



**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

**STUDIUM DEGRADACE LI-ION AKUMULÁTORŮ POMOCÍ  
ELEKTROCHEMICKÝCH A DALŠÍCH  
NEDESTRUKTIVNÍCH METOD**

STUDY OF THE DEGRADATION OF LI-ION BATTERIES USING ELECTROCHEMICAL AND OTHER  
NONDESTRUCTIVE METHODS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Veronika Gavalierová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.**

**BRNO 2021**

# Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Studentka:** Veronika Gavalierová

**ID:** 211225

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2020/21

## NÁZEV TÉMATU:

### **Studium degradace Li-ion akumulátorů pomocí elektrochemických a dalších nedestruktivních metod**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku Li-ion akumulátorů, jejich vývoj a současný stav. Prostudujte metody jejich charakterizace pomocí elektrochemických metod. Dále se zaměřte na studium nedestruktivních metod detekce degradace článků, především pak na využití akustické emise. Pomocí vybraných elektrochemických metod, jako je galvanostatické cyklování či elektrochemická impedanční spektroskopie, studujte degradaci vybraného komerčního Li-ion akumulátoru za stanovených podmínek, teploty okolí a současně ověřte možnosti využití metody akustické emise ke sledování projevů degradace tohoto akumulátoru.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 29.1.2021

**Termín odevzdání:** 3.6.2021

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

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**  
předseda rady studijního programu

## UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské 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**

Táto bakalárska práca je zameraná na štúdium degradácie Li-ion článkoch, za použitia nedeštruktívnych metód. V teoretickej časti je obsiahnutá základná problematika danej technológie, základné pojmy a poznatky. Ďalšie kapitoly sa venujú praktickému aplikovaniu nedeštruktívnych metód a vyhodnoteniu výsledkov.

## **Kľúčové slová**

Akumulátor, Li-iontový akumulátor, Batérie, Degradácia, Akustická emisia, Zaťažovacie charakteristiky, Životný cyklus, Účinnosť

## **Abstract**

This bachelor thesis is focused on the study of the degradation of Li-ion cells, using non-destructive methods. The theoretical part contains the basic issues of the technology, basic concepts and knowledge. The following chapters deal with the practical application of non-destructive methods and the evaluation of results.

## **Keywords**

Accumulator, Li-ion accumulator, Batteries, Degradation, Acoustic emission, Load characteristic, Life cycle, Efficiency

## **Bibliografická citácia:**

GAVALIEROVÁ, Veronika. *Studium degradace Li-ion akumulátorů pomocí elektrochemických a dalších nedestruktivních metod*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134691>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Kazda.

## **Prehlásenie**

Prehlasujem, že svoju záverečnú prácu som vypracovala samostatne pod vedením vedúceho záverečnej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autorka uvedenej záverečnej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto záverečnej práce som neporušila autorské práva tretích osôb, obzvlášť som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa: 02.06.2021

.....

podpis autora

## **Pod'akovanie**

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce, doc. Ing. Tomášovi Kazdovi, Ph.D. za jeho ochotu, pedagogickú a odbornú pomoc. Nespočetne veľa cenných rád a ľudský prístup či trpezlivosť, mi boli nápomocné k úspešnému dokončeniu tejto práce v neľahkých pandemických podmienkach.

V Brne dňa: 02.06.2021

.....

podpis autora

# Obsah

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>                                | <b>9</b>  |
| <b>ZOZNAM GRAFOV .....</b>                                  | <b>11</b> |
| <b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>                                | <b>13</b> |
| <b>ÚVOD .....</b>                                           | <b>14</b> |
| <b>1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY .....</b>                      | <b>15</b> |
| 1.1 PALIVOVÉ ČLÁNKY .....                                   | 15        |
| 1.2 PRIMÁRNE ČLÁNKY – BATÉRIE .....                         | 15        |
| 1.3 SEKUNDÁRNE ČLÁNKY – AKUMULÁTORY.....                    | 15        |
| 1.4 HISTÓRIA AKUMULÁTOROV .....                             | 15        |
| <b>2. LI-ION AKUMULÁTOR.....</b>                            | <b>17</b> |
| 2.1 TYPY KONŠTRUKCII LI-ION BATÉRII.....                    | 17        |
| 2.1.1 <i>Cylindrické</i> .....                              | 18        |
| 2.1.2 <i>Prizmatické</i> .....                              | 19        |
| 2.1.3 <i>Gombíkové</i> .....                                | 19        |
| 2.1.4 <i>Pouch</i> .....                                    | 20        |
| 2.2 MATERIÁLY ANÓDY A KATÓDY.....                           | 22        |
| 2.3 MATERIÁLY PRE ANÓDU .....                               | 22        |
| 2.3.1 $Li_xC_6$ - Grafit.....                               | 22        |
| 2.3.2 $Li_4Ti_5O_{12}$ – Lítium titan oxid (LTO) .....      | 23        |
| 2.4 MATERIÁLY PRE KATÓDU .....                              | 24        |
| 2.4.1 NCA ( $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ ).....        | 24        |
| 2.4.2 LFP ( $LiFePO_4$ ) .....                              | 25        |
| 2.4.3 LCO ( $LiCoO_2$ ).....                                | 26        |
| 2.4.4 NMC ( $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ ).....          | 27        |
| 2.4.5 LMO ( $LiMn_2O_4$ ).....                              | 28        |
| 2.5 NABÍJANIE.....                                          | 29        |
| 2.5.1 <i>Metóda nabíjania CC</i> .....                      | 29        |
| 2.5.2 <i>Metóda nabíjania CC-CV</i> .....                   | 29        |
| 2.6 VPLYV TEPLOTY NA NABÍJANIE A VYBÍJANIE AKUMULÁTORU..... | 30        |
| 2.6.1 <i>Nabíjanie pri nízkej teplote</i> .....             | 31        |
| 2.6.2 <i>Vybíjanie pri nízkej teplote</i> .....             | 32        |
| 2.6.3 <i>Nabíjanie pri vysokej teplote</i> .....            | 32        |
| 2.6.4 <i>Vybíjanie pri vysokej teplote</i> .....            | 33        |
| <b>3. NEDEŠTRUKTÍVNE METÓDY ANALÝZY DEGRADÁCIE.....</b>     | <b>34</b> |
| 3.1 DEGRADÁCIA AKUMULÁTOROV .....                           | 34        |
| 3.1.1 <i>Starnutie Li-ion batérii</i> .....                 | 35        |
| 3.2 NEDEŠTRUKTÍVNE ANALYTICKÉ METÓDY .....                  | 37        |
| 3.2.1 <i>Elektrochemická impedančná spektroskopia</i> ..... | 37        |
| 3.2.2 <i>Metóda akustickej emisie</i> .....                 | 37        |
| <b>4. PRAKTICKÁ ČASŤ.....</b>                               | <b>40</b> |
| 4.1 POUŽITÉ PRÍSTROJE, METÓDY A AKUMULÁTORY.....            | 40        |

|       |                                                             |    |
|-------|-------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.1 | <i>Použité prístroje</i> .....                              | 40 |
| 4.1.2 | <i>Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)</i> ..... | 41 |
| 4.1.3 | <i>Galvanostatické cyklovanie</i> .....                     | 41 |
| 4.1.4 | <i>Počítačová tomografia (CT)</i> .....                     | 41 |
| 4.1.5 | <i>Akustická emisia (AE)</i> .....                          | 42 |
| 4.2   | GALVANOSTATICKÉ CYKLOVANIE .....                            | 43 |
| 4.2.1 | <i>Referenčné hodnoty batérií pri izbovej teplote</i> ..... | 44 |
| 4.2.2 | <i>Charakterizácia Samsung č. 1</i> .....                   | 44 |
| 4.2.3 | <i>Charakterizácia Samsung č. 2</i> .....                   | 50 |
| 4.2.4 | <i>Charakterizácia Kokam</i> .....                          | 58 |
| 4.3   | ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÁ SPEKTROSKOPIA (EIS) .....        | 65 |
| 4.4   | AKUSTICKÁ EMISIA .....                                      | 67 |
| 4.5   | MICROCT .....                                               | 77 |
| 5.    | <b>ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV MERANIA</b> .....                  | 80 |
|       | <b>ZÁVER</b> .....                                          | 81 |
|       | <b>LITERATÚRA</b> .....                                     | 83 |
|       | <b>ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK</b> .....                     | 89 |



# ZOZNAM OBRÁZKOV

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obrázok č. 1 - Voltov článok, stĺpec strieborných a zinkových kotúčov preložených vlhkou plstou [6] ...                                                                                                                                                                          | 16 |
| Obrázok č. 2 - Cena Li-ion akumulátoru v amerických dolároch za jednu watthodinu [9] .....                                                                                                                                                                                       | 18 |
| Obrázok č. 3 – Konštrukcia cylindrickej Li-ion batérie [10].....                                                                                                                                                                                                                 | 18 |
| Obrázok č. 4 – Prizmatická konštrukcia li-ion batérie [11] .....                                                                                                                                                                                                                 | 19 |
| Obrázok č. 5 - Gombíkové batérie poskytujú malú veľkosť, väčšinou sú primárne na samostatné použitie. [9] .....                                                                                                                                                                  | 20 |
| Obrázok č. 6 - Štruktúra lítium-iónovej batérie vreckového(pouch) typu [12].....                                                                                                                                                                                                 | 20 |
| Obrázok č. 7 – Znáznornenie vreckového (laminovaného) článku po nežiadúcom zvýšení vnútorného tlaku [9] .....                                                                                                                                                                    | 21 |
| Obrázok č. 8 - a) Schematické znázornenie vrstvenej štruktúry a výslednej prítomnosti bazálnych a okrajových rovín; c) Vzorová mikrofotografia SEM označujúca základné a okrajové roviny grafitovej častice. [14] .....                                                          | 22 |
| Obrázok č. 9 – Typická vybíjaci charakteristika grafitu [15] .....                                                                                                                                                                                                               | 23 |
| Obrázok č. 10 - Titaničný lítový oxid ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), štruktúra typu spinel. [19] .....                                                                                                                                                               | 23 |
| Obrázok č. 11 – Nabíjacie a vybíjacie profily [20] .....                                                                                                                                                                                                                         | 24 |
| Obrázok č. 12 - $\text{LiNiCoAlO}_2$ (Lithium-nikel-kobalt-hliník oxid) v práškovej forme slúžiaci na výrobu katódy v lítium iontových batériách [22] .....                                                                                                                      | 24 |
| Obrázok č. 13 - Vybíjacie a nabíjacie charakteristiky materiálu NCA [23].....                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| Obrázok č. 14 – Kryštalová štruktúra $\text{LiFePO}_4$ (Lithium-železo-fosfát) [24].....                                                                                                                                                                                         | 25 |
| Obrázok č. 15 – Grafické znázornenie vybíjacích charakteristík pre materiály katódy $\text{LiCoO}_2$ a $\text{LiFePO}_4$ [25] .....                                                                                                                                              | 26 |
| Obrázok č. 16 – Lítio-kobaltický oxid $\text{LCO}(\text{LiCoO}_2)$ [26] .....                                                                                                                                                                                                    | 27 |
| Obrázok č. 17 – (a) Snímok z elektrónového mikroskopu materiálu $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \rightarrow \text{LiFePO}_4$ (NMC–LFP) v mierke 70:30 veľké čiastočky NMC sú obklopené LFP o veľkosti v rádoch nano (b) detailnejší záber. [27] ..... | 27 |
| Obrázok č. 18 – Nabíjacia a vybíjacia krivka $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [28].....                                                                                                                                                               | 28 |
| Obrázok č. 19 – Kryštalická štruktúra spinelu (kubická sústava) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (Lithium-mangán-oxid) [29] ..                                                                                                                                                          | 28 |
| Obrázok č. 20 – Nabíjacia a vybíjacia charakteristika $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [30].....                                                                                                                                                                                        | 29 |
| Obrázok č. 21 - Graf prúdu a napätia batérie v režime nabíjania CC-CV [32].....                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| Obrázok č. 22 - Prípustné teplotné limity pre rôzne batérie [33].....                                                                                                                                                                                                            | 30 |
| Obrázok č. 23 - Životnosť lítium-iónovej batérie vs. teplota a rýchlosť nabíjania [34] .....                                                                                                                                                                                     | 31 |
| Obrázok č. 24 - Výbojové napätie 18650 lítium-iónového článku pri 3 A a rôznych teplotách. Typ článku: NRC18650PD, 2,8 Ah nominálny, $\text{LiNiCoAlO}_2$ (NCA) [35] .....                                                                                                       | 32 |
| Obrázok č. 25 - Degradácia batérie po cca. 9–10 mesiacov skladovania na rôznych stavoch nabitia a rôznych teplotách: (a-c) kapacita slabne; (d-f) nárast vnútorného odporu [39].....                                                                                             | 35 |
| Obrázok č. 26 - Zmena kapacity katódy $\text{LiCoO}_2$ a $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Na $\text{LiCoO}_2$ a $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ katódy prešli tepelným starnutím pri pôsobení 75°C počas desiatich dní(A) a šiestich dní(B) [36] .....                                      | 36 |
| Obrázok č. 27 – Chemická premena $\text{LiPF}_6$ pri teplote 60°C [36] .....                                                                                                                                                                                                     | 36 |
| Obrázok č. 28 – Nyquistov graf $\rightarrow$ zvýraznené podstatné parametre [38].....                                                                                                                                                                                            | 37 |
| Obrázok č. 29 - Typické nastavenie pre AE testovanie lítium-iónového článku batérie. Akustický obvod je zobrazený čiernou farbou, elektrický obvod modrou farbou. [41] .....                                                                                                     | 38 |
| Obrázok č. 30 - AE analýza $\text{LiAl/LMO}$ články počas cyklovania pre nový článok (vľavo) a pre posledné cykly starý článok(vpravo) [41].....                                                                                                                                 | 39 |
| Obrázok č. 31 – Použitá konfigurácia pri meraní akustickej emisie a cyklovaní batérie, kde A predstavuje AE, B a C predstavuje cyklovač, D je cyklovaný článok KOKAM SLPB9543140H5, E a F predstavujú výpočtovú techniku potrebnú na záznam a spracovanie získaných dát.....     | 40 |

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obrázok č. 32 – Znázornenie funkcie počítačovej tomografie [43] .....                                                                                                                      | 42 |
| Obrázok č. 33 – Porovnanie kvality snímok so „starými“ CT prístrojmi a s novými využívajúcimi špirálovité snímkovanie. [45] .....                                                          | 42 |
| Obrázok č. 34 – Batéria Samsung INR18650-29E pripojená k multikanálovému potenciostatu VMP 3, počas merania EIS a galvanostatické cyklovanie. ....                                         | 65 |
| Obrázok č. 35 – (A) môžeme vidieť počiatočné meranie, kde je snímač prichytený na polymérnom obale, (B) polymérny obal bol odstránený a snímač je prichytený priamo k povrchu.....         | 67 |
| Obrázok č. 36 – Export z programu obsluhujúci AE, dáta vykazujú skôr šumový charakter než konkrétne hodnoty, rastúca tendencia dát bola pravdepodobne zapríčinená zlým nastavením AE ..... | 67 |
| Obrázok č. 37 – Meranie AE, bez polymérneho obalu batérie .....                                                                                                                            | 68 |
| Obrázok č. 38 – Uchytenie snímačov na batérii KOKAM SLPB9543140H5.....                                                                                                                     | 69 |
| Obrázok č. 39 – Zápis kódu FFT v programe Matlab R2021a .....                                                                                                                              | 71 |
| Obrázok č. 40 – Časť kódu predstavujúcu filtrovanie dát, Savitzky-Golay filtrovanie.....                                                                                                   | 71 |
| Obrázok č. 41 – Odfiltrovaný signál od šumových zložiek signálu (Savitzky-Golay filtrovanie).....                                                                                          | 71 |
| Obrázok č. 42 – Výstrižok grafu z programu Matlab, zobrazenie FFT .....                                                                                                                    | 72 |
| Obrázok č. 43 – Graf spektrogramu signálu akustickej emisie .....                                                                                                                          | 72 |
| Obrázok č. 44 – Spektrogram signálu AE, zobrazenie 3D .....                                                                                                                                | 73 |
| Obrázok č. 45 – Počiatočný nespracovaný signál zobrazený pomocou programu Matlab .....                                                                                                     | 74 |
| Obrázok č. 46 – Pôvodný signál odfiltrovaný od šumu .....                                                                                                                                  | 74 |
| Obrázok č. 47 – Klasická FFT.....                                                                                                                                                          | 75 |
| Obrázok č. 48 – SFTF pôvodného signálu (posledné meranie) .....                                                                                                                            | 75 |
| Obrázok č. 49 – MikroCT ThermoFisher HeliScan™ [44] .....                                                                                                                                  | 77 |
| Obrázok č. 50 – Snímok MikroCT komerčnej batérie Samsung INR18650-29E, pri 80kV, rozlíšenie 0,9 μm (voxel), doba zberu dát 15h .....                                                       | 77 |
| Obrázok č. 51 – Nedokonalosti v materiály vytvorené pri výrobnom procese, snímka batérie Samsung INR18650-29E, pri 80kV, rozlíšenie 0,9 μm (voxel), doba zberu dát 15h .....               | 78 |
| Obrázok č. 52 – Deštruktívne rozobratá batéria, zobrazenie prúdového zberaču a zobrazené deformačné následky .....                                                                         | 79 |
| Obrázok č. 53 – (A) Zachycuje skúmaný komerčný článok pred degradovaním, (B) jasne vidieť zmeny v štruktúre.....                                                                           | 79 |

# ZOZNAM GRAFOV

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Graf č. 1 – Priebeh potenciálu Samsung INR18650-29E ( Samsung č. 1) so zobrazením teploty miestnosti a samotného článku .....                          | 45 |
| Graf č. 2 – Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C, 22 °C .....                                                            | 45 |
| Graf č. 3 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C, 22 °C .....                                                              | 46 |
| Graf č. 4 – Závislosť kapacity na napätí akumulátoru Samsung č. 1 pred zdegradovaním.....                                                              | 46 |
| Graf č. 5 – Graf poklesu kapacity článku Samsung INR18650-29E .....                                                                                    | 47 |
| Graf č. 6 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C ( po 200 cykloch), 22 °C .....                                          | 48 |
| Graf č. 7 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C ( po 200 cykloch), 22 °C .....                                            | 48 |
| Graf č. 8 - Závislosť kapacity na napätí akumulátoru Samsung č. 1 po zdegradovaní v izbovej teplote...                                                 | 49 |
| Graf č. 9 - Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 1 pri záťaži 0,1 C pred cyklovaním článku a po dvesto cykloch .....                                 | 50 |
| Graf č. 10 - Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 1 pri záťaži 1 C pred cyklovaním článku a po dvesto cykloch .....                                  | 50 |
| Graf č. 11 - Priebeh potenciálu Samsung INR18650-29E ( Samsung č. 2) so zobrazením teploty miestnosti a samotného článku .....                         | 51 |
| Graf č. 12 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C, 22 °C .....                                                           | 51 |
| Graf č. 13 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C, 22 °C .....                                                             | 52 |
| Graf č. 14 - Závislosť kapacity na napätí akumulátoru Samsung č. 2 pred zdegradovaním .....                                                            | 52 |
| Graf č. 15 – Priebeh potenciálu so záznamom teploty pri záťaži 0,2 C/1 C, teplota prostredia 21,7 °C ..                                                | 53 |
| Graf č. 16 - Priebeh potenciálu so záznamom teploty pri záťaži 0,2 C/1 C, teplota prostredia -8.....                                                   | 54 |
| Graf č. 17 - Graf poklesu kapacity článku Samsung INR18650-29E.....                                                                                    | 55 |
| Graf č. 18 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C ( po 100 cykloch v mrazničke), aktuálna teplota 22 °C .....            | 56 |
| Graf č. 19 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C ( po 100 cykloch v mrazničke), aktuálna teplota 22 °C .....              | 56 |
| Graf č. 20 - Závislosť kapacity na napätí akumulátoru Samsung č. 2 po zdegradovaní v mrazničke.....                                                    | 57 |
| Graf č. 21 – Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 2 pri záťaži 0,1 C pred cyklovaním článku a po sto cykloch .....                                   | 57 |
| Graf č. 22 – Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 2 pri záťaži 0,1 C pred cyklovaním článku a po sto cykloch .....                                   | 58 |
| Graf č. 23 – Počiatočný priebeh akumulátora Kokam SLPB9543140H5 pri rôznych záťažiach .....                                                            | 59 |
| Graf č. 24 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 0,1C, 22°C .....                                                               | 59 |
| Graf č. 25 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 1C, 22°C .....                                                                 | 60 |
| Graf č. 26 – Vybíjacie charakteristiky Kokam SLPB9543140H5 pre jednotlivé záťaže, pred zdegradovaním .....                                             | 60 |
| Graf č. 27 – Pokles kapacity článku Kokam SLPB9543140H5 v závislosti na počte cyklov .....                                                             | 61 |
| Graf č. 28 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 0,1C po sto cykloch, 22°C                                                      | 62 |
| Graf č. 29 - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 1C po sto cykloch, 22°C...                                                     | 62 |
| Graf č. 30 - Vybíjacie charakteristiky Kokam SLPB9543140H5 pre jednotlivé záťaže, po zdegradovaní                                                      | 63 |
| Graf č. 31 - Porovnanie vybíjacej krivky Kokam pri záťaži 0,1 C pred cyklovaním článku a po sto cykloch .....                                          | 63 |
| Graf č. 32 - Porovnanie vybíjacej krivky Kokam pri záťaži 1 C pred cyklovaním článku a po sto cykloch                                                  | 64 |
| Graf č. 33 - EIS pre akumulátor Samsung INR18650-29E (Samsung č. 1) pri izbovej teplote, oranžová zobrazuje stav pred cyklovaním modrá naopak po ..... | 65 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Graf č. 34 – EIS pre akumulátor Samsung INR18650-29E (Samsung č. 2) pri izbovej teplote, oranžová zobrazuje stav pred cyklovaním modrá naopak po .....</i>                                                                                                                     | <i>66</i> |
| <i>Graf č. 35 – Počiatočná EIS pre akumulátor Kokam SLPB9543140H5, 22 °C .....</i>                                                                                                                                                                                                | <i>66</i> |
| <i>Graf č. 36 – Štyri cykle 1C – 2C, zelená krivka predstavuje snímač A, ktorý bol na strane záporného pólu. Žltá krivka je snímač B na strane kladného pólu. Dodatočné pred zosilnenie signálu A bolo <math>g=43\text{dB}</math>, signál B – <math>g=47\text{dB}</math>.....</i> | <i>69</i> |
| <i>Graf č. 37 – Štyri cykly batérie Kokam so zobrazenými signálmi akustickej emisie.....</i>                                                                                                                                                                                      | <i>70</i> |

## ZOZNAM TABULIEK

|                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Tabuľka č. 1 – Referenčné hodnoty udané výrobcom pre Samsung INR18650-29E.....</i> | <i>44</i> |
| <i>Tabuľka č. 2 – Referenčné hodnoty udané výrobcom pre KOKAM SLPB9543140H5 .....</i> | <i>44</i> |

# ÚVOD

Kam sa svet bude uberať? Táto otázka stála na počiatku mojej bakalárskej práce. Výberom svojho zadania som si na ňu odpovedala. Niet pochyb, že moderná spoločnosť kráča míľovými krokmi vpred, k zelenej a hlavne elektrickej budúcnosti. Vývoj a výskum úschovy tohto pohonu zajtrajška by mal byť prioritou, pretože práve týmto spôsobom môžeme posúvať hranice mobility a zelenej budúcnosti ľudstva.

