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 18.10.2020]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_216_summary_table_of_lithium_ba sed_batteries
- [9] The Nobel Prize in Chemistry 2019. The official website of the Nobel Prize -NobelPrize.org [online]. Copyright © Nobel Prize Outreach AB 2020 [cit. 18.10.2020]. Dostupné z: https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/
- [10] Lithium-based Batteries Information. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 3.11.2020]. Dostupné z: <u>https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries</u>
- [11] Key Differences Between Lithium Ion and Lithium Iron Batteries. EnergyLink [online]. Copyright © 2020 EnergyLink LLC. [cit. 3.11.2020]. Dostupné z: https://goenergylink.com/blog/key-differences-between-lithium-ion-and-lithiumiron-batteries/
- [12] Libich, J. Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 108 s., Brno, 2015. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [13] A look at Old and New Battery Packaging. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 5.11.2020]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/battery_packaging_a_look_at __old_and_new_systems
- [14] Types of Battery Cells; Cylindrical Cell, Button Cell, Pouch Cell. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 5.11.2020]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells
- [15] Lithium-Ion Cell PTC Limitations and Solutions for High Voltage Battery Applications. *The Electrochemical Society* [online]. Copyright © [cit. 5.11.2020]. Dostupné z: <u>https://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/0189.pdf</u>
- [16] What is the difference between lithium-ion and lithium polymer?. Quora [online]. Copyright © [cit. 5.11.2020]. Dostupné z: <u>https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-lithium-ion-and-lithium-polymer</u>
- [17] How does a lithium-Ion battery work?. Let's Talk Science [online]. Copyright © 2019 Let's Talk Science [cit. 16.11.2020]. Dostupné z: <u>https://letstalkscience.ca/educational-resources/stem-in-context/how-does-a-lithium-ion-battery-work</u>
- [18] Lithiové akumulátory Přehled základních typů a jejich vlastností. *Tzb-info.cz*. [Online] Copyright © 2019 Topinfo s.r.o. [cit. 16.11.2020] Dostupné z: <u>https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory</u>
- [19] Types of Lithium-ion Batteries. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 16.11.2020].
 Dostupné z: <u>https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion</u>
- [20] BU-307: How does Electrolyte Work?. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 17.11.2020]. Dostupné

https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/bu_307_electrolyte

[21] KULÍKOVÁ, B. Sledování vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2019. 83 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

- [22] JIRÁK, T. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [23] BU-306: What is the Function of the Separator?. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann.
 [cit. 17.11.2020]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/bu_306_battery_separators
- [24] ICR18650H Lithium-Ion-Battery Datasheet. Datasheetspdf.com [online]. Copyright © 2014 [cit. 10.12.2020]. Dostupné z: <u>https://datasheetspdf.com/pdf/656911/Molicel/ICR18650H/1</u>
- [25] IMR18650E22 Datasheet. Datasheetspdf.com [online]. Copyright © 2014 [cit. 10.12.2020]. Dostupné z: <u>https://datasheetspdf.com/pdf-file/808137/FarasisEnergy/IMR18650E22/1</u>
- [26] IFR18650PC-1.1AH-45C. AA Portable Power Corp. BatterySpace.com [online]. Copyright © 2019 [cit. 10.12.2020]. Dostupné z: <u>https://www.batteryspace.com/prod-specs/9667.pdf</u>
- [27] Product Specification. AA Portable Power Corp. BatterySpace.com [online]. Copyright © 2019 [cit. 10.12.2020]. Dostupné z: <u>https://www.batteryspace.com/prod-specs/11609.pdf</u>
- [28] Panasonic B Specification Sheet. Lithium-ion Battery Packs and Cells Voltaplex Energy [online]. Copyright ©2020 [cit. 10.12.2020]. Dostupné z: https://voltaplex.com/media/whitepapers/specificationsheet/Panasonic B Specification Sheet.pdf
- [29] Technical specification Lithium Titanate Oxide (LTO) High-power cell. GWL Power [online]. Copyright ©2020 GWL a.s. [cit. 10.12.2020]. Dostupné z: https://files.gwl.eu/inc/_doc/attach/StoItem/4576/GWL-LTO1865-13-Spec.pdf
- [30] Charging Lithium-Ion Batteries. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 7.12.2020]. Dostupné
 <u>https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/charging_lithium_ion_batteries</u>
- [31] Akumulátory Li-ion a jejich nabíjení. *Li-ion cells charging Belza.cz* [online]. Copyright © 2020. [cit. 7.12.2020]. Dostupné z: <u>https://www.belza.cz/charge/liion1.htm</u>
- [32] Calculating the Battery Runtime. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 7.12.2020].
 Dostupné z: <u>https://batteryuniversity.com/learn/article/discharge_characteristics_li</u>