Moja práca je rozdelená do niekoľkých hlavných oddielov, častí. V prvej časti práce sa venujem teoretickým poznatkom o lítium iónových (Li-ion) systémoch. Konkrétne tematikou Li-ion akumulátorov a metód ich charakterizácie pomocou elektrochemických metód. Ich základné i širšie rozdelenie, využitie v praxi, atypické aplikácie či možný technologický posun v rovine teórie. Ďalej sa dostaneme k akustickej emisii ako jednu z možných metód pri štúdiu degradácie Li-ion článkov a to nedeštruktívnym spôsobom.

Po teoretickej časti mojej bakalárskej práce sa venujem praktickému aplikovaniu nedeštruktívnych metód zisťovania degradácie komerčných batérii. V praktickej časti sa oboznámime s použitými zariadeniami a metódami, neskôr si ich jednotlivo rozvedieme s vyhodnotením výsledkov na konci mojej práci v časti „Zhodnotenie výsledkov merania“.

# 1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Elektrochemické články delíme na tri skupiny. Prvou skupinou sú primárne články teda batérie, druhou sekundárnou skupinou článkov sú tiež nazývané akumulátory a poslednou skupinou sú palivové články. Tieto skupiny si ďalej rozvedieme v nasledujúcich riadkoch.

## 1.1 Palivové články

Palivové články sú systémy, ktoré chemickou energiou elektroaktívnych materiálov (palivo a oxidovadlo) prevádzajú priamo na elektrický prúd. Pretože sa aktívne materiály privádzajú na elektródy, kde reagujú, pričom sa elektródy nezúčastnia chemickej reakcie, môžu byť články v prevádzke teoreticky neobmedzenú dobu. Ich životnosť je prakticky obmedzená životnosťou elektród. Funkcia elektród v elektrochemickej reakcii týchto systémov je iba katalytická, čo je hlavný rozdiel oproti primárnym a sekundárnym zdrojom. [1]

## 1.2 Primárne články – Batérie

Primárne články, tiež nazývané batérie, sú články, ktoré majú obmedzené množstvo reaktantov a po ich spotrebovaní, teda vybití článku, sú už opätovne nepoužiteľné. [2]

Tieto batérie sú celosvetovo najbežnejšie používané v baterkách, hračkách, rádiách, CD prehrávačoch a digitálnych fotoaparátoch. Existuje viacej variant, pričom najčastejší zástupci sú: zinkovo-uhlíková batéria, chlorid zinočnatý a alkalická batéria. Všetky poskytujú počiatočné napätie 1,55 až 1,7 voltu, ktoré klesá po použití približne na hodnotu 0,8 voltu. [3]

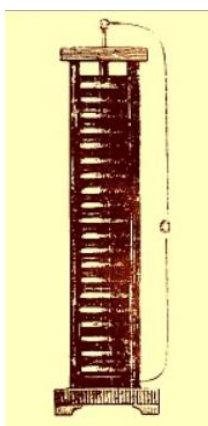
## 1.3 Sekundárne články – Akumulátory

Nabíjateľné batérie (známe tiež ako sekundárne články) sú batérie, ktoré potenciálne pozostávajú z reverzibilných reakcií článkov, ktoré im umožňujú dobíjať alebo reverzibilne ukladať a opätovne vydávať náboj. Na rozdiel od primárnych článkov (nie reverzibilných) sa sekundárne články môžu nabíjať a vybíjať mnohokrát. [4]

## 1.4 História akumulátorov

Z archeologických vykopávok sú známe takzvané Bagdadske fľaše pochádzajúce zo starovekej Mezopotámie okolo roku 140 až 225 pred naším letopočtom. Po rekonštrukcii dodávali napätie približne 2V. [5]

Neskôr si taliansky prírodovedec a lekár Luigi Galvani pri pitve žaby všimol zaujímavého efektu. Konkrétne si to všimla jeho žena. Pri dotyku skalpelu so žabacími stehienkami vznikla kontrakcia svalstva. Myslel si však, že tento jav je spôsobený akousi živočíšnou elektrinou. V jeho objavoch ďalej pokračoval ďalší talian a to fyzik Alessandro Volta, zistil, že javy ktoré pozoroval Galvani spôsobuje dotyk dvoch rôznych kovov oddelených vlhkou látkou. V Galvaniho prípade používal práve žabacie stehienka počas svojich pokusov ako elektrolyt, ktorý oddeľoval dva rôzne kovy. Volta použil tieto poznatky na zhotovenie prvej batérie vo forme stĺpu vid'. obrázok č.1, zostaveného z dvoch rôznych kovov a to konkrétne meď(Cu) a zinok(Zn), tieto kovy oddelil tkaninou napustenou elektrolytom. Na jeho počesť nazval A. Volta svoj článok po Galvanim, ktorý dodnes používame a to galvanický článok.



**Obrázok č. 1** - Voltov článok, stĺpec strieborných a zinkových kotúčov preložených vlhkou plst'ou [6]

Elektrochemické procesy olovených elektród v kyseline sírovej ako prvý pozoroval Wilhelm Jozeph Sinstedden, ale až francúzsky fyzik Raymond Louis Gaston Planté sa v roku 1859 stal tvorcom prvého oloveného akumulátora. Jedna z najtrvácnejších batérií z pohľadu komerčného využitia od doby objavenia, ktorá bola súčasne aj prvým akumulátorom. Dodnes je technológiou používanou na štartovanie väčšiny automobilov so spaľovacím motorom po tom čo prešla úpravou v roku 1868. [5] [7]

Prvé významnejšie zdokonalenie realizovali v roku 1885 profesori Banskej a lesníckej akadémie v Banskej Štiavnici, Štefan Farbaky a Štefan Schenck. Ich akumulátory okrem iného osvetľovali cisársky palác, Viedenskú operu a dostali sa až do USA. [5]



## 2. LI-ION AKUMULÁTOR

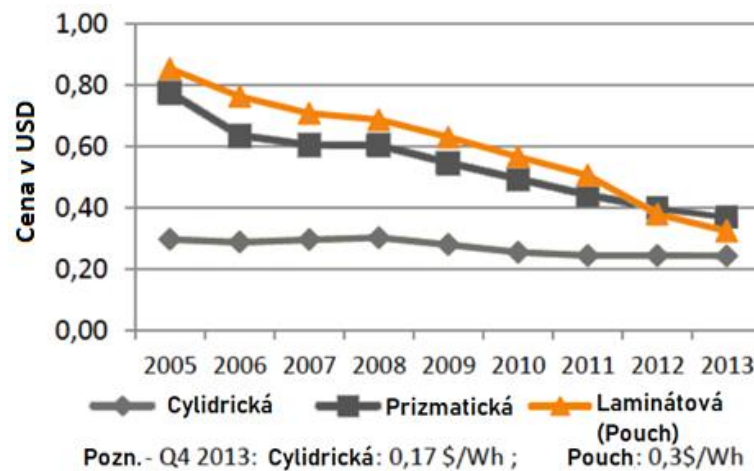
Aplikácia prenosného napájania naďalej podporuje výskum a vývoj pokročilých batériových systémov. Keď sa vezme do úvahy systém, často dodatočný energetický obsah a úvahy o prenosnosti prevažujú nad ekonomikou. Toto platilo o technológiách lítiových batérií za posledných tridsať rokov a o systémoch lítium-iónových batérií, ktoré sa vyvinuli z počiatku vývoja lítiových batérií. Potreba prenosného napájania sa zvýšila kvôli miniaturizácii elektronických zariadení, kde v niektorých prípadoch predstavuje batériový systém až polovicu hmotnosti a objemu napájaného zariadenia.

Lítium má najnižšiu hmotnosť a najväčšiu hustotu energie z pomedzi všetkých kovov. Reálne má voči klasickej vodíkovej elektróde  $-3,04$  [V], je teda najzápornejšia a má teda najnižšie napätie preto je možné dosiahnuť vysokého svorkového napätia oproti iným materiálom. Prvý publikovaný záujem o lítiové batérie sa začal prácou Harrisa v roku 1958. Táto práca nakoniec viedla k vývoju a komercializácii rôznych primárnych lítiových článkov v priebehu 70. rokov. Medzi najvýznamnejšie systémy patrili lítium/sulfurdioxid ( $\text{Li}/\text{SO}_2$ ), lítium-tionylchlorid ( $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ ), lítium-sulfurylchlorid ( $\text{Li}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), lítium-polykarbonát monofluorid ( $\text{Li}/(\text{CFx})_n$ ), lítium-mangán dioxid ( $\text{Li}/\text{MnO}_2$ ) a lítium-jód ( $\text{Li}/(\text{Poly-2-vinyl pyridín})\text{I}_2$ ). [8]

### 2.1 Typy konštrukcii Li-ion batérii

Pri realizácii a výrobe sa používa niekoľko rôznych prevedení Li-ion akumulátorov. Delia sa teda na: cylindrické, prizmatické, gombíkové a pouch prevedenie.

Cena za kWh v prizmatickom článku je stále vyššia než v prípade valcovitého batériového článku, ale postupom času sa to mení. Obrázok č.2 porovnáva cenu valcových, hranolových a vreckových (pouch) článkov. Ploché články sú cenovo konkurencieschopné a odborníci na batérie predpovedajú posun smerom k týmto formátom článkov, najmä ak je možné splniť rovnaké výkonnostné kritériá ako v prípade valcového článku. [9]

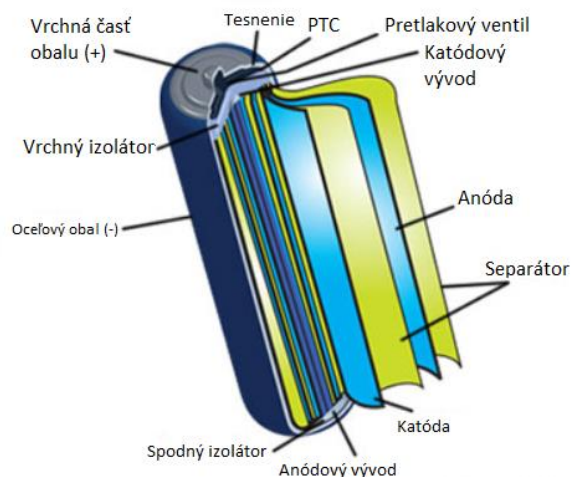


**Obrázok č. 2 - Cena Li-ion akumulátoru v amerických dolároch za jednu watthodinu [9]**

### 2.1.1 Cylindrické

Valcový článok je naďalej jedným z najbežnejšie používaných štýlov balenia pre primárne a sekundárne batérie. Výhodou je ľahká výroba a dobrá mechanická stabilita. Rúrkový valec odoláva vysokým vnútorným tlakom bez toho, aby sa zdeformoval. [9]

Mnoho valcových článkov na báze lítia a niklu obsahuje prepínač pozitívneho tepelného koeficientu (PTC). Pri vystavení nadmernému prúdu sa normálne vodivý polymér zahrieva a stáva sa odporovým, zastavuje tok prúdu a pôsobí ako ochrana proti skratu. Po odstránení skratu sa PTC ochladí a vráti sa do vodivého stavu. [9]



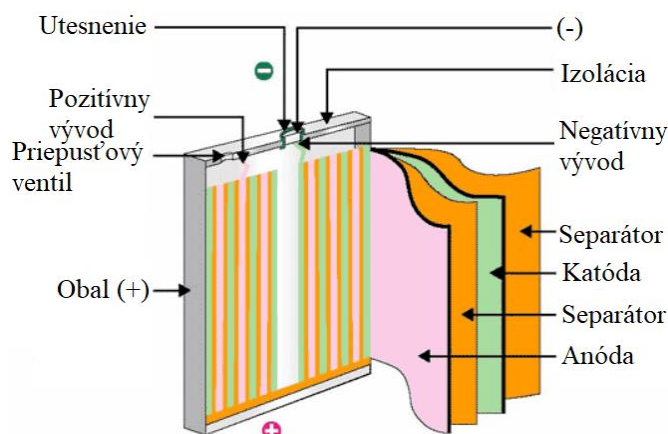
**Obrázok č. 3 – Konštrukcia cylindrickej Li-ion batérie [10]**

Väčšina valcových článkov má tiež mechanizmus na zníženie tlaku a najjednoduchšia konštrukcia využíva membránové tesnenie, ktoré praskne pod vysokým tlakom. Po pretrhnutí membrány môže dôjsť k úniku a vyschnutiu. Uprednostňovanou konštrukciou sú opätovne uzatvárateľné vetracie otvory s pružinovým ventilom. [9]

### 2.1.2 Prizmatické

Moderný hranolový článok batérie, ktorý bol predstavený na začiatku 90. rokov, uspokojuje dopyt po tenších veľkostiach. Tieto články sa nachádzajú predovšetkým v mobilných telefónoch, tabletoch a notebookoch s nízkym profilom v rozmedzí od 800 mAh do 4 000 mAh. Neexistuje univerzálny formát a každý výrobca si navrhuje vlastný. [9]

Prizmatické články sú k dispozícii aj vo veľkých formátoch. Články sú zabalené v zváraných hliníkových krytoch a poskytujú kapacitu presahujúcu 100 Ah. Primárne sa používajú na elektrické pohonné jednotky v hybridných a elektrických vozidlách. [9]



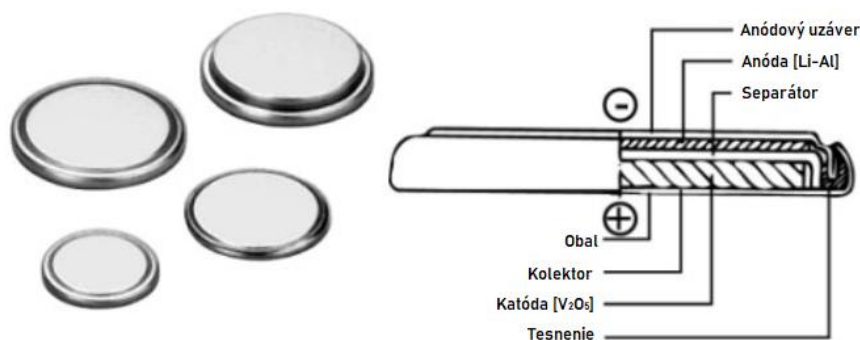
**Obrázok č. 4 – Prizmatická konštrukcia li-ion batérie [11]**

Prizmatický článok batérie vyžaduje na dosiahnutie stlačenia pevné uzavretie. Určitý „opuch“ v dôsledku nahromadenia plynov je normálny a je potrebné brať do úvahy rast; 5mm hrubý článok môže vyrásť až na 8mm po 500 cykloch. [9]

### 2.1.3 Gombíkové

Táto konštrukcia sa používa najmä pre primárne články. Gombíková batéria, známa tiež ako mincová batéria, umožnila kompaktný dizajn v prenosných zariadeniach z 80. rokov. Vyššie napätie sa dosiahlo radením článkov do série. Tieto batérie používali bezdrôtové telefóny, lekárske prístroje a bezpečnostné paličky na letiskách. [9]

Najznámejšie použitie je jednoznačne na matičnej doske, ktoré sa využíva doteraz na napájanie BIOSu.

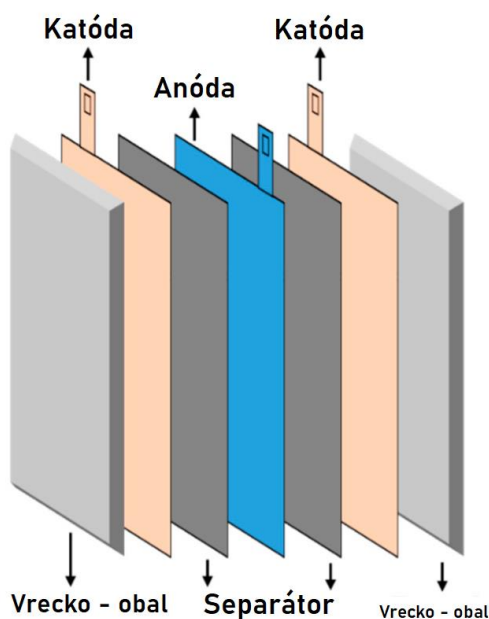


**Obrázok č. 5** - Gombíkové batérie poskytujú malú veľkosť, väčšinou sú primárne na samostatné použitie. [9]

V prípade sekundárnych článkov, ktoré využívajú tento tvar nemajú bezpečnostný prieduch a je možné ich nabíjať iba za čas 10 až 16 hodín. Čo je nežiadúce pretože novšie dizajny požadujú schopnosť rýchleho nabíjania. [9]

#### 2.1.4 Pouch

Používa laminovanú architektúru pripomínajúcu taštičku, vid'. štruktúru na obrázku č.7. Je ľahký a nákladovo efektívny ale vystavenie vlhkosti a vysokej teplote môže skrátiť životnosť. Pridanie tlaku v malom zásobníku predlžuje životnosť tým, že zabraňuje delaminácii. Pri niektorých dizajnoch, kde pouch použijeme je potrebné brať do úvahy zväčšenie 8%–10% počas 500 cyklov. Veľké články fungujú najlepšie pri ľahkom zaťažení a miernych dobách nabíjania. Váčkový batériový článok rastie na popularite a slúži podobným aplikáciám ako hranolový článok.