- [33] Charging Batteries at High and Low Temperatures. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann.
 [cit. 7.12.2020]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/charging_at_high_and_low_temperatures
- [34] Understanding the characteristics of Li-ion batteries and Richtek power management solutions. *Richtek Technology* [online]. Copyright © 2019 Richtek Technology Corporation. [cit. 10.12.2020]. Dostupné z: <u>https://www.richtek.com/Design%20Support/Technical%20Document/AN023?sc</u> <u>lang=zh-TW</u>
- [35] Secondary (Rechargeable) Batteries. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann. [cit. 10.12.2020].
 Dostupné z: <u>https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries</u>
- [36] Náklady na akumulaci elektrické energie v komerčních sekundárních článcích. *Tzb-indo.cz.* [Online] Copyright © 2019 Topinfo s.r.o. [cit. 5. 12. 2020] Dostupné z: <u>https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/20319-naklady-na-akumulaci-elektricke-energie-v-komercnich-sekundarnich-clancich</u>
- [37] Základní charakteristiky | Li akumulátory. Články, baterie a akumulátory | Abeceda baterií a akumulátorů [online]. Copyright © 2009 [cit. 5.12.2020]. Dostupné z: <u>http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/zakladni-charakteristiky</u>
- [38] BU-908: Battery Management System (BMS). Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2020 Isidor Buchmann.
 [cit. 24.11.2020]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_monitor_a_battery

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky:	
BMS	Battery Management System
CC-CV	Constant Current – Constant Voltage
Ckn	Kapacita koncová nabíjecí
Ckv	Kapacita koncová vybíjecí
Cpn	Kapacita počáteční nabíjecí
Cpv	Kapacita počáteční vybíjecí
Ik	Koncový proud
Ip	Počáteční proud
LCO	článek obsahující materiál LiCoO2
LFP	článek obsahující materiál LiFePO ₄
LMO	článek obsahující materiál LiMn ₂ O ₄
LTO	článek obsahující materiál Li2TiO3
NCA	článek obsahující materiál LiNiCoAlO ₂
NiCd	nikl-kadmiový článek
Ni-Cd	nikl-kadmium
Ni-Fe	nikl-železo
NiMH	nikl-metal-hydridový článek
Ni-Zn	nikl-zinek
NMC	článek obsahující materiál LiNiMnCoO ₂
PE	polyethylen
PP	polypropylen
SEI	Solid Electrolyte Interface
SoC	State-of-Charge
SoF	State-of-Function
SoH	State-of-Health
Uk	Koncové napětí
Up	Počáteční napětí

Seznam příloh

PŘÍLOHA A – Technická specifikace článku LTO1865-13	.70
PŘÍLOHA B – Technická specifikace článku INR18650 MH1	.71
PŘÍLOHA C – Technická specifikace článku LG MH1 3,7V	.72
PŘÍLOHA D – Technická specifikace článku LFP-26650-3300	.73

PŘÍLOHA A – Technická specifikace článku LTO1865-13



www.gwl.eu Your complete power solutions.

The technical specification of the lithium titanate cell

THE ADVANTAGES OF THE LTO1865-13 CELLS

- Professionally produced LTO (lithium titanium) cells
- Stability during high current discharge support up to 15 C continually, 20 C peak discharge
- Support for high speed charging up to 6 C charging currents
- The discharge with long linear voltage level (2.60 V to 2.30 V)
- Round 18650 style design of the cell for easy integration
- Minimal overheating or heat release during operation

Specifications	
Model name	LTO1865-13
Nominal voltage (V)	2.40 V
Nominal capacity (Ah) Minimal capacity (Ah)	1300 mAh, 1250 mAh
Max voltage per cell (V)	2.80 V
Balancing voltage per cell (V)	2.75 V
Discharge voltage (V)	1.85 V
Minimal voltage per cell (V)	1.50 V
Operating voltage (V)	1.85 V to 2.75 V
Optimal discharge current (Amp)	< 1.3 A (1 C)
Maximal discharge current (Amp)	< 13 A (10 C)
Max peak discharge current (Amp)	< 26 A (20 C, < 10 seconds)
Optimal charge current (Amp)	< 1.3 A (1 C)
Maximal charge current (Amp)	< 6 A (5 C)
Internal resistance (mOhm)	< 20 mOhm
Cycle life (80 % DOD at 20 °C, at 0.5 C charge)	 > 5 000 cycles at 3 C discharge > 10 000 cycles at 1 C discharge > 20 000 cycles at 0.5 C discharge
Self discharge rate (% per month)	< 3 %
Operating temperature (charging)	-15 °C to + 45 °C
Operating temperature (discharging)	-25 °C to + 55 °C
Temperature / Capacity	25 °C = 100 % 0 °C > 80 % -10 °C > 70 % -20 °C > 60 %
Dimensions - width x length x thick (mm)	65x19 mm
Weight (tolerance +/- 3 g)	> 39 g



PŘÍLOHA B – Technická specifikace článku INR18650 MH1

LG Chem Descriptions Lithium Ion INR18650 MH1 3200mAh

PRODUCT SPECIFICATION CONFIDENTIAL Date 2014-03-06

Rev

0

1. General Information

1.1 Scope

This product specification defines the requirements of the rechargeable lithium ion battery to be supplied to the Customer by LG Chem.