**Obrázok č. 6** - Štruktúra lítium-iónovej batérie vreckového(pouch) typu [12]

Článok vrecka najefektívnejšie využíva priestor a dosahuje 90%-95% účinnosť balenia, čo je najvyššia hodnota medzi batériami. Eliminácia kovového krytu znižuje váhu, ale článok potrebuje podporu a mierne zväčšený priestor vyhradený pre umiestnenie batérie. Vrecká sa používajú v spotrebiteľských, vojenských a automobilových aplikáciách. [9]

V dôsledku plynovania môže dôjsť k prudkému zväčšeniu vid' obrázok č.8. Vylepšenia sa dosahujú pri novších dizajnoch. Pri dizajne článkov s veľkým rozmerom vaku dochádza k menšiemu opuchu. Plyny obsahujú hlavne CO<sub>2</sub> (oxid uhličitý) a CO (oxid uhoľnatý). [9]



**Obrázok č. 7 – Znázornenie vreckového (laminovaného) článku po nežiadúcom zvýšení vnútorného tlaku [9]**

## 2.2 Materiály anódy a katódy

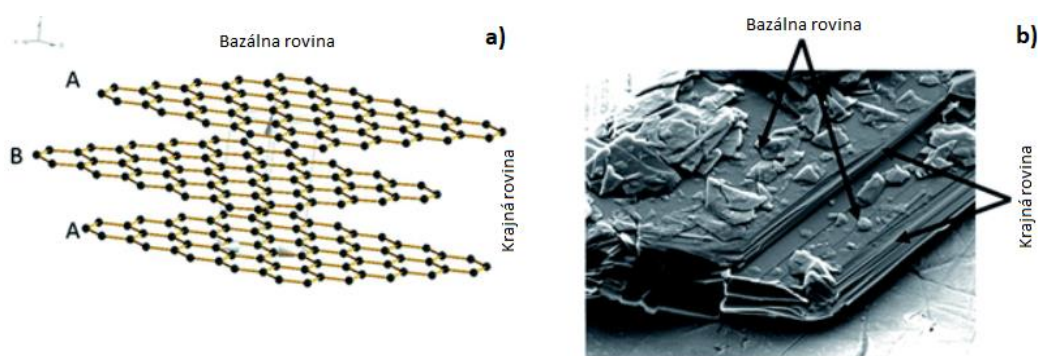
Na fyzické držanie elektródy pohromade sa pridáva spojivo. V týchto prípadoch elektrochemická reakcia môže nastať iba v tých bodoch, kde sa môže stretnúť aktívny materiál a elektrolyt. Väčšina elektród má teda komplexne pórovitú štruktúru kompozitu. Elektrolyt používaný v Li-ion akumulátoroch obsahuje lítne soli ako sú napríklad  $\text{LiPF}_6$  (lithium hexafluorofosfát) alebo LiBOB (lithium bis(oxalato)borát) rozpustené najčastejšie v rozpúšťadlách na báze karbonátov akými sú EC (ethylen karbonát) či DMC (dimethyl karbonát) [13]

## 2.3 Materiály pre anódu

### 2.3.1 $\text{Li}_x\text{C}_6$ - Grafit

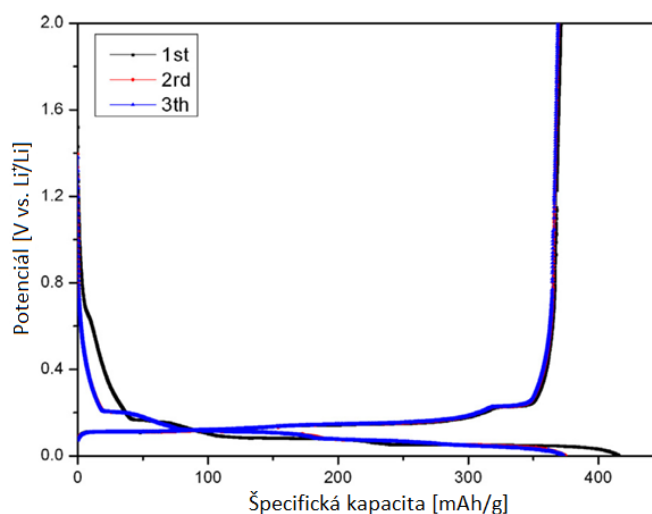
Možnosť tvorby interkalačných zlúčenín lítia s grafitom až do maximálneho obsahu lítia v  $\text{LiC}_6$  pomocou roztaveného lítia alebo stlačeného lítia prášok je známy v skutočnosti od roku 1975. [14]

Výsledkom je, že od roku 1994 boli takmer všetky komerčné lítium-iónové batérie (a stále sú) založené na grafito ako aktívnom materiáli pre zápornú elektródu. Odtedy sa výkon grafitových anód - najmä coulombická účinnosť prvého cyklu, a s ňou súvisjúca reverzibilná kapacita a stabilita cyklu - neustále zlepšovali. Jedným z kľúčových krokov v týchto rokoch bol vývoj anód na báze grafitu, ktorý nahradil pôvodne používané mäkké a tvrdé uhličky a umožnil tak výrazne zvýšiť hustotu energie pre celé články vďaka nízkemu potenciálu delithiácie 0,1 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  a vysokej (teoretickej) gravimetrickej kapacite 372 mAh/g. Používajú sa oba druhy grafitu ako prírodný tak i syntetický. [14]



**Obrázok č. 8 - a) Schematické znázornenie vrstvenej štruktúry a výslednej prítomnosti bazálnych a okrajových rovín; b) Vzorová mikrofotografia SEM označujúca základné a okrajové roviny grafitovej častice. [14]**

Na nasledujúcom grafickom znázornení v obrázku č.9 je možno badať typickú vybíjajúcu krivku pre grafit v závislosti kapacity na napätí článkov vo voltoch.

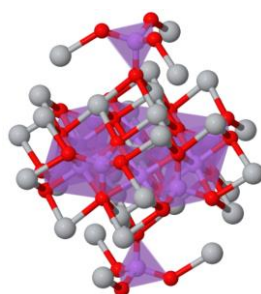


**Obrázok č. 9** – Typická vybíjajúca charakteristika grafitu [15]

### 2.3.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Lítium titan oxid (LTO)

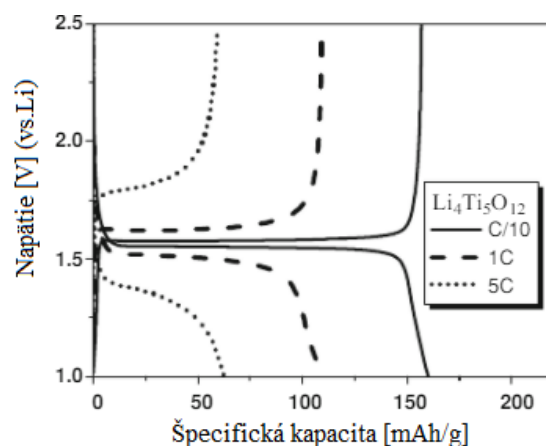
Oktaedrické miesta kam sa privádzajú lítiové ióny, sú dostatočne veľké na to, aby pojali ióny lítia bez expanzie, takže mriežková štruktúra prechádza minimálnymi štruktúrnymi zmenami po vložení a extrakcii lítia. Toto difúzne správanie poskytuje trojrozmerné difúzne dráhy v štruktúre spinelu. Preto má titaničitan lítny veľmi vysokú stabilitu kapacity kvôli dobre udržiavanej štruktúre. (99% udrž. kapacity aj po 100. cykle). Pri tomto materiáli napätie je  $\sim 1.55$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pričom jeho kapacita je 50–80 Wh/kg. [16] [17] [18]

Na obrázku č. 10 možno pozorovať štruktúru materiálu  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  v ktorom lítiové ióny obsadzujú štvorstenné miesta (animácia je zobrazená fialovou farbou, hore a dole) a pohybujú sa skokom cez stredné oktaedrické miesta, ktoré sa nachádzajú v strede. Obrázok č. 11 graficky prezentuje vybíjajúcu a nabíjajúcu charakteristiku LTO v závislosti kapacity na napätí proti Li.



**Obrázok č. 10** - Titaničný lítny oxid ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), štruktúra typu spinel. [19]



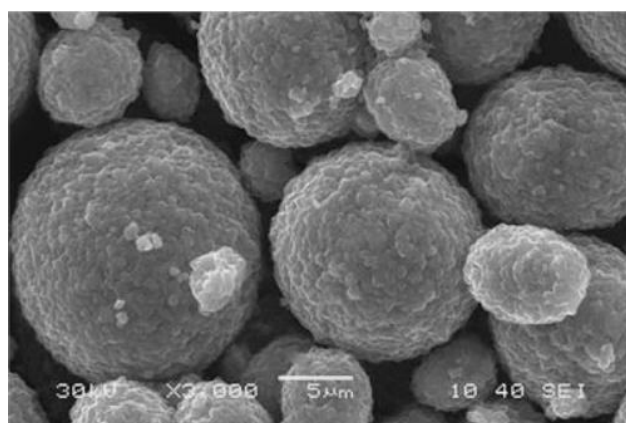


**Obrázok č. 11 – Nabíjacie a vybíjacie profily [20]**

## 2.4 Materiály pre katódu

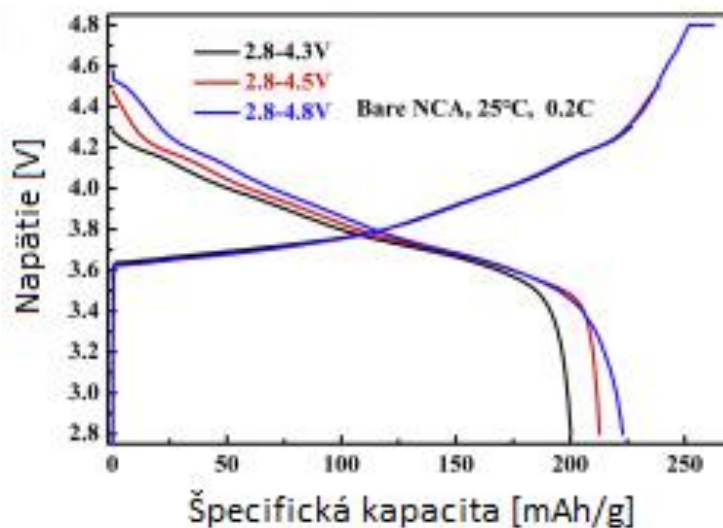
### 2.4.1 NCA ( $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ )

V dnešnej dobe nesmierne používaný materiál popredných automobiliek vyrábajúcich elektrické vozidlá. NCA má v porovnaní s konvenčnou oxidovou katódou na báze Co vysokú použiteľnú vybíjaciú kapacitu približne 200 mAh/g a dlhú kalendárnu životnosť. Uvádza sa však, že kapacita môže klesať pri zvýšenej teplote okolo 40 °C až 70 °C v dôsledku rastu rozhrania tuhých elektrolytov (tzv. pevná elektrolytová interfáza) a rastu mikrotrhliniek na hraniciach zŕn materiálu. Na nasledujúcom obrázku (obrázok č. 12) môžeme vidieť NCA v práškovej forme zväčšený tri tisíc krát. Nabíjacia a vybíjacia charakteristika NCA je zobrazená na obrázku č. 13, pričom sú tam graficky zobrazené i ďalšie krivky závisiace od počtu cyklov. Nominálna hodnota napätia tohto materiálu je 3,6 V pričom typické použitie sa pohybuje v rozmedzí od 3 V na článok až po 4,2 V na článok. [21]



**Obrázok č. 12 -  $\text{LiNiCoAlO}_2$  (Lithium-nikel-kobalt-hliník oxid) v práškovej forme slúžiaci na výrobu katódy v lítium iontových batériách [22]**

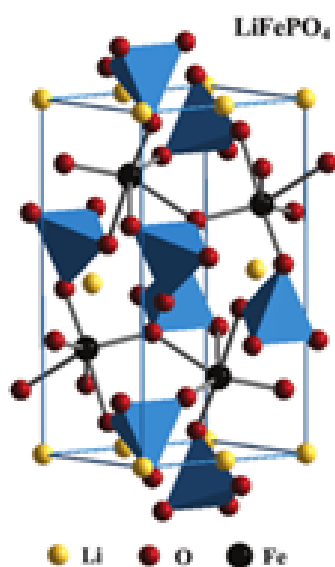




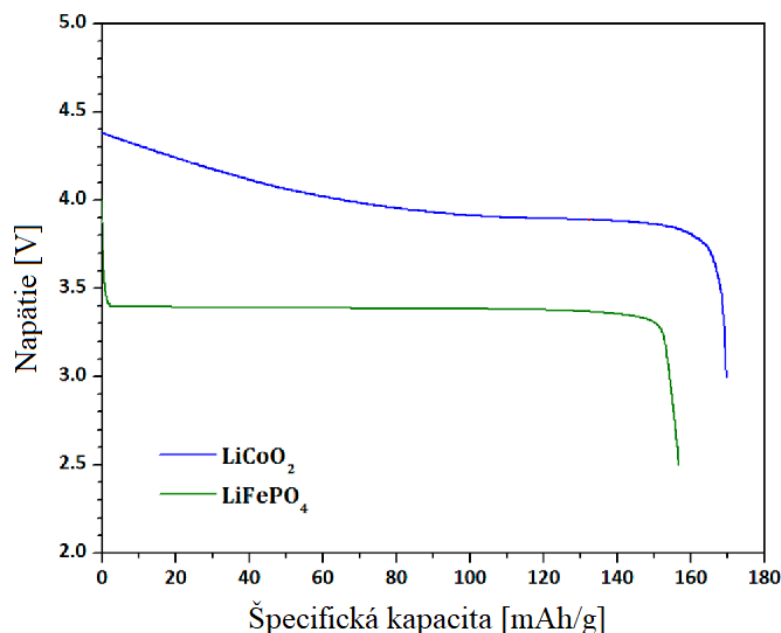
**Obrázok č. 13** - Vybíjacie a nabíjacie charakteristiky materiálu NCA [23]

#### 2.4.2 LFP (LiFePO<sub>4</sub>)

Tento materiál je reprezentatívnym materiálom pre štruktúru olivínu, ktorý je známy svojou tepelnou stabilitou. V LFP obsadzujú Li<sup>+</sup> a Fe<sup>2+</sup> oktaedrické miesta, zatiaľ čo P sa nachádza v tetraedrických miestach v hexagonálnej konfigurácii, ukončený kyslíkovom (Obrázok č.14). Hlavná slabina LiFePO<sub>4</sub> katódy je jej relatívne nízky potenciál, ktorý je voči Li 3,45 V. Nominálna hodnota napätia v prípade komerčného článku je potom 3,3 V a pracovné rozpätie od 2,5 do 3,65 V. Typickú vybíjaciú charakteristiku pre LFP môžeme vidieť na obrázku č. 15. [21] [20] [17]



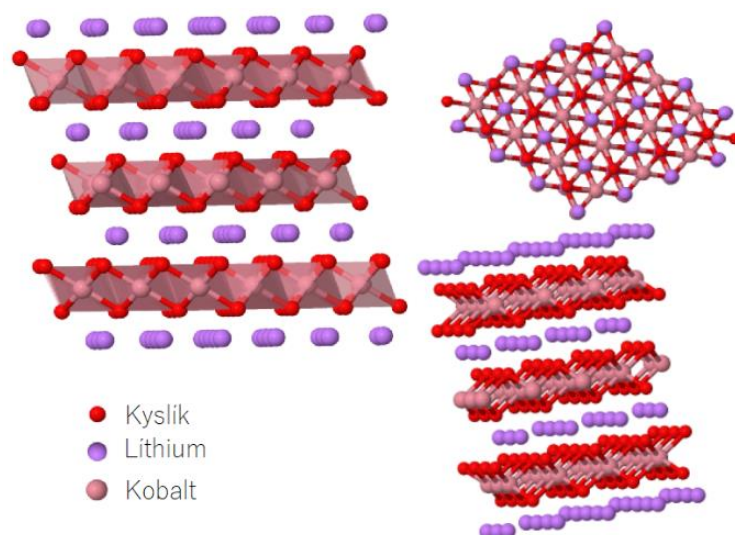
**Obrázok č. 14** – Kryštálová štruktúra LiFePO<sub>4</sub>(Lítium-železo-fosfát) [24]



**Obrázok č. 15** – Grafické znázornenie vybijacích charakteristík pre materiály katódy LiCoO<sub>2</sub> a LiFePO<sub>4</sub> [25]

### 2.4.3 LCO (LiCoO<sub>2</sub>)

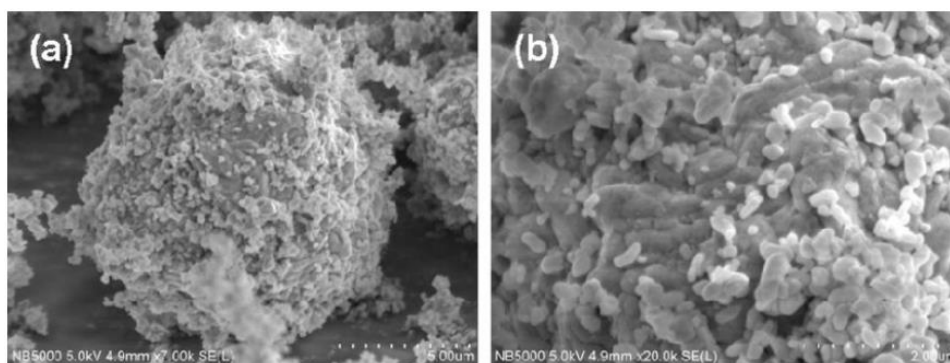
Je prvou a komerčne najúspešnejšou formou vrstvených katód oxidov prechodných kovov. Co a Li, ktoré sa nachádzajú v oktaedrických lokalitách, striedajúce sa vrstvy vytvárajú šesťuholníkovú symetriu (vid'. Obrázok č.16). LCO je veľmi atraktívny katódový materiál kvôli svojej relatívne vysokej teoretickej špecifickej kapacite 274 mAh/g, vysokej teoretickej objemovej kapacite 1363 mAh/cm<sup>3</sup>, nízkemu samovybíjaniu, vysokému vybijaciemu napätiu. Napätie oproti lítiu je u tohto materiálu 3,88 V. Nevýhodou LCO je relatívne krátka životnosť, nízka tepelná stabilita. Nízka tepelná stabilita sa týka exotermického uvoľňovania kyslíka pri zahrievaní katódy oxidu lítneho nad určitú teplotu, čo má za následok reakciu, pri ktorej môže článok vzplanúť. Katódy sú drahé z dôvodu vysokých nákladov na Co. Na predošlom obrázku (obrázok č. 15) vidieť grafické znázornenie typickej vybijacej charakteristiky pre LCO, pre porovnanie sa v rovnakom grafe nachádza aj LFP. [21] [17]



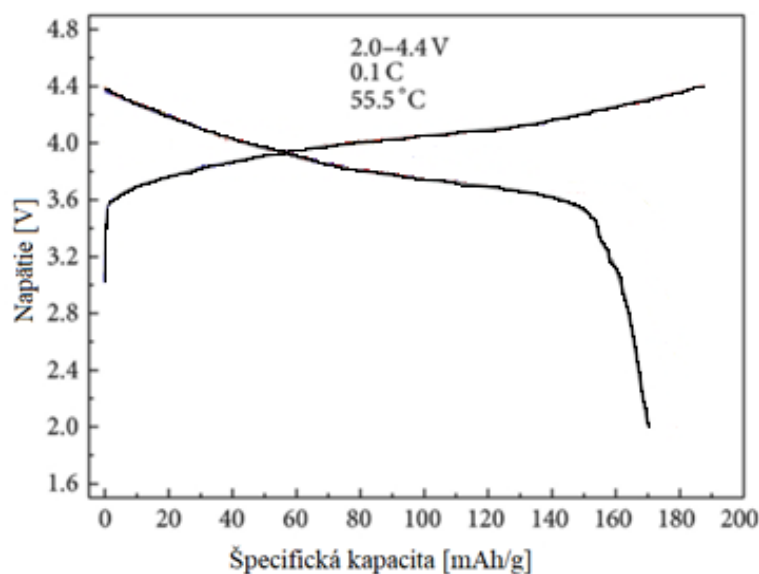
**Obrázok č. 16** – Líthno-kobaltičitý oxid  $\text{LCO}(\text{LiCoO}_2)$  [26]

#### 2.4.4 NMC ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ )

NMC má podobnú alebo vyššiu dosiahnuteľnú špecifickú kapacitu než LCO avšak podobné prevádzkové napätie. Vzhľadom na náklady je lacnejší pretože má nižší obsah Co.  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$  je bežná forma NMC a je široko používaná na trhu s batériami. Do budúcnosti sa počíta so znižovaním množstva Co pričom práve Ni prípadne Mn sa bude naopak zvyšovať. Niektoré z pokusov dosiahnuť vyššiu kapacitu z roku okolo 2015 sa vydali smerom tvorby makroporéznych NMC, preukázali reverzibilnú špecifickú kapacitu až 234 mAh/g a dobrú stabilitu cyklu aj pri teplotách okolo 50 °C. Do testovacej fázy povrchovej ochrannnej vrstvy pre NMC. Testovala sa taktiež kombinácie NMC spolu s LFP (viď. Obrázok č.17). Nominálna hodnota napätia pre materiál NMC je 3,7 V pričom bežné napäťové použitie sa pohybuje od 3 V až po 4,2 V na bunku. Na druhom obrázku a to konkrétne na obrázku č. 18, vidíme rozpätie napätí v akej pracuje resp. vybijajúcu a nabíjajúcu charakteristiku NMC. [21] [17]



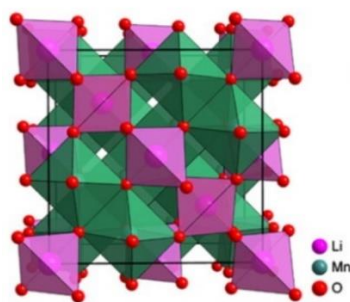
**Obrázok č. 17** – (a) Snímok z elektrónového mikroskopu materiálu  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \rightarrow \text{LiFePO}_4$  (NMC-LFP) v mierke 70:30 veľké čiastočky NMC sú obklopené LFP o veľkosti v rádoch nano (b) detailnejší záber. [27]



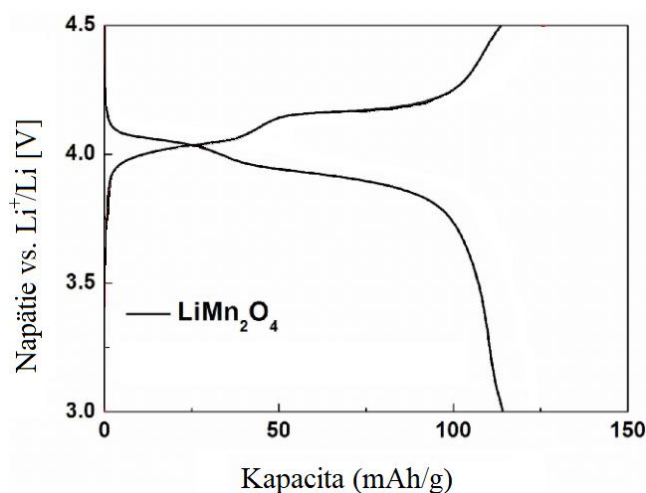
**Obrázok č. 18** – Nabíjacia a vybíjacia krivka  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  [28]

#### 2.4.5 LMO ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

Vytvára trojrozmernú štruktúru spinelu (vid'. obrázok č.19), ktorá zlepšuje tok iónov na elektróde, čo má za následok nižší vnútorný odpor. Ďalšou výhodou spinelu je vysoká tepelná stabilita a zvýšená bezpečnosť, ale životnosť cyklu a kalendárneho starnutia je obmedzená.  $\text{LiMnO}_2$  (LMO) môže byť perspektívny materiál, pretože Mn je oveľa lacnejší a menej toxický v porovnaní napríklad s Co alebo Ni. Zistila sa však zlá stabilita cyklu LMO (najmä pri zvýšených teplotách) čo naopak bráni rozsiahlej komercializácii napriek nízkej toxicite, ktorou sa táto zlúčenina vyznačuje. Nominálna hodnota napätia 4 V, pričom väčšinou pracuje na rozhraní od 3 V až po 4,2 V na článok. [21] [17] [17]



**Obrázok č. 19** – Kryštalická štruktúra spinelu(kubická sústava)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (Lítium-mangán-oxid) [29]



**Obrázok č. 20 – Nabíjacia a vybíjacia charakteristika  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [30]**

## 2.5 Nabíjanie

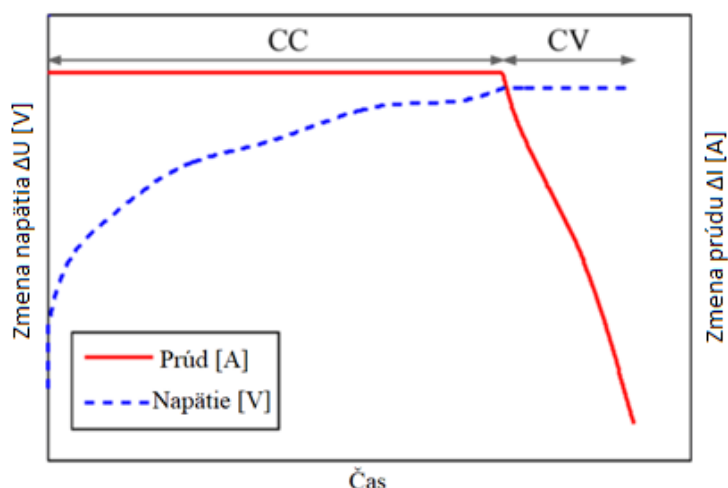
S vývojom bolo navrhnutých veľa stratégií nabíjania batérií, ako napríklad stratégie nabíjania batérie konštantným prúdom (CC), konštantným napätím (CV) a konštantným prúdom s konštantným napätím (CCCV). [31]

### 2.5.1 Metóda nabíjania CC

CC nabíjanie je jednoduchá metóda, ktorá využíva malý konštantný prúd na nabíjanie batérie počas celého procesu nabíjania. Nabíjanie CC sa zastaví, keď sa dosiahne vopred definovaná hodnota napätia. Táto metóda sa široko používa na nabíjanie NiCd alebo NiMH batérií, ako aj lítium-iónových batérií. Rýchlosť nabíjacieho prúdu je najdôležitejším faktorom a môže významne ovplyvniť správanie batérie. Z tohto dôvodu je hlavnou výzvou nabíjania CC nastavenie vhodnej hodnoty nabíjacieho prúdu, ktorá uspokojí čas nabíjania aj využitie kapacity. Vysoký nabíjací prúd poskytuje rýchle nabíjanie, ale tiež významne ovplyvňuje proces starnutia batérie. Neumožňuje však nabiť batériu do jej plnej kapacity. Nízky nabíjací prúd poskytuje vysoké využitie kapacity, ale vytvára aj veľmi pomalé nabíjanie, čo je pre aplikácie elektrické vozidlá nevhodné. [32]

### 2.5.2 Metóda nabíjania CC-CV

Táto metóda je hybridný prístup, ktorý kombinuje dva spôsoby nabíjania. Využíva nabíjanie CC v prvej fáze nabíjania a keď napätie dosiahne maximálnu bezpečnú prahovú hodnotu, proces nabíjania sa posunie na metódu nabíjania CV. Proces nabíjania je dokončený, keď dôjde k vypnutiu súčasného stavu alebo k dosiahnutiu plnej kapacity batérie. Čas nabíjania je definovaný hlavne hodnotou konštantného prúdu (režim CC), zatiaľ čo využitie kapacity je ovplyvnené predovšetkým hodnotou konštantného napätia (režim CV). Tieto jednotlivé fázy sú znázornené na obrázku č. 21. [32]



**Obrázok č. 21 - Graf prúdu a napätia batérie v režime nabíjania CC-CV [32]**

## 2.6 Vplyv teploty na nabíjanie a vybíjanie akumulátoru

Batérie pracujú v širokom rozmedzí teplôt, ale to nedáva povolenie ich za týchto podmienok tiež nabíjať. Proces nabíjania je citlivejší ako vybíjanie a je potrebné postupovať opatrne. Extrémne chladné teploty znižujú kinetiku prenosu náboja, preto musí byť batéria pred nabíjaním zahriata na prijateľnú teplotu . [33]

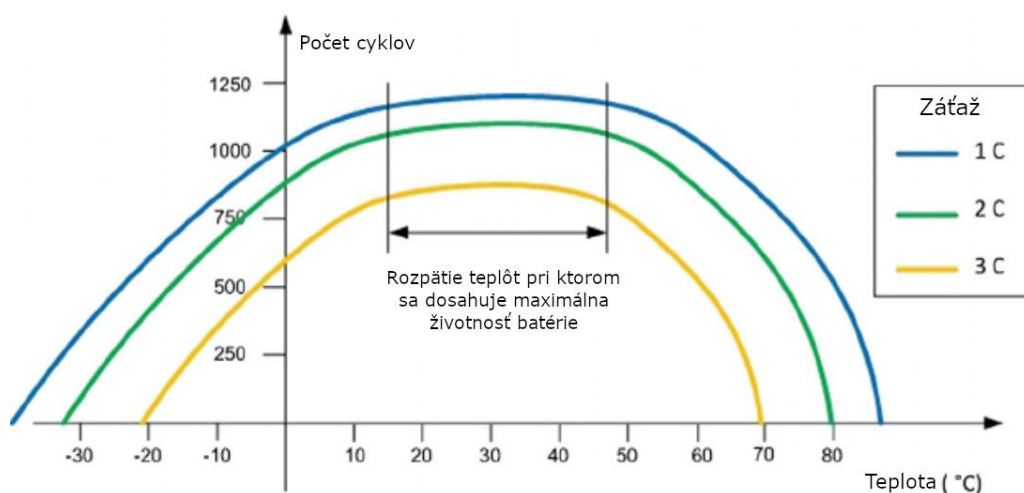
Obrázok č.22 sumarizuje prípustné teploty nabíjania a vybíjania bežných nabíjateľných batérií. Táto tabuľka vylučuje špeciálne batérie, ktoré sú určené na nabíjanie mimo týchto parametrov.

| Typ batérie        | Teplota nabíjania                        | Teplota vybíjania                        | Poznámky                                                                                                                                                                       |
|--------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Olovený akumulátor | -20 ° C až 50 ° C<br>(-4 ° F až 122 ° F) | -20 ° C až 50 ° C<br>(-4 ° F až 122 ° F) | Nabíjajte pri teplote 0,3 ° C alebo menej pod bodom mrazu.<br>Za tepla znížte prah V o 3 mV / ° C.                                                                             |
| NiCd, NiMH         | 0 ° C až 45 ° C<br>(32 ° F až 113 ° F)   | -20 ° C až 65 ° C<br>(-4 ° F až 149 ° F) | Nabíjajte pri teplote 0,1 ° C medzi -18 ° C a 0 ° C.<br>Nabíjajte pri 0,3 ° C medzi 0 ° C a 5 ° C.<br>Prijatie náboja pri 45 ° C je 70%. Akceptácia nabitia pri 60 ° C je 45%. |
| Li-ion             | 0 ° C až 45 ° C<br>(32 ° F až 113 ° F)   | -20 ° C až 60 ° C<br>(-4 ° F až 140 ° F) | Pod bodom mrazu nie je povolené žiadne nabíjanie<br>Dobrý výkon pri nabíjaní / vybíjaní pri vyššej teplote, ale kratšia životnosť.                                             |

**Obrázok č. 22 - Prípustné teplotné limity pre rôzne batérie [33]**

Rýchle nabíjanie väčšiny batérií je obmedzené na 5°C až 45°C, pre dosiahnutie najlepších výsledkov je vhodné zúžiť teplotné pásmo na rozmedzie 10°C až 30°C, pretože pri nabíjaní batérií na báze niklu pod 5°C klesá schopnosť rekombinácie kyslíka a vodíka. Ak sa nabíja príliš rýchlo, článok môže začať tzv. plynovať, následne sa v ňom vytvorí tlak, ktorý môže viesť až k poškodeniu článku. [33]

Z dôvodu vybíjania a nabíjania pri vysokých teplotách za pôsobenia vybíjacieho a nabíjacieho prúdu môže dôjsť k prekročeniu limitnej teploty. V niektorých aplikáciách sa pridáva i chladenie, kvôli zabráneniu nežiaducich prehriatí nad kritické teploty. Li-ion články sú vo všeobecnosti z pohľadu životnosti ovplyvňované jednak kladnou teplotou tak i zápornou teplotou, taktiež vysokým zaťažením. Najhoršou možnosťou je kombinácia oboch týchto faktorov. Na obrázku č. 23 to vidíme aj graficky znázornené.



**Obrázok č. 23 - Životnosť lítium-iónovej batérie vs. teplota a rýchlosť nabíjania** [34]

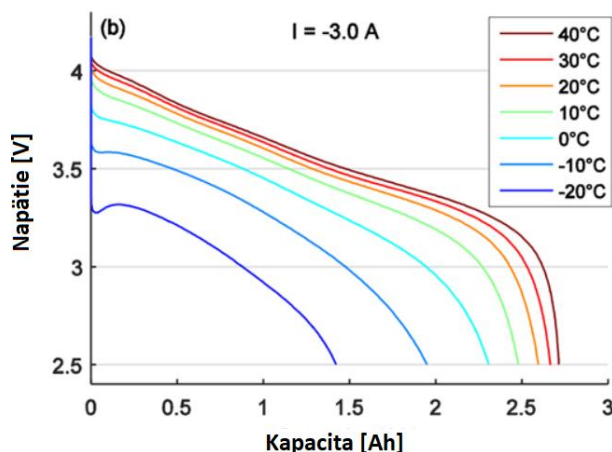
### 2.6.1 Nabíjanie pri nízkej teplote

Li-ion akumulátory je obecné možné rýchlo nabíjať od 5°C do 45°C. Pod 5°C by sa mal nabíjací prúd znížiť a pri teplotách pod bodom mrazu nie je povolené žiadne nabíjanie z dôvodu zníženej rýchlosti difúzie na anóde. Počas nabíjania spôsobuje vnútorný odpor článku mierny nárast teploty, ktorý kompenzuje časť chladu. Vnútorný odpor všetkých batérií stúpa za studena, čím sa citeľne predlžuje doba nabíjania. [33]

Mnoho používateľov batérií nevie, že lítium-iónové batérie bežnej spotreby nie je možné nabíjať pri teplote nižšej ako 0 °C. Aj keď sa zdá, že sa batéria nabíja normálne, počas nabíjania pod bodom mrazu môže na anóde dôjsť k pokovovaniu kovovým lítium. Toto je trvalé a nedá sa odstrániť cyklovaním. Batérie s lítiovým povlakom sú náchylnejšie na zlyhanie, ak sú vystavené vibráciám alebo iným stresovým podmienkam. Predovšetkým kvôli formácii Li dendritov. Behom nabíjania a vybíjania môže dochádzať k rastu práve už spomínaných dendritov, čo sú vlastne ihličky, ktoré sú



schopné prejsť cez separátor a skratujú článok, čím môže vzniknúť veľké množstvo tepla a tým môže začať článok vo výsledku horieť. K tomuto deju dochádza pri nabíjaní do maximálnych hodnôt napätí článku. Vďaka vysokému vnútornému odporu sa záporná elektróda dostáva do potenciálov, ktoré sú príliš nízke pričom miesto interkalácie lítia dôjde k jeho depozícií. [35]



**Obrázok č. 24** - Výbojové napätie 18650 lítium-iónového článku pri 3 A a rôznych teplotách. Typ článku: NRC18650PD, 2,8 Ah nominálny,  $\text{LiNiCoAlO}_2$  (NCA) [35]

### 2.6.2 Vybíjanie pri nízkej teplote

Výkon všetkých batérií pri nízkych teplotách drasticky klesá; zvýšený vnútorný odpor však spôsobí určitý otepľovací efekt stratou účinnosti spôsobenou poklesom napätia pri použití záťažového prúdu. Pri teplote  $-20^\circ\text{C}$  je väčšina batérií na úrovni zhruba 50-percentného výkonu. Aj keď NiCd môže klesnúť na  $-40^\circ\text{C}$ , je vybíjací prúd iba  $0,2^\circ\text{C}$  (5-hodinová rýchlosť). Špeciálny lítium-ión môže pracovať pri teplote  $-40^\circ\text{C}$ , ale iba pri zníženej rýchlosti vybíjania; nabíjanie pri tejto teplote neprichádza do úvahy. [35]

### 2.6.3 Nabíjanie pri vysokej teplote

Deštruktívne interakcie medzi grafitovou anódou a elektrolytom možno zhrnúť do troch charakteristických stupňov: prvým stupňom je tepelne indukovaný rozklad pevného elektrolytného medzivrstvia SEI, čo je bariéra na rozhraní anódy a elektrolytu. Toto teplo môže vzniknúť z dôvodu silného preťažovania alebo vonkajšieho zdroja tepla. Udáva sa, že k nástupu rozkladu SEI dochádza okolo  $90^\circ\text{C}$ , ale môže k nej dôjsť dokonca už pri  $57^\circ\text{C}$ , v závislosti od individuálneho systému. V druhom stupni pri teplote okolo  $120^\circ\text{C}$  až  $250^\circ\text{C}$  dochádza k rozkladu a regenerácii SEI vrstvy súčasne, čo vedie k nevrtnej strate kapacity. Ak sa teplota ešte zvýši a to nad  $250^\circ\text{C}$  nastáva tretí stupeň - rozpad interfázy v dôsledku štrukturálneho rozpadu grafitu a rozkladu elektrolytu. Táto séria reakcií označuje vznik tepelných strát článku vrátane rozsiahleho rozkladu elektrolytu, topenia separátora a degradácie katódového aktívneho materiálu, čo môže potenciálne spôsobiť



vážne problémy z hľadiska bezpečnosti ako je vzplanutie alebo dokonca výbuch článku. [36]

#### **2.6.4 Vybíjanie pri vysokej teplote**

Aj pri vybíjaní existuje horný teplotný limit a to 60°C. Pri tejto teplote sa teda nesmie nabíjať. Tieto limity sa dajú trochu posunúť vyššie, ale iba na úkor životnosti. V najhoršom prípade, ak je teplota článkov príliš vysoká, môže dôjsť pri poruche k odplynití batérie alebo dokonca k jej požiaru. Nová lítiová batéria ako je Lítno železnatý fosfát ( $\text{LiFePO}_4$ ) by mala mať zvýšenú maximálnu teplotu nabíjania aj vybíjania, ale vždy však bude existovať dosť nízka horná hranica. [37]

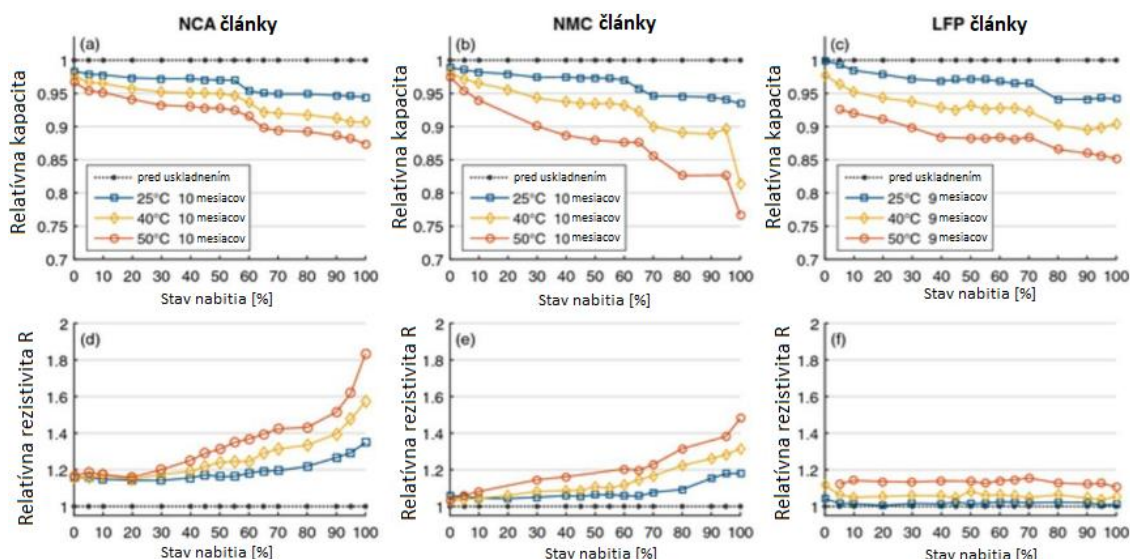
### **3. NEDEŠTRUKTÍVNE METÓDY ANALÝZY DEGRADÁCIE**

Hoci deštruktívne metódy poskytujú presné informácie o chemických vlastnostiach batérie, používajú sa však zriedka pretože sú nepraktické. Obzvlášť z dôvodu deštrukcie batérie a teda sa už nedá znovu použiť.

Populárne nedeštruktívne metódy používané na zistenie stavu zdravia batérie. Sú to napríklad série meraní impedancie galvanostatického cyklovania. Metóda počítania v ampérhodinách (Ah) je jednou z najpočetnejších bežne používaných metód na zisťovanie stavu nabitia a kapacita batérie. Nevýhody tohto postupu spočívajú v tom, že metóda je pomerne časovo náročná a zahŕňa úplné nabitie a vybitie batérie. Ďalšia bežne použitá metóda na stanovenie zdravia batérie je meranie impedancie na jednej frekvencii alebo v rozsahu viacerých frekvencií. Táto metóda vie poskytnúť len obmedzené informácie, pretože určité mechanizmy sú účinné iba v špecifickom frekvenčnom rozsahu, t.j. zvyčajne pri nízkych frekvenciách [38].