1.2 Product classification: Cylindrical rechargeable lithium ion battery

1.3 Model name: INR18650 MH1

2. Nominal Specification

Item	Condition / Note	Specification
2.1 Energy (Power)	Std. charge / discharge	Nominal 3200 mAh
		Minimum 3100 mAh
2.2 Nominal Voltage	Average	3.67V
2.3 Standard Charge	Constant current	0.5C (1550mA)
(Refer to 4.1.1)	Constant voltage	4.2V
	End current(Cut off)	50mA
2.4 Max. Charge Voltage		4.2 ± 0.05∨
2.5 Max. Charge Current		1.0 C (3100mA)
2.6 Standard Discharge	Constant current	0.2C (620mA)
(Refer to 4.1.2)	End voltage(Cut off)	2.5V
2.7 Max. Discharge Current		10A
2.8 Weight	Approx.	Max. 49.0 g
2.9 Operating Temperature	Charge	0 ~ 45°C
	Discharge	-20 ~ 60 °C
2.10 Storage Temperature	1 month	-20 ~ 60°c
(for shipping state)	3 month	-20 ~ 45°c
	1 year	-20 ~ 20°c

PŘÍLOHA C – Technická specifikace článku LG MH1 3,7V



www.ev-power.eu Your complete power solutions.

General Specification

High capacity 3200mAh Cylindrical rechargeable lithium ion battery LG MH1 (INR18650 MH1) in 18650 form factor suitable for handheld tools and other appliances. This cell provides discharge current up to 10A and fully comply with advantages of Li-ion technology means lighweight and reasonable price.

Item	Condition / Note	Specification
Energy (Power)	Std. charge / discharge	Nominal 3200 mAh Minimum 3100 mAh
Nominal Voltage	Average	3.67V
Standard Charge	Constant current Constant voltage End current(Cut off)	0.5C (1550mA) 4.2V 50mA
Max. Charge Voltage		4.2 ± 0.05V
Max. Charge Current		1.0 C (3100mA)
Standard Discharge	Constant current End voltage(Cut off)	0.2C (620mA) 2.5V
Max. Discharge Current		10A
Weight		Max. 49.0 g
Operating Temperature	Charge Discharge	0 ~ 45°C -20 ~ 60°C
Storage Temperature	1 month 3 month 1 year	-20 ~ 60°C -20 ~ 45°C -20 ~ 20°C

www.ev-power.eu

PŘÍLOHA D – Technická specifikace článku LFP-26650-3300



AA Portable Power Corp 825 S 19th Street, Richmond, CA 94804 Tel: 510-525-2328 Fax: 510-439-2808 <u>http://www.batteryspace.com</u> Sales@batteryspace.com

1. Scope

This document describes the Product Specification of the LiFePO4 rechargeable cell supplied by AA Portable Power Corp .

2. Model: LFP-26650-3300

3. Specification

No.	Items	Specifications	
1	Charge cut-off voltage	3.65V	
2	Nominal voltage	3.2V	
3	Minimal capacity	3200mAh @ 0.2C Discharge	
4	Nominal capacity	3300mAh @0.2C Discharge	
5	Standard charge current	0.2C	
6	Standard charging method	0.2C CC (constant current) charge to 3.65V, then CV (constant voltage 3.65V) charge till charge current decline to \leq 0.05C	
7	Charging time	Standard charge: 7.0 hours Ref	
8	Max. charge current	2C	
9	Max. continue discharge current	10A (Cell skin temperature cannot exceed \$0°C)	
10	Discharge cut-off voltage	2.0V	
11	Operating temperature	Charging: 0°C ~ 45°C Discharging: -20°C ~ 60°C (Cell skin temperature cannot exceed 80°C)	
12	Storage temperature/humidity	Temperature -10°C ~ +35°C Humidity 65%±20%RH (Recommended to store 23 ± 5°C for long term storage)	
13	Cell Weight	80.0g±1.0g	
14	Cell Dimension	Length: 65.5±0.3 mm Width: 26.3±0.2 mm	