#### **3.1 Degradácia akumulátorov**

Pre tri typy skúmaných lítium-iónových článkov, vid'. obrázok č. 25 zobrazuje znižovanie kapacity po období skladovania 9 až 10 mesiacov. Podľa očakávania všetky vykazujú zvýšené kalendárne starnutie s vyššou teplotou skladovania. Nezachycuje však stabilné zvyšovanie degradácie so stavom nabitia. Namiesto toho zobrazujú intervaly stavu nabíjania viac než 20% - 30% kapacity pri ktorej sa v každom skúmanom článku obdobne znižuje kapacita. Výrazný posun v kapacitných krivkách je pozorovaný pri 60% stave nabitia pre NCA a NMC článkov a nad 70% stavu nabitia pre LFP články. Pre pozorované vzťahy medzi stavom nabitia a strácaním kapacity nie sú žiadne jednoduché lineárne, polynomicke alebo exponenciálne aproximácie bez výraznej odchýlky. Z toho vyplýva, že zo skúmaných teplôt je najvhodnejšia teplota práve 25°C, pri ktorej všetky druhy lítium-iontových článkov vykazovali najlepšie udržanie svojej kapacity a neprílišné zvýšenie rezistivity. [39]

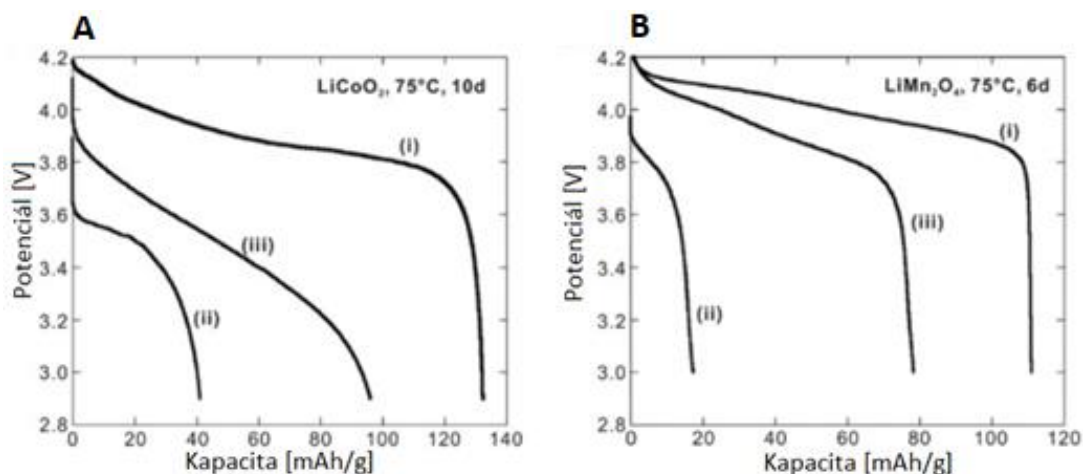


**Obrázok č. 25** - Degradácia batérie po cca. 9–10 mesiacoch skladovania na rôznych stavoch nabitia a rôznych teplotách: (a-c) kapacita slabne; (d-f) nárast vnútorného odporu [39]

### 3.1.1 Starnutie Li-ion batérií

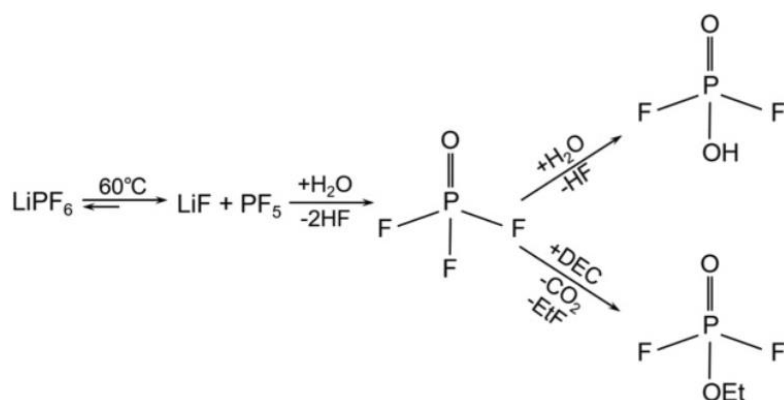
Starnutie je efekt, ktorý sa väčšmi prejaví pri aplikácii Li-ion batérie pri vysokých teplotách (viď. Obrázok č. 25). Starnutie ovplyvňuje nielen výkon lítium-iónovej batérie, ale aj znižuje jej životnosť. Starnutie lítium-iónovej batérie vo všeobecnosti zahŕňa starnutie počas cyklovania a kalendárne starnutie. Tieto dva typy starnutia sa však vždy vyskytujú v kombinácii kvôli zložitému zloženiu a pracovnému procesu lítium-iónovej batérie. Zvýšenie prevádzkovej teploty lítium-iónovej batérie nad optimálny rozsah urýchli proces starnutia a povedie k degradácii lítium-iónovej batérie. Väčšina výskumov v tejto oblasti sa zameriava na starnutie buď jednotlivých komponentov vo vnútri batérie, alebo v systéme batérií.

Na obrázku č. 26 vidieť krivky vybitia batérií s  $\text{LiCoO}_2(\text{A})$  a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{B})$  katódami, pred a po starnutí pri  $75^\circ\text{C}$  počas desiatich dňoch a šiestich dňoch. (i) po 5. cykle pred starnutím, (ii) po 1. cykle, (iii) po 5. cykle po starnutí. [36]



**Obrázok č. 26** - Zmena kapacity katódy  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Na  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  katódy prešli tepelným starnutím pri pôsobení  $75^\circ\text{C}$  počas desiatich dní(A) a šiestich dní(B) [36]

Na obrázku č. 26 môžeme vidieť proces rozkladu  $\text{LiPF}_6$  v zmesi etylénkarbonátu (EC) a dietylénkarbonátu (DEC) (1:2, vv) pri  $60^\circ\text{C}$ , čo viedlo k tvorbe kyseliny difluórfosforečnej ako hlavný produkt rozkladu. [36]



**Obrázok č. 27** – Chemická premena  $\text{LiPF}_6$  pri teplote  $60^\circ\text{C}$  [36]

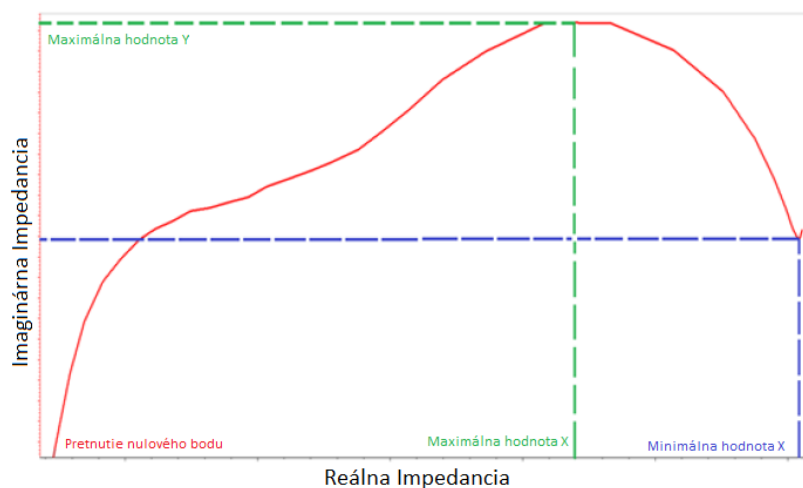
## 3.2 Nedeštruktívne analytické metódy

### 3.2.1 Elektrochemická impedančná spektroskopia

Pokiaľ prechádza elektrochemickým článkom prúd, dochádza na elektródach k polarizačným dejom. Vznik týchto dejov tkvie v rýchlosti niektorých z krokov v elektródovom procese. Je to napríklad prenos elektroaktívneho materiálu medzi povrchom elektródy a roztokom. Jednotlivé kroky elektródového procesu si môžeme predstaviť v podstate ako „odpory“ a „impedance“. Vďaka čomu je možné vytvoriť náhradnú schému elektrického obvodu. [38] [40]

Kombináciou odozvy jednotlivých prvkov z nami predstaveného obvodu buď to v impedančnej časti alebo naopak v odporovej časti, dostaneme graf, ktorý znázorňuje pomer a úroveň týchto jednotlivých zložiek.

Táto metóda bola overená v laboratórnom prostredí ako sľubná metóda na stanovenie celého radu účinkov starnutia v batériách. Metóda je rýchla a poskytuje okamžité výsledky. Avšak výsledky môžu byť do veľkej miery ovplyvnené zmenou modelu skúmanej batérie čo značne ovplyvní výpočet parametrov. Proces optimalizácie parametrov získaných z Nyquistovho grafu (viď obrázok č.28) vyžaduje intenzívne spracovanie a dobrý počiatočný odhad, čo nemusí byť vždy možné. Práve toto vo všeobecnosti obmedzuje použitie tejto techniky. [38]

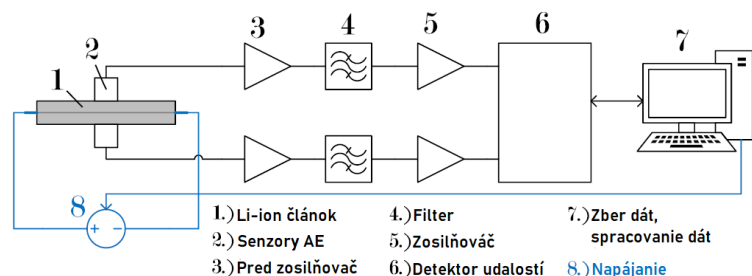


**Obrázok č. 28** – Nyquistov graf → zvýraznené podstatné parametre [38]

### 3.2.2 Metóda akustickej emisie

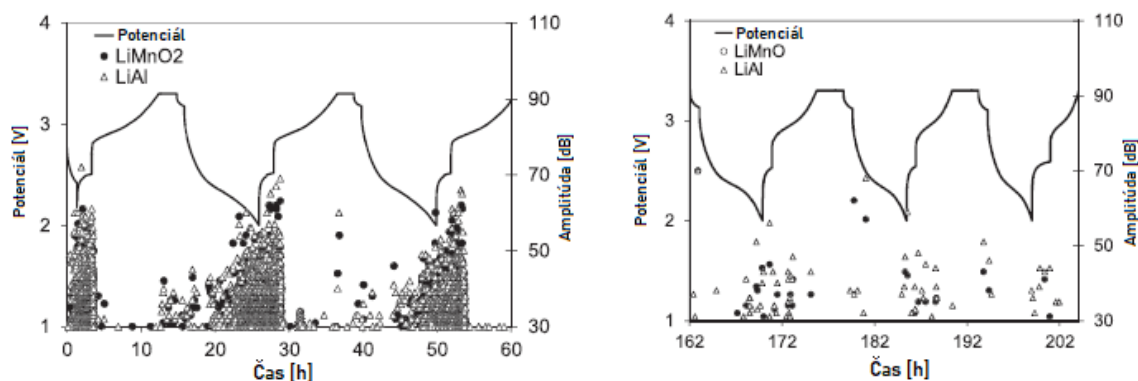
Akustická emisia (AE) funguje na základe detekcie zvukom, líši sa od iných metód, pretože testované zariadenie nepodlieha vonkajšiemu mechanickému budeniu. Emisia vln samotného materiálu, ktorá sa zvyčajne vytvára rýchlym uvoľnením mechanického napätia, sa skôr meria pomocou pripojeného (povrchového) mikrofónu. Ako potenciálny

zdroj udalostí AE v lítium-iónovej batérii je možné uviesť niekoľko vedľajších reakcií súvisiacich s rôznymi degradačnými mechanizmami článku batérie. Jedná sa o praskanie elektród, vytváranie rozhrania na pomedzí katódy a elektrolytu, tvorba a zahusťovanie rozhrania SEI vrstvy, pokovovanie Li, narušenie štruktúry elektródových materiálov a ich rozklad. [41]



**Obrázok č. 29** - Typické nastavenie pre AE testovanie lítium-iónového článku batérie. Akustický obvod je zobrazený čiernou farbou, elektrický obvod modrou farbou. [41]

Pretože uvoľňovanie stresu je zvyčajne spontánne, generuje impulz, ktorý obsahuje široké spektrum frekvencií. Najzaujímavejšie frekvenčné oblasti sa zvyčajne pohybujú od niekoľkých kHz do niekoľkých MHz, a preto sa musí zodpovedajúcim spôsobom zvoliť zariadenie. Obrázok č.29 zobrazuje typickú zostavu na meranie akustickej emisie na lítium-iónovom článku batérie zhora a zdola. Akustická cesta je nakreslená čiernou farbou, elektrický obvod modrou farbou. Lítium-iónový článok batérie má obvykle snímač (snímače) a prevodník akustickej emisie priamo pripevnené k jeho povrchu, v tomto prípade jeden na vrchu a jeden na spodku. Tieto snímače sú pripojené k predzosilňovačom, potom je signál filtrovaný, aby sa minimalizoval šum, a potom je filtrovaný signál opäť zosilnený. Spracovanie signálu zvyčajne vykonáva počítač akustických udalostí a jednotka na úpravu signálu. Nasmerovaný signál sa potom prenesie do počítača, ktorý vykoná záznam dát a môže nastaviť parametre, ako je prahová hodnota signálu pre jednotku stavu signálu. Na cyklovanie batérie podľa požadovaného protokolu sa používa riadený elektrický zdroj/zátťaž. V niektorých nastaveniach možno nájsť aj anténu na mechanické oddelenie testovaného článku od testovacieho prostredia. [41]



**Obrázok č. 30** - AE analýza LiAl/LMO články počas cyklovania pre nový článok (vľavo) a pre posledné cykly starý článok (vpravo) [41]

Na tomto článku už bolo vykonaných niekoľko cyklov, takže článok už vykazoval známky starnutia. Obrázok č. 30 zobrazuje namerané akustické prejavy pre prvé cykly (vľavo) a pre posledné cykly (vpravo) počas testovacieho obdobia. Ukazuje sa, že pri prvých cykloch existujú zhľuky akustických prejavov, najmä pri nižších potenciáloch. Pre záverečné cykly existujú iba príležitostné prejavy, temer rovnomerne rozložené počas celého cyklu. Ako kapacita článku degraduje, korelácia medzi každým akustickým prejavom a tým bolo stanovené zníženie kapacity článkov. [41]

Môžeme badať časť grafu, po ktorej nasleduje vysoká koncentrácia akustických prejavov v oblasti medzi 0,8 V a 0,5 V, kde je známe, že dochádza k tvorbe rozhrania tuhého elektrolytu a podľa rozkladu elektrolytov. Prejavy sú menšie ako v nasledujúcej oblasti a nasleduje niekoľko zhľukov týchto prejavov, ktoré zodpovedajú plôškam grafu časti súvisiacej s Li postupujúcich do grafitu v oblasti medzi 0,2 V a 0,01 V. Pretože snímač akustickej emisie na grafitovej strane zobrazuje oveľa viac prejavov než ten na strane Li, účinky sa pripisujú grafitovej elektróde. [41]

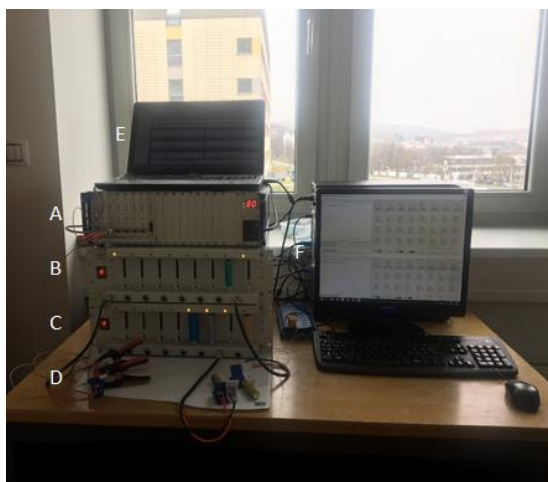
## 4. PRAKTICKÁ ČASŤ

V štvrtej a to praktickej časti boli prevedené základné merania na dvoch modeloch Li-ion batérií a to, Samsung INR18650-29E, ktorá je cylindrickej konštrukcie. Ako druhá bola použitá KOKAM SLPB9543140H5, ktorá je naopak pouch konštrukcie. Na oboch spomínaných batériách sa skúmali pomocou akustickej emisie odozvy vyvolané degradáciou resp. zmenou objemu. V prípade akumulátora Samsung INR18650-29E bolo prevedené taktiež snímkovanie pomocou mikroCT.

### 4.1 Použité prístroje, metódy a akumulátory

#### 4.1.1 Použité prístroje

Počas meraní boli použité prístroje z laboratórií FEKT – Ústav elektrotechnológií, konkrétne multikanálový potenciostat/galvanostat VMP 3 od firmy Bio-Logic Science Instruments®, na ktorom bolo realizované meranie elektrochemickej impedančnej spektroskopie a galvanostatické cyklovanie pri rôznom zaťažení. Na základe meraní v rôznych štádiách starnutia batérií bolo možné zistiť prípadný pokles kapacity. Použila sa taktiež mraznička Elcold, pre simuláciu podmienok pod bodom mrazu. Termo články boli pripojené do PicoTC08 z kadiaľ sa dáta prevádzali ďalej do PC a zobrazovali sa v programe PicoLog 6. Na snímanie akustickej emisie bola použitá viackanálová AE (Obrázok č. 31 (A)) od firmy Dakel a to konkrétne SEDO-AE\_V43, ktorá bola zapožičaná z Mendelovej Univerzity. Pre snímkovanie cylindrickej batérie sa použilo mikroCT od ThermoFisher HeliScan™ v spolupráci s vedeckou fakultou VUT - Ceitec. Ako cyklovač bol použitý Battery Tester EBC-A40L (Obrázok č. 31 (B a C)).



**Obrázok č. 31** – Použitá konfigurácia pri meraní akustickej emisie a cyklovaní batérie, kde A predstavuje AE, B a C predstavuje cyklovač, D je cyklovaný článok KOKAM SLPB9543140H5, E a F predstavujú výpočtovú techniku potrebnú na záznam a spracovanie získaných dát.



#### **4.1.2 Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)**

EIS je experimentálna metóda, ktorou môžeme určovať elektrické vlastnosti elektrochemického systému. Princíp samotnej metódy spočíva v aplikovaní sínusového harmonického signálu na nami skúmaný systém. Následne sa zaznamenávajú odozvy systému, ktoré sme týmto signálom vybudili. [42]

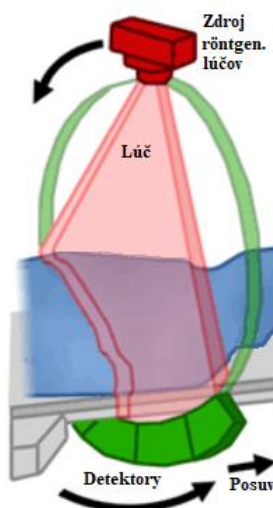
#### **4.1.3 Galvanostatické cyklovanie**

Nedeštruktívna metóda ktorá sa využíva k analýze materiálov najmä materiálov katódy článku. Táto analýza prebieha v reálnych podmienkach. Počas merania prechádza článkom konštantný prúd, tento prúd je udaný násobkom či podielom stanovenej kapacity meranej elektródy. Tento prúd označujeme písmenom C. Písmeno C je definované ako náboj dodaný za jednu hodinu, ktorý odpovedá kapacite katódového materiálu. Počas merania sa sleduje napätie ako funkciu času medzi svojim maximom a minimom. Táto metóda nám prezradí vlastnosti meraného článku. Je možné zistiť kapacitu článku, jeho stabilitu či cyklovateľnosť. Táto metóda je schopná zachytiť zmeny v meranom materiáli pri zmene teploty, preto je možné využiť túto metódu pri skúmaní článku v iných tepelných podmienkach než je izbová teplota. Nevýhodou tejto metódy je jej časová náročnosť. [40]

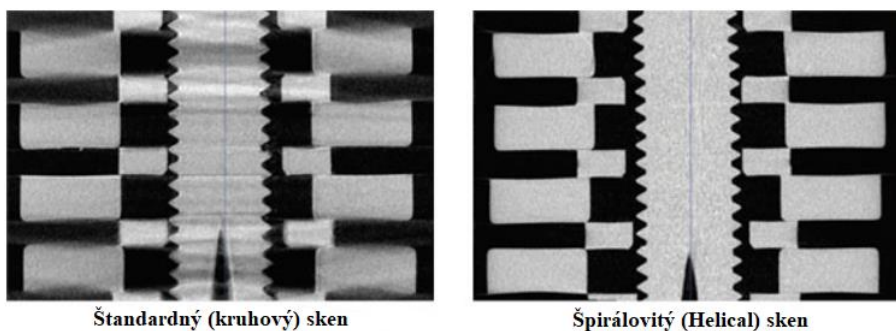
#### **4.1.4 Počítačová tomografia (CT)**

HeliScan™ funguje ako väčšina dnešných CT na báze špirálovitého skenovania, tiež nazývaného cudzím slovom „helical” (viď obrázok č. 32) od čoho je odvodený aj samotný názov. Zariadenie je vďaka tomu schopné skenovať hneď niekoľko vrstiev súčasne, čím sa skráti doba snímkovania. Výhodou tohto posuvu je markantné zvýšenie kvality snímok oproti bežným CT, ktoré sa používali pred nástupom špirálovitého pohybu zariadenia. Zmena v kvalite je názorne interpretovaná na obrázku č. 33. [43]

Samotné CT je vo svojej podstate röntgen prepojený s počítačom. Lúče vyžiarené röntgenom prejdú cez materiál (musia mať dostatočnú energiu na jednotlivé aplikácie) po prechode dopadnú na detektory. Podľa toho aký odtieň tmavej resp. čiernej farby vidíme, môžeme rozoznať jednotlivé štruktúry. Je možné, že obzvlášť v snímkovaní materiálov nám tam môže naopak niečo „zasvietiť“ jasnou bielou čím je možné detegovať i rôzne materiálové nečistoty alebo naopak kazy tmavými odtieňmi, čo umožňuje sledovanie degradácie priamo v štruktúrach. [44] [45]



**Obrázok č. 32 – Znázornenie funkcie počítačovej tomografie [43]**



**Obrázok č. 33 – Porovnanie kvality snímok so „starými“ CT prístrojmi a s novými využívajúcimi špirálovité snímkovanie. [45]**

#### 4.1.5 Akustická emisia (AE)

Akustická emisia je charakterizovaná vznikom okamžitých mechanických vln v ultrazvukovom pásme. Vznik AE súvisí so šírením akustických vln. Tie sú vyvolané náhlým uvoľnením energie elastickej napätosti v materiáli. Pri diskretnom skokovom zväčšení rozmeru trhliny je emitovaná napät'ová vlna a signál AE je tak merateľný pomocou snímačov. Snímanie prebieha za pomoci piezoelektrických snímačov, ktorých princíp je založený na piezoelektrickom jave teda výsledkom je piezoelektrické napätie. Podrobnejšiemu popisu metódy sa venovala predchádzajúca kapitola. [46]

## 4.2 Galvanostatické cyklovanie

Ďalšia použitá nedeštruktívna metóda je galvanostatické cyklovanie. Táto metóda bola použitá ako hlavná k vyhodnocovaní starnutí článkov v tejto práci. Pri tejto metóde sa sleduje najmä kapacita, ktorá sa zaznamenala na počiatku meraní pred zdegradovaním článku a následne po cyklovaní. Touto metódou je teda možné sledovať rozdiel v kapacitách a tým sledovať starnutie testovaného článku.

Pri modeli Samsung INR18650-29E, bola zaznamenaná teplota je teda možné sledovať tepelné zmeny na povrchu článku pri jeho prevádzkovaní v izbovej teplote alebo pri mínusovej teplote v mrazničke. Touto metódou bola sledovaná i batéria Kokam SLPB9543140H5 avšak výlučne pri izbových teplotách bez záznamu teplôt. Batéria od výrobcu Kokam bola už pred tým používaná v aplikácií motoristického športu na rozdiel od Samsungu, ktoré boli úplne nové.

*Postup merania Samsung:* Oba akumulátory boli pripojené na galvanostat VMP3 firmy Bio-Logic Science Instruments® z ktorého sa dáta posielali do pripojeného PC. Dáta sa spracovávali a ukladali za pomoci programu EC-Lab. Cez tento program sa taktiež nastavovali metódy merania, jednotlivé záťaže a ďalšie parametre merania. V úvode oboch článkov prebehlo meranie za izbovej teploty, kde použité záťaže boli nastavené na 0,1 C; 0,2 C; 0,5 C a napokon 1 C. Hodnoty záťaže sú v plnom rozsahu odporúčané výrobcom. Samsung č. 2 prešiel cyklovaním v nepriaznivých podmienkach umiestnený v mrazničke. Počas tohto cyklovania sa snímal priebeh nabíjania i vybíjania, zároveň sa snímala teplota okolia resp. teplota v mrazničke a taktiež teplota na povrchu samotného článku. Cyklovanie prebiehalo prúdom 1 C v počte sto cyklov. Článok bol cyklovaný na rozpätí potenciálov od 3 V až 4,05. Následne po sto cykloch sa zopakovali merania EIS a galvanostatické cyklovanie, opäť za izbovej teploty. Samsung č. 1 prešiel cyklovaním a zostarnutím v bežných teplotných podmienkach taktiež pri použití 1 C. Cyklovanie bolo na rozsahu od 3 V na úroveň 4,05 V a počet cyklov bol dvesto. Následne ako pri druhom článku prebehlo meranie EIS a galvanostatické cyklovanie na jednotlivých záťažach 0,1 C; 0,2 C; 0,5 C a napokon 1 C.

*Postup merania Kokam:* Akumulátor od firmy Kokam ako už bolo spomínane nebol na počiatku testovania úplne nový. Napriek tejto počiatkovej nevýhode si držal svoje úrovne potenciálov a nedegradoval takou rýchlosťou. Ako pri akumulátoroch Samsung aj pri tomto článku prebehlo k prvotnému testu EIS a galvanostatické cyklovanie pri záťažach 0,1 C; 0,2 C; 0,5 C a 1 C. Článok bol cyklovaný tými cyklami pri izbovej teplote prúdom 1C, kde rozpätie potenciálov bolo od 2,5 V do 4,2 V. Po ukončení cyklovania prebehli merania EIS a galvanostatické cyklovanie s použitými záťažami 0,1 C; 0,2 C; 0,5 C, 1 C.

#### 4.2.1 Referenčné hodnoty batérií pri izbovej teplote

Nominálna kapacita Samsung INR18650-29E udávaná výrobcom je na úrovni 2850 mAh, udáva taktiež teploty pre nabíjanie a to v rozsahu 0°C až 45°C, čím vzniká predpoklad prudšieho poškodzovania batérie pri nabíjaní v nižších teplotách a tepelné namáhanie pri nabíjaní a vybíjaní počas vysokých prevádzkových teplôt. Pre vybíjanie udáva výrobca omnoho prívetivejšie rozpätie a to -20°C až 60°C. Tieto údaje sú zhrnuté v tabuľkách č. 1 pre Samsung a č. 2 pre Kokam.

*Tabuľka č. 1 – Referenčné hodnoty udané výrobcom pre Samsung INR18650-29E*

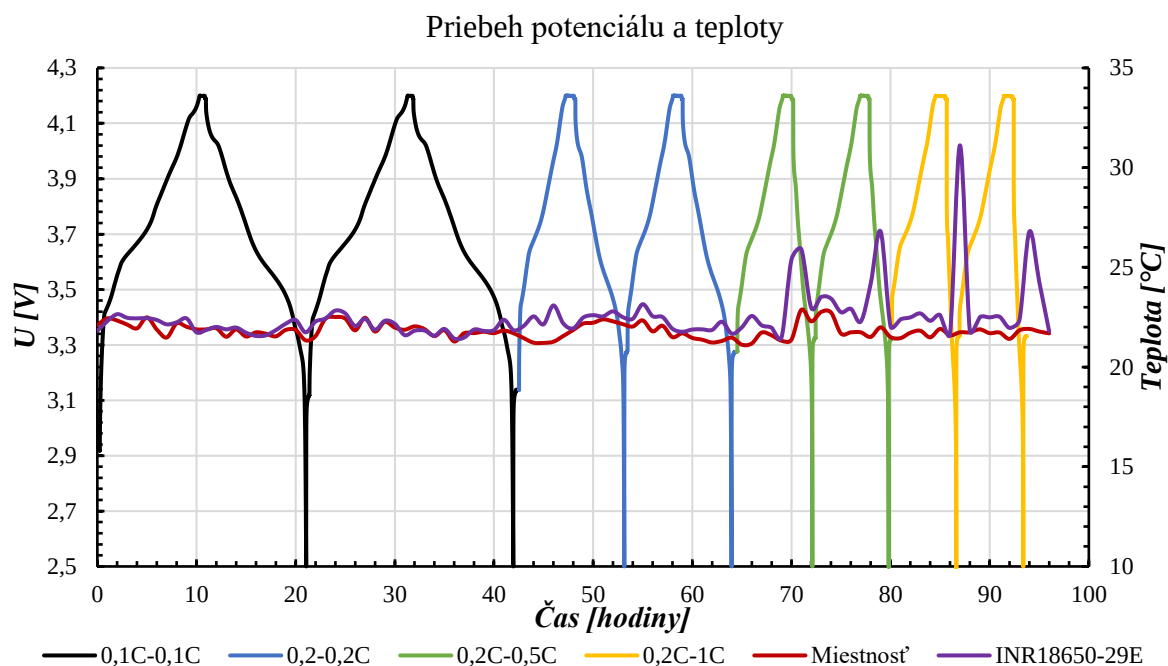
| <b>Samsung INR18650-29E</b>         |                                                   |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Nominálna kapacita                  | 2850 mAh                                          |
| Rozsah pracovných napätí            | od 2,5 V do 4,2 V                                 |
| Štandardné hodnoty nabíjania        | 1375 mA pri 4,20 V $\pm$ 0,05V                    |
| Maximálny kontinuálny vybíjací prúd | 2750 mA                                           |
| Rozsah teplôt                       | Nabíjanie: 0 – 45 °C<br>Vybíjanie: -20 °C – 60 °C |

*Tabuľka č. 2 – Referenčné hodnoty udané výrobcom pre KOKAM SLPB9543140H5*

| <b>KOKAM SLPB9543140H5</b>          |                                                   |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Nominálna kapacita                  | 4 Ah                                              |
| Rozsah pracovných napätí            | od 2,7 V do 4,2 V                                 |
| Štandardné hodnoty nabíjania        | 8 A                                               |
| Maximálny kontinuálny vybíjací prúd | 120 A, 2,7V cut off                               |
| Rozsah teplôt                       | Nabíjanie: 0 – 40 °C<br>Vybíjanie: -20 °C – 60 °C |

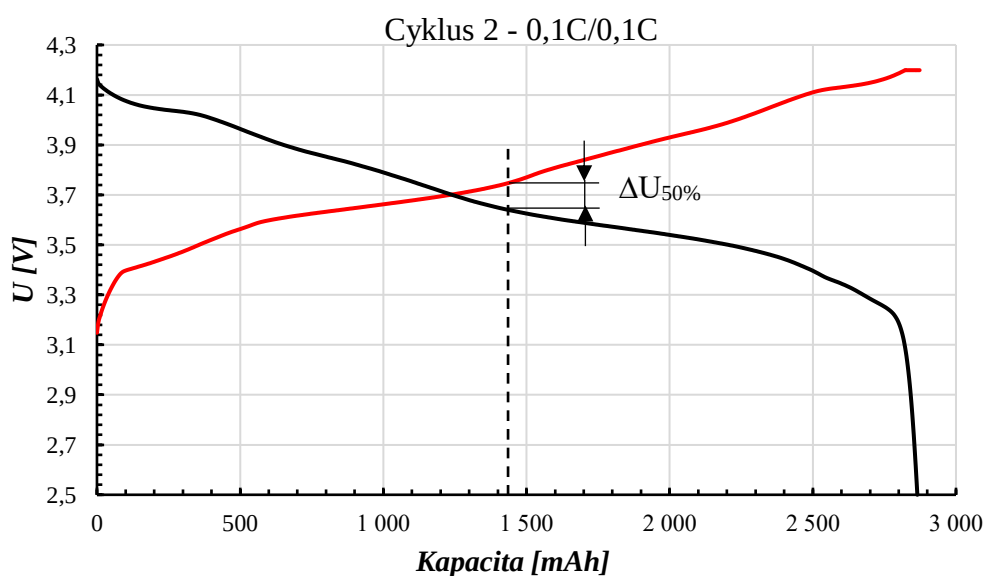
#### 4.2.2 Charakterizácia Samsung č. 1

Priebeh potenciálu a teploty (Graf č. 1) nám ponúka bližší pohľad na zmenu teploty pri cyklovaní článku na rôznych záťažach. Teplota článku bola zaznamenávaná z povrchu článku počas cyklovania rôznymi záťažami za izbovej teploty. Je badať rozdiel teplôt zaznamenaných na článku voči teplote okolia a to najmä pri použití vyšších záťaží. Pri menších záťažach prúdom 0,1 C a 0,2 C sa teplota článku temer nemení. Pri vyššej záťaži teda 0,5 C dochádza k náraste teploty, ktorý nie je až tak výrazný a maximálna teplota na konci vybíjania jemne prekračuje hodnotu 25 °C. Pri najvyššej použitej záťaži 1 C dochádza k ohriatiu až na 31,1 °C. Pri zaznamenaní tejto teploty na článku, teplota okolia bola na hodnote 21,8 °C čo predstavuje tepelnú zmenu  $\Delta t = 9,2$  °C.

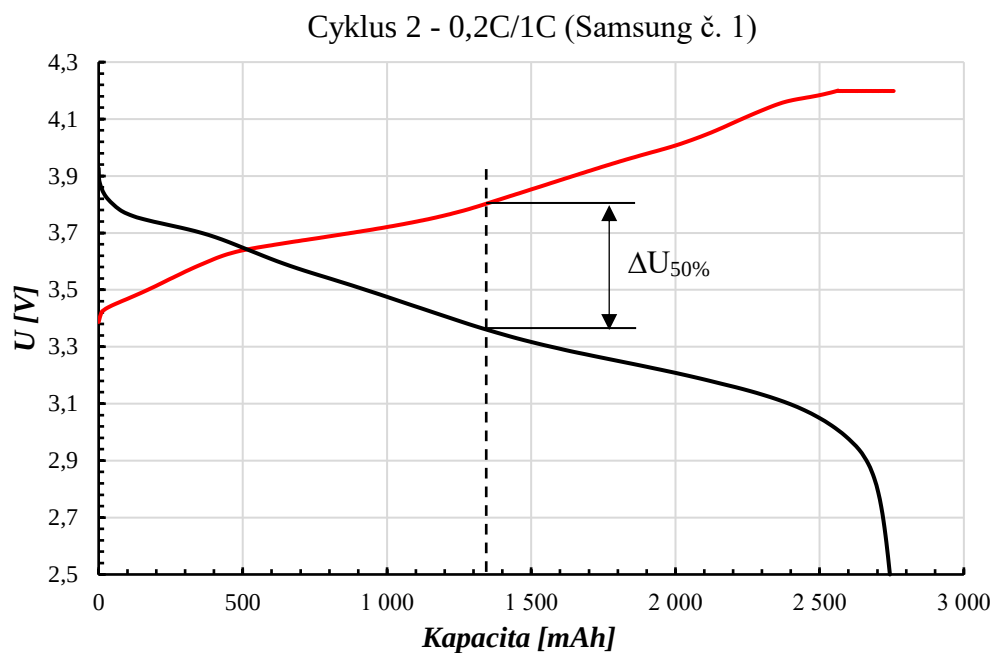


**Graf č. 1** – Priebeh potenciálu Samsung INR18650-29E ( Samsung č. 1) so zobrazením teploty miestnosti a samotného článku

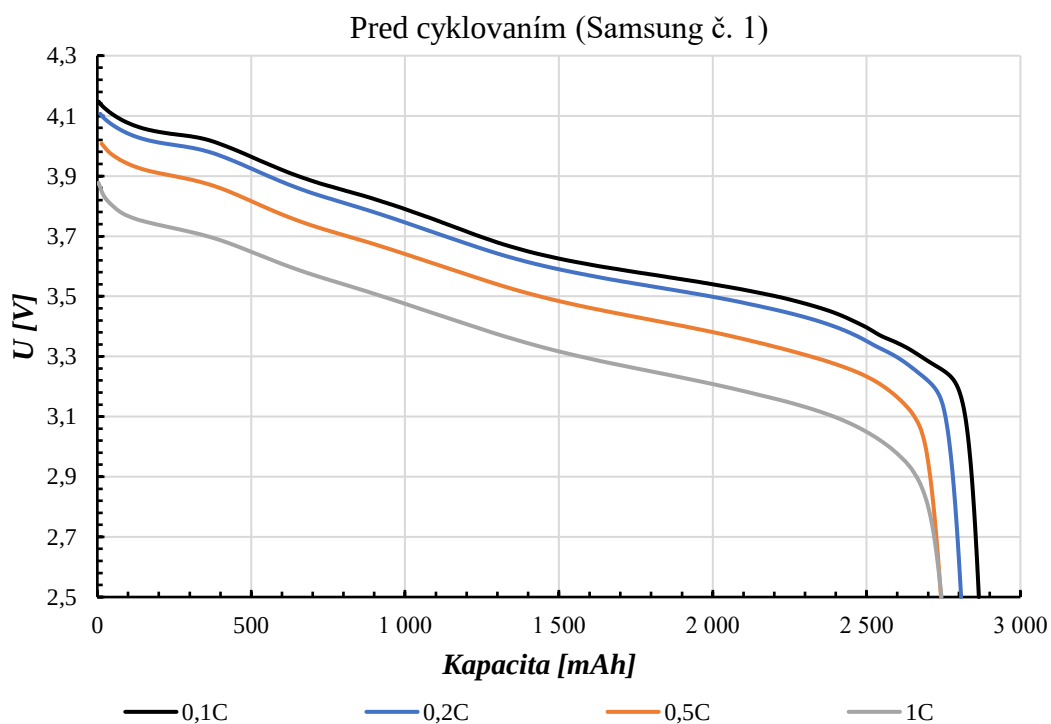
Pred cyklovaním je  $\Delta U_{50\%}$  v grafe č. 2, kde hodnota záťaže je 0,1 C je rovne 108,1 mV. Hodnota vybíjacej kapacity dosiahla hodnoty 2836 mAh. Ďalší graf č. 3 ukazuje nabíjaci a vybíjaci krivku pre hodnotu záťaže 1 C v tomto prípade dosiahla vybíjacia kapacita 2740 mAh. Pri tejto záťaži bol rozdiel v napätiach pri 50 % z kapacity rovný 454,0 mV.



**Graf č. 2** – Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C, 22 °C



**Graf č. 3** - Nabijacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C, 22 °C

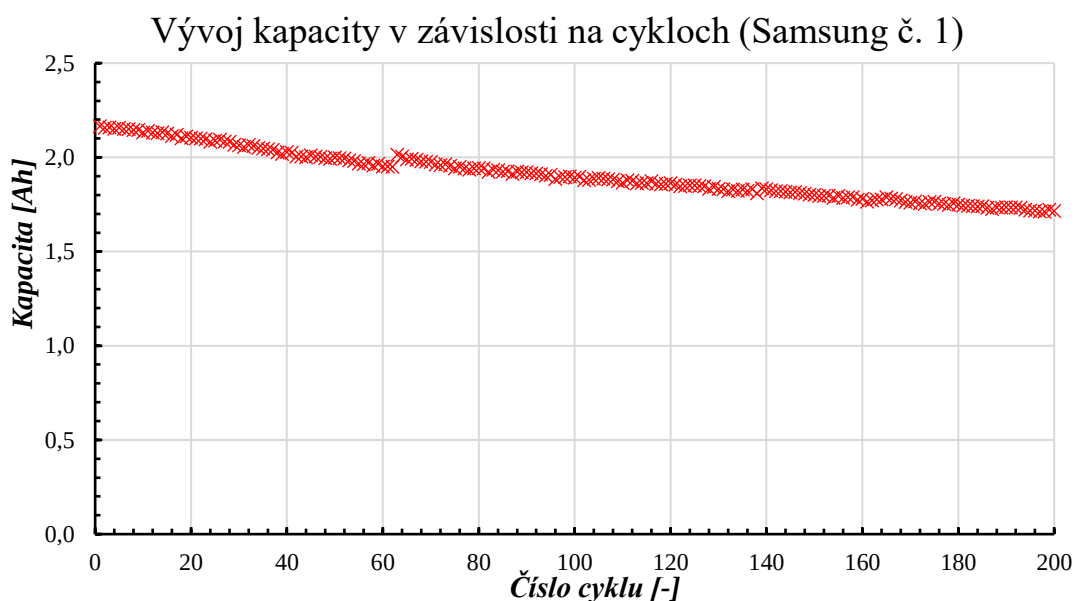


**Graf č. 4** – Závislosť kapacity na napätí akumulátoru Samsung č. 1 pred zdegradovaním

Na grafe č. 4 možno vidieť vybíjacie krivky pre jednotlivé záťaže pričom je zjavný pokles kapacity akumulátoru. Tento jav je zapríčinený zmenou resp. zvyšovaním

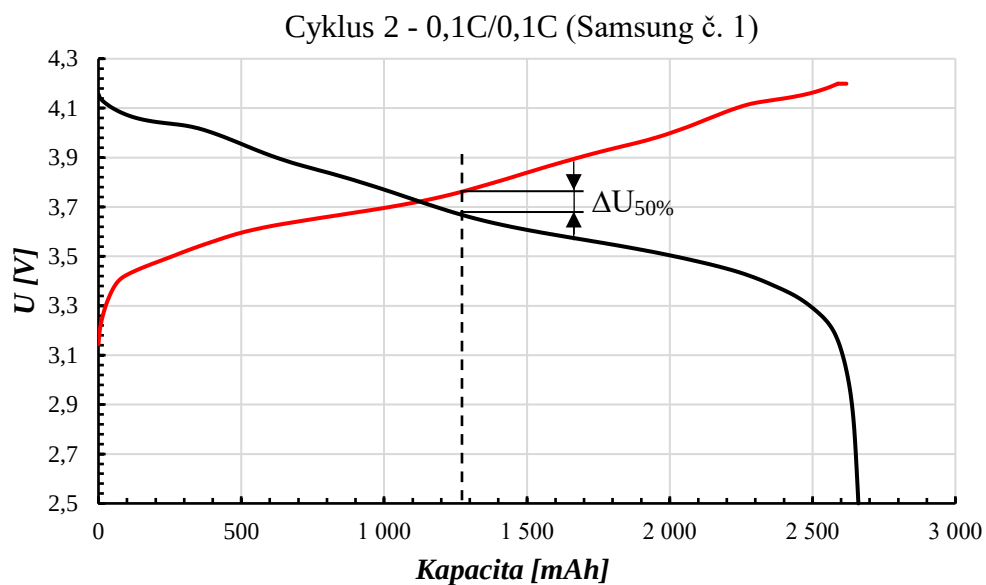
vnútorného odporu čo má logicky za príčinu väčší úbytok napätia. Pri vyšších záťažach a to 0,5 C a 1 C sa dostane kapacita na rovnakú úroveň kedy je predpoklad obdobného vnútorného odporu akumulátora.

Nasledujúci graf č. 5 ukazuje zjavný pokles kapacity hneď na prvý pohľad. Na rozdiel od ďalších skúmaných článkov prešiel dlhším cyklovaním a to dvesto cyklov. Na počiatku mal článok kapacitu 2165 mAh, neskôr po cyklovaní klesla táto hodnota až o 451 mAh na hodnotu 1714 mAh. Tento pokles predstavuje 20,83% stratu kapacity. Rýchlosť strácania kapacity je teda 0,1% na cyklus.



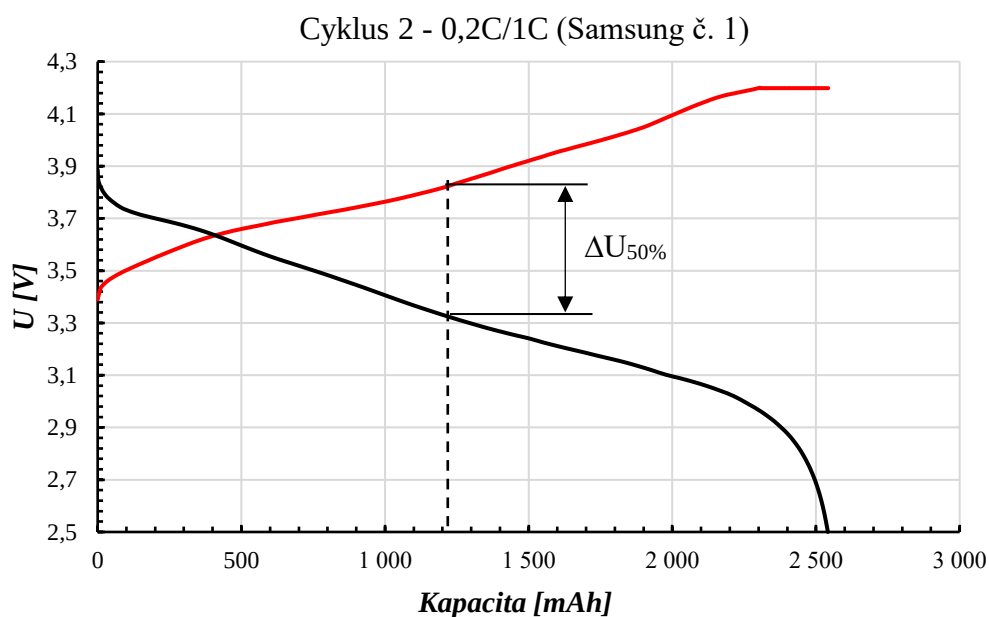
**Graf č. 5 – Graf poklesu kapacity článku Samsung INR18650-29E**

Po cyklovaní je na grafe č. 6 znázornený rozdiel napätí na 50% nabíjacej kapacity. Rozdiel činí 129,6 mV. Ďalší graf č. 7 zobrazuje taktiež tento rozdiel a jeho hodnota je 512,95 mV. Nárast rozdielu z pred cyklovania v prípade 1 C je 59,0 mV a v prípade zaťaženia prúdom 0,1 C je tento rozdiel 21,5 mV. Takýto nárast svedčí o znížení zaťažiteľnosti článku.



**Graf č. 6** - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C ( po 200 cykloch), 22 °C

Pri cyklovaní záťažou 0,1C bol akumulátor schopný dosiahnuť kapacity 2850 mAh čo sa po dvesto cykloch zmenšilo na hodnotu 2660 mAh. Rozdiel kapacít je teda 190 mAh.

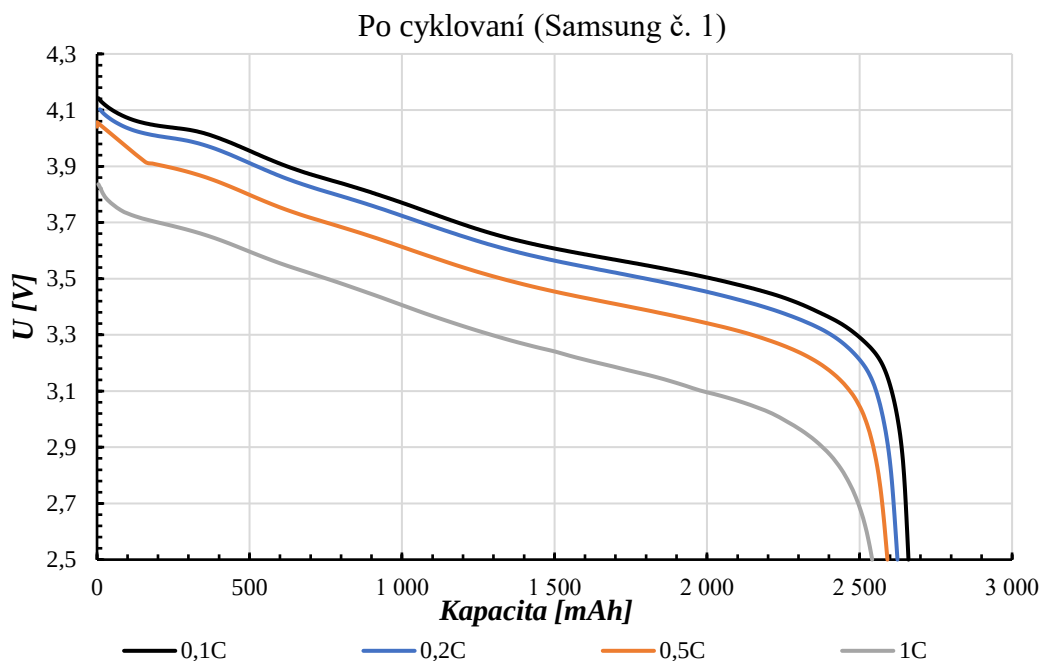


**Graf č. 7** - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C ( po 200 cykloch), 22 °C

Porovnanie kapacity pri záťaži batérie Samsung, ktorá bola cyklovaná prúdom 1 C pri izbovej teplote sa javí veľmi obdobne. Na počiatku akumulátor dosiahol hodnotu 2740

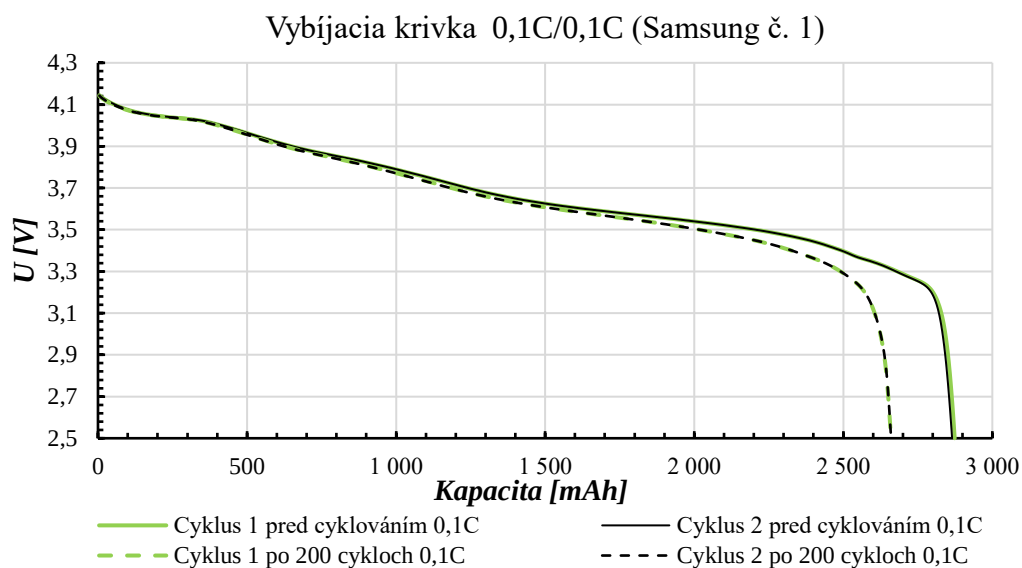


mAh pri záťaži 1C a po cyklovaní 2540 mAh pri rovnakej záťaži, čo predstavuje opäť rozdiel 200 Ah.

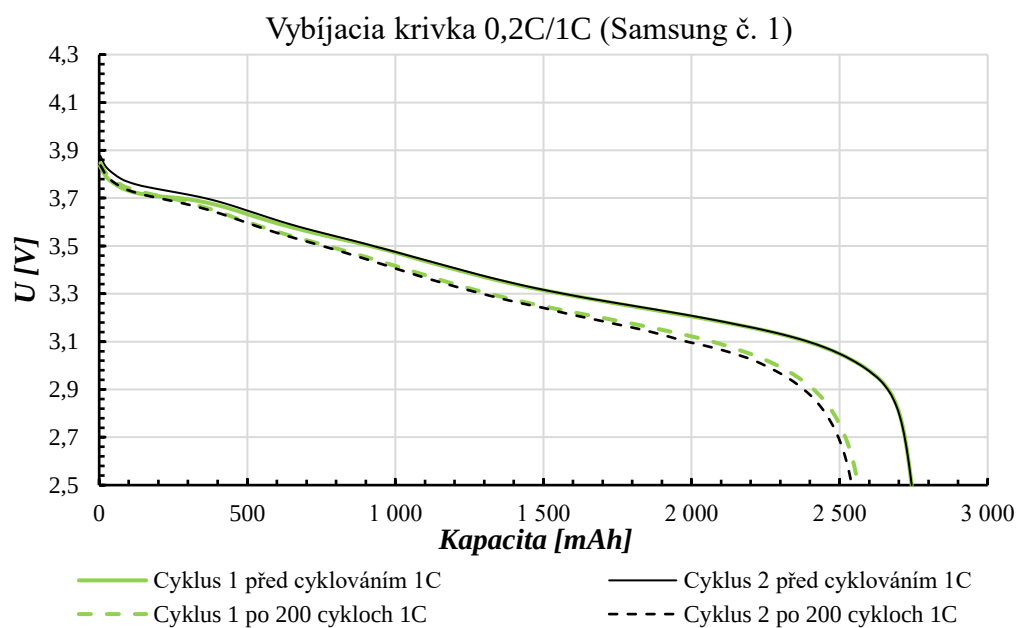


**Graf č. 8** - Závislosť kapacity na napätí akumulátoru Samsung č. 1 po zdegradovaní v izbovej teplote

Už na prvý pohľad je badateľná zmena celkového poklesu dosiahnutej kapacity. Pri záťaži 0,1 C, kde sa pred zdegradovaním dosiahlo kapacity až 2850 mAh, po zdegradovaní sa dosiahlo maximálne 2650 mAh čo znamená pokles o 200 mAh po dvesto cykloch. Je taktiež vidieť pokles vybíjacieho plató. Pri najvyššej záťaži pôvodne článok dosiahol 2730 mAh a po zdegradovaní s rozdielom 230 mAh dosiahol len 2520 mAh. Spomínaný pokles vybíjacieho plató je v prípade záťaže 1 C markantnejší. Pre lepšiu predstavu sa tieto vybíjacie krivky zobrazili v jednom grafe. Pre 0,1C na počiatku a po dvesto cykloch je graf č. 8 a pre 1C na počiatku a po dvesto cykloch je graf č. 9.



**Graf č. 9** - Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 1 pri záťaži 0,1 C pred cyklováním článku a po dvesto cykloch

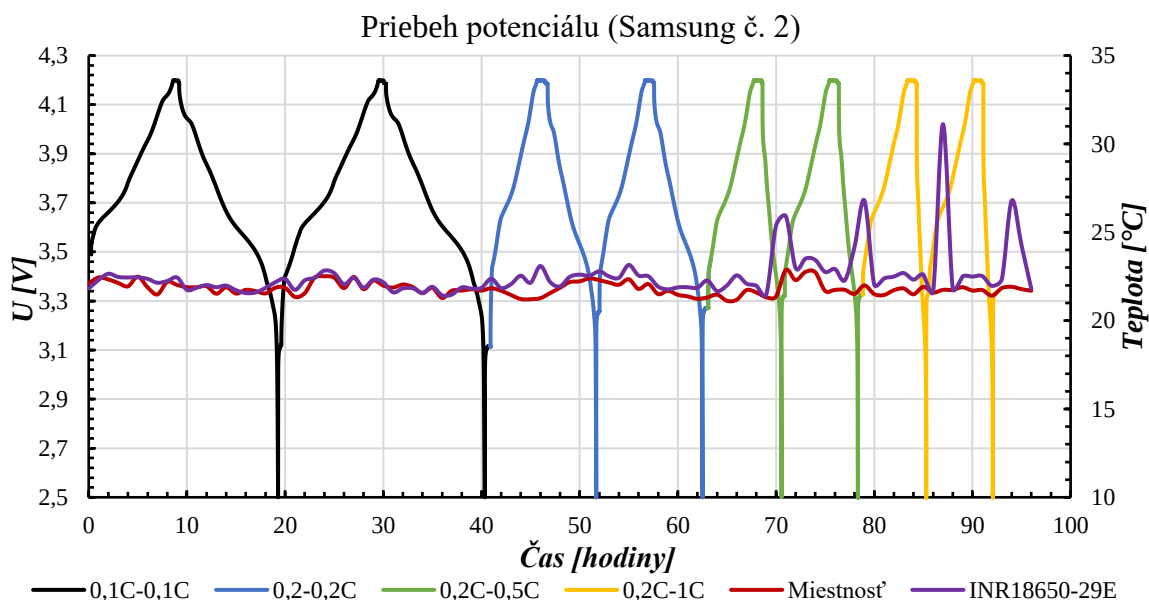


**Graf č. 10** - Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 1 pri záťaži 1 C pred cyklováním článku a po dvesto cykloch

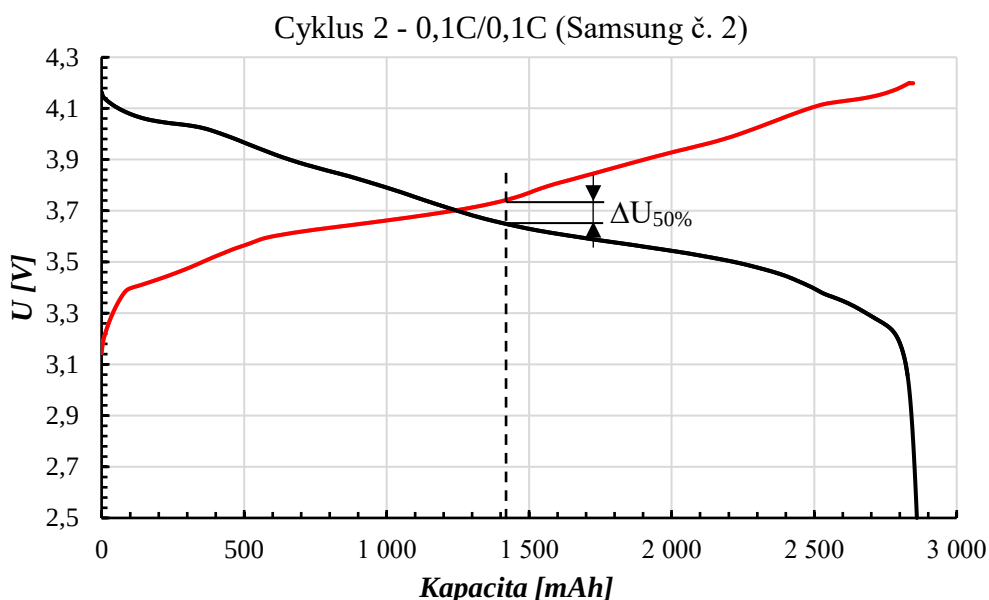
#### 4.2.3 Charakterizácia Samsung č. 2

Priebeh a zmena teploty na nasledujúcom grafe č. 11, ktorý zobrazuje zmenu teploty pri cyklovaní článku na rôznych záťažoch. Teplota článku bola opäť zaznamenávaná z povrchu článku ako pri prvom článku počas. Je badať rozdiel teplôt zaznamenaných na článku voči teplote okolia a to najmä pri použití vyšších záťaží. Najvyššia dosiahnutá teplota a to pri záťaži 1C dosiahla hodnoty okolo 32 °C.

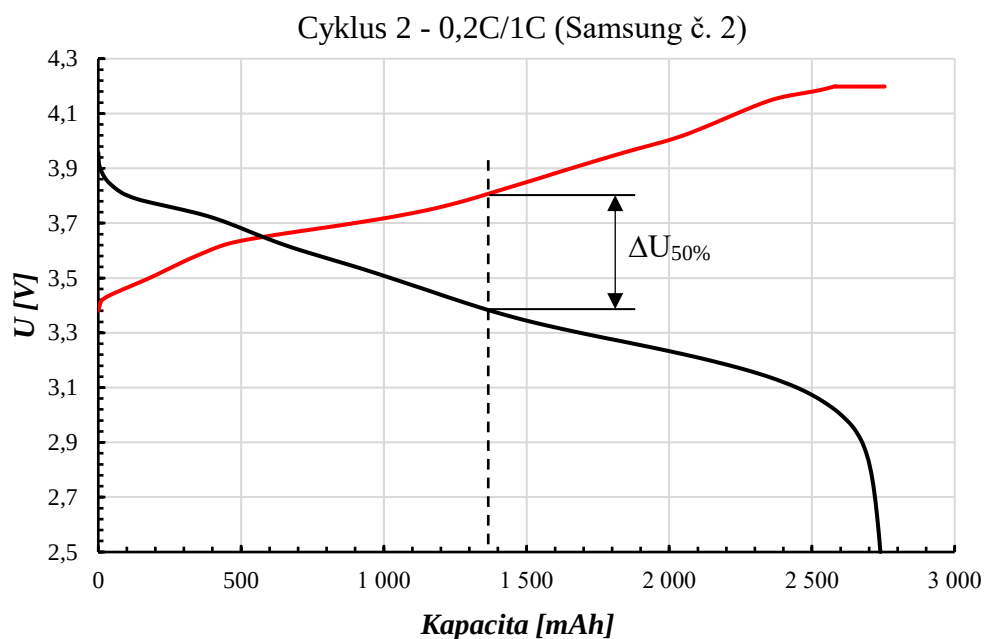
Odčítaný rozdiel nabíjacieho a vybíjacieho napätia pri 50% meranej kapacity z grafu č. 12 teda pri záťaži 0,1 C a jeho hodnota bola 99,7 mAh. Pri zaťažení prúdom 1 C (na grafe č. 13) vidieť, oveľa väčší rozdiel a to až 423,2 mV. Počiatočné hodnoty sú si veľmi podobné s počiatočnými hodnotami článku Samsung č. 1. Pri zaťažení 0,1 C rozdiel medzi nimi iba činí 8,4 mV a pri záťaži 1 C je rozdiel 30,8 mV.



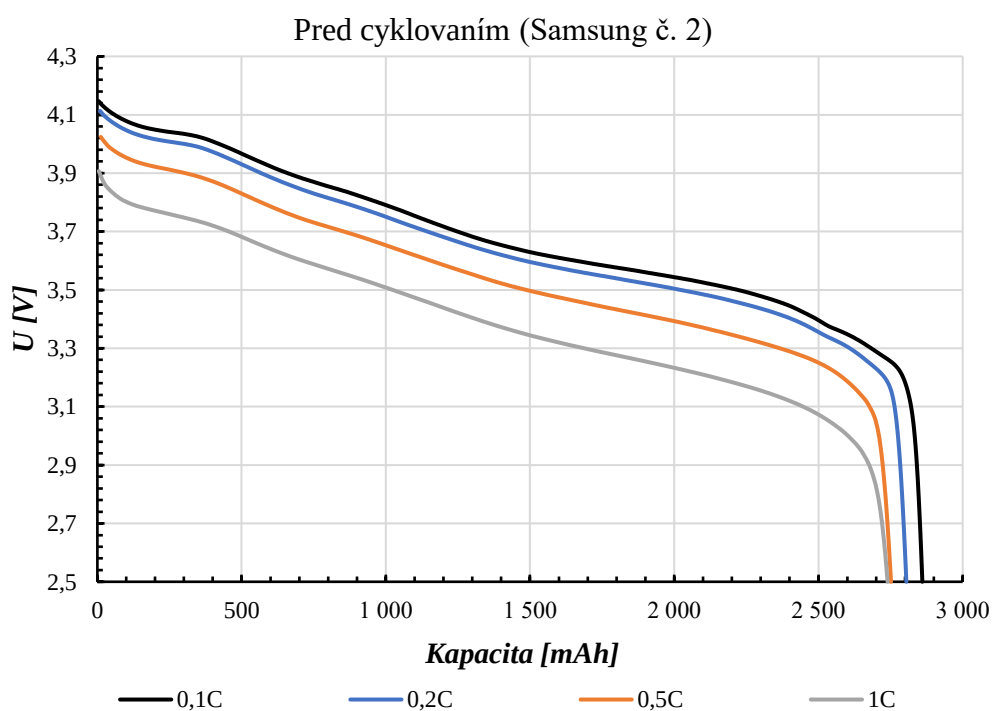
**Graf č. 11** - Pribeh potenciálu Samsung INR18650-29E (Samsung č. 2) so zobrazením teploty miestnosti a samotného článku



**Graf č. 12** - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C, 22 °C



**Graf č. 13** - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C, 22 °C



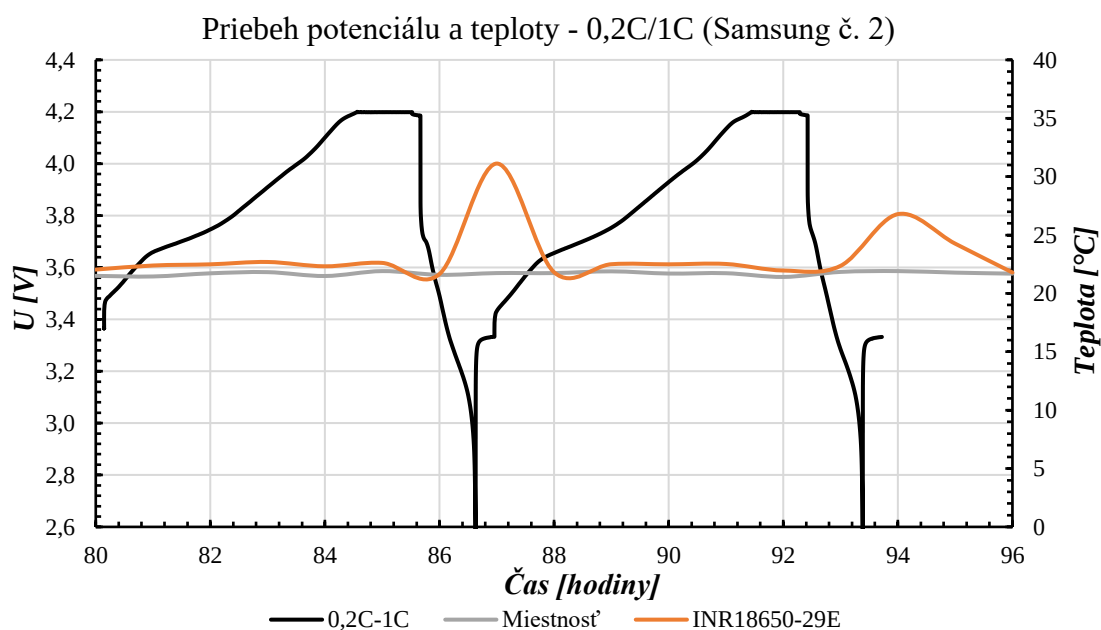
**Graf č. 14** - Závislosť kapacity na napätí akumulátoru Samsung č. 2 pred zdegradovaním

Graf č. 14 zobrazuje vybíjacie krivky pre jednotlivé záťaž. Vidieť pokles kapacity akumulátoru medzi jednotlivými záťažami. Tento jav je tak ako pri prvom článku zapríčinený zvyšovaním vnútorného odporu. Taktiež celkový tvar vybíjacích kriviek

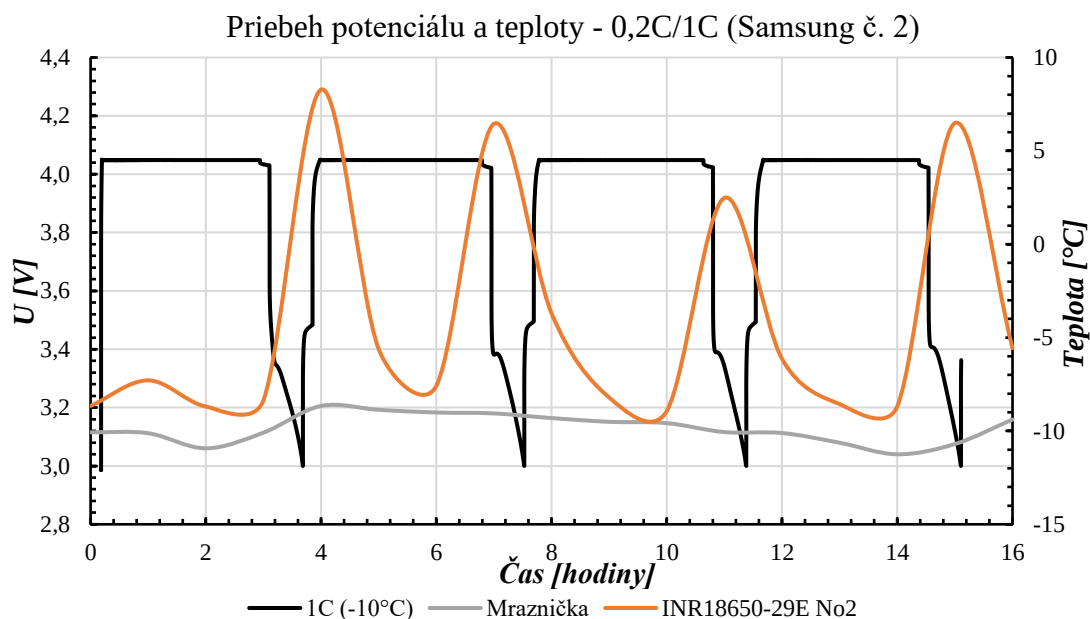
a hodnoty kapacít sú obdobné ako pri prvom článku. Pri vyšších záťažach a to 0,5 C a 1 C sa dostane kapacita na rovnakú úroveň kedy je predpoklad obdobného vnútorného odporu akumulátora. Čo sa však zmení po zdegradovaní článku.

Nasimulované podmienky pod bodom mrazu dosahovali teplôt v rozmedzí od -8,7 do -11,6 °C, čo je v rozmedzí teplôt udaných výrobcom ale len pre vybíjanie. Pri nabíjaní sa batéria začala nahrievať, najvyššia nameraná teplota bola až 11,5 °C. Celková priemerná teplota článku počas cyklovania bola -3,8 °C. Priemerná teplota mrazničky za toto meranie bola -9,8 °C.

Pre porovnanie zmeny teplôt a priebehov v jednotlivých prostrediach prebehlo ešte jedno meranie pri izbovej teplote ( $21,5\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ ). Nasledujúci graf č. 15 zobrazuje priebeh pri izbovej teplote, dosiahnuté teploty maximálne teploty sú až na úrovni 31,2°C. Síce sa miestami dosiahli teploty nad 30°C avšak priemerná teplota dosiahla úroveň 22,3 °C počas meraní v izbovej teplote. Rozdiel medzi izbovou teplotou v mieste zaznamenania najvyššej teploty je 9,5°C, pričom v miestnosti bolo 21,7 °C. Celková priemerná teplota v miestnosti počas merania bola 21,9 °C.

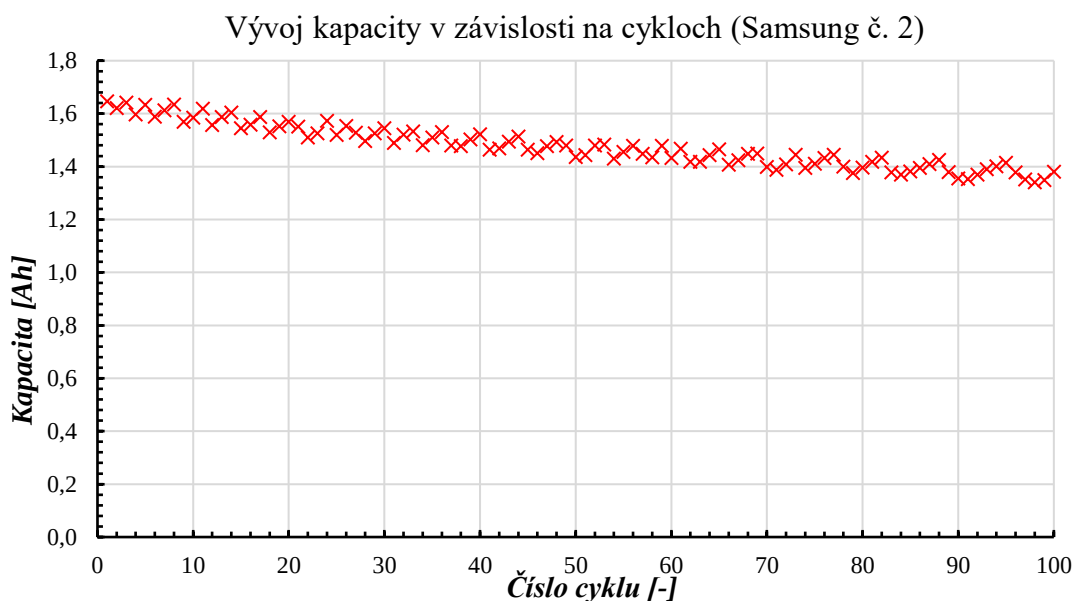


**Graf č. 15** – Priebeh potenciálu so záznamom teploty pri záťaži 0,2 C/1 C, teplota prostredia 21,7 °C



**Graf č. 16** - Pribeh potenciálu so záznamom teploty pri záťaži 0,2 C/1 C, teplota prostredia -8

Najvyššia dosiahnutá teplota článku na zobrazenom úseku v podmienkach pod bodom mrazu bola 8,3 °C pričom v tom momente teplota okolia dosahovala len -8,7 °C. Toto predstavuje rozdiel teplôt až 16,9 °C, čo je rozdiel od bežných podmienok v izbovej teplote o 7,5 °C. Najvyššiu teplotu dosiahol článok 11,5 °C pri okolitej teplote -8,7 °C, najväčší dosiahnutý rozdiel v podmienkach pod bodom mrazu je teda až 20,2 °C. Zmena oproti cyklovaniu 1 C v izbovej teplote nastala nielen v rýchlejšom degradovaní ako sa preukáže na nasledujúcich grafoch ale i v zmene doby za ktorú bol článok schopný dosiahnuť potenciál 4,05 V, pretože nárast potenciálu pri nabíjaní bol veľmi výrazný tak temer okamžite došlo k preklopeniu do nabíjania konštantným napätím. Toto nabíjanie konštantným napätím trvá dlhšiu dobu. Teda pri cyklovaní v mrazničke sa táto doba predĺžila o hodinu. Prejavilo sa nielen predĺženie času ale i výrazný prepád napätia vybíjacej charakteristiky.

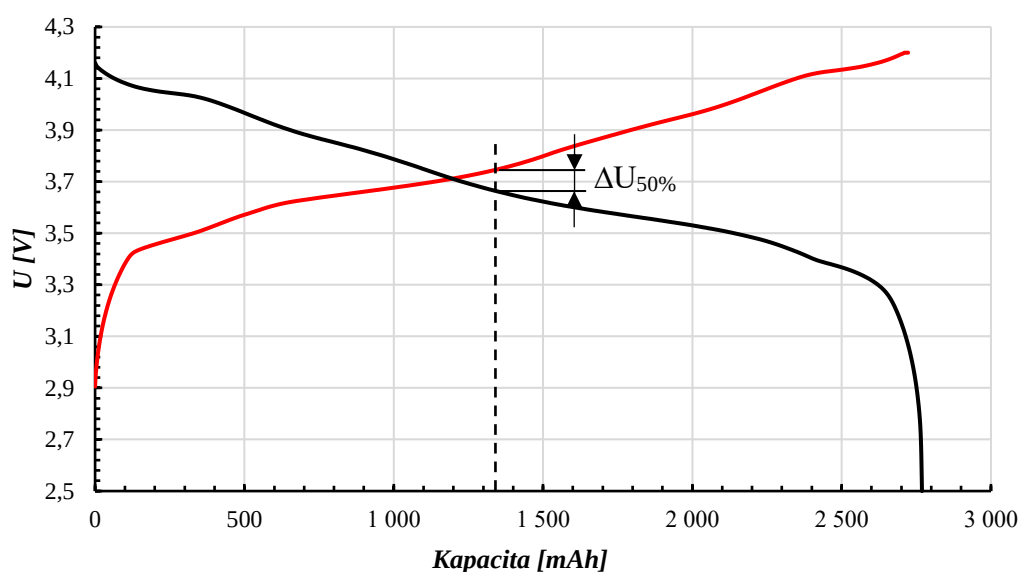


**Graf č. 17** - Graf poklesu kapacity článku Samsung INR18650-29E

Po stých cykloch v mrazničke sa opäť zopakovali merania na vyššie spomínaných záťažiach. Ako ukazuje graf č. 17, pred cyklovaním Samsung dosahoval kapacitu 1646 mAh a neskôr klesla na 1380 mAh, čo predstavuje rozdiel 266 mAh teda pokles o 16,14%. Priemerný pokles kapacity tak bol 0,16% na cyklus. Tento pokles bol výraznejší než pri cyklovaní za izbovej teploty, keďže pri nej bol celkový pokles 20,83% avšak pri dvesto cykloch. Ak by sme ich porovnali na sto cykloch teda pokles Samsung č. 1 je len 10,41% čo je o 5,74 % menej než pri článku Samsung č. 2, prešiel cyklovaním v mrazničke.

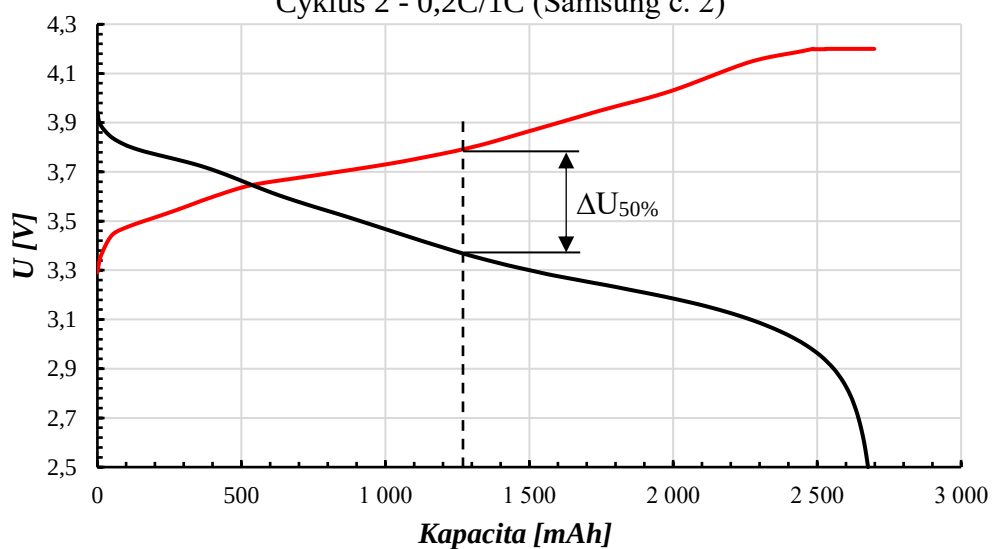
Po cyklovaní sa taktiež zmenil rozdiel napätí na 50% nabíjacej kapacity. Na nasledujúcom grafe č. 18 je rozdiel 111,45 mV to je mierny nárast od hodnoty z pred cyklovania o 11,77 mV. Ak opäť porovnáme články Samsung č. 1 a Samsung č. 2, tak zistíme, že síce hodnota rozdielu pri druhom článku je menšia, ak však zoberieme do úvahy, že prvý článok prešiel dvesto cyklov a nie len sto, tak vo výsledku by bol po sto cykloch s menším rozdielom medzi cyklovaním pred a po. V číslach to vyzerá nasledovne, rozdiel v prvom článku je 21,5 mV po vydelení dvomi dostaneme hodnotu 10,75 mV, ktorá zodpovedá sto cyklom. Rozdiel medzi zdegradovaným článkom v mrazničke a za izbovej teploty je teda 1,02 mV. Ďalší graf č. 18 zobrazuje podobnú situáciu avšak pre záťaž 1 C. Taktiež prišlo k nárastu z hodnoty 423,24 mAh na hodnotu 459,26 mV čo predstavuje nárast o 36,02 mV. Síce bol pri prvom článku tento rozdiel mierne vyšší, 59 mV ak však opäť zrovnáme počet cyklov dostaneme hodnotu 29,5 mV čo je až o 6,52 mV menej.

Cyklus 2 - 0,1C/0,1C (Samsung č. 2)



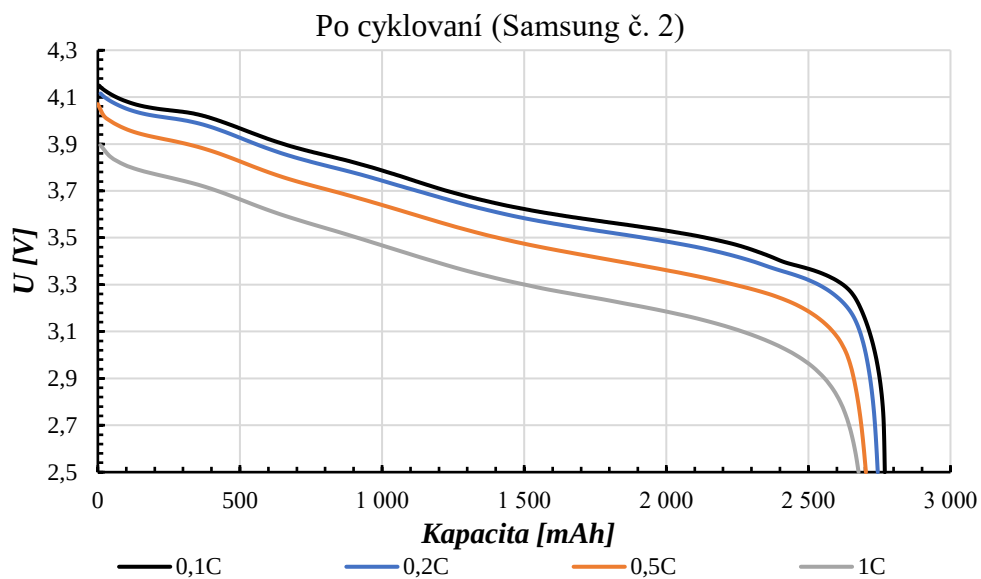
**Graf č. 18** - Nabíjacia a vybijacia charakteristika Samsung INR18650-29E - 0,1 C ( po 100 cykloch v mrazničke), aktuálna teplota 22 °C

Cyklus 2 - 0,2C/1C (Samsung č. 2)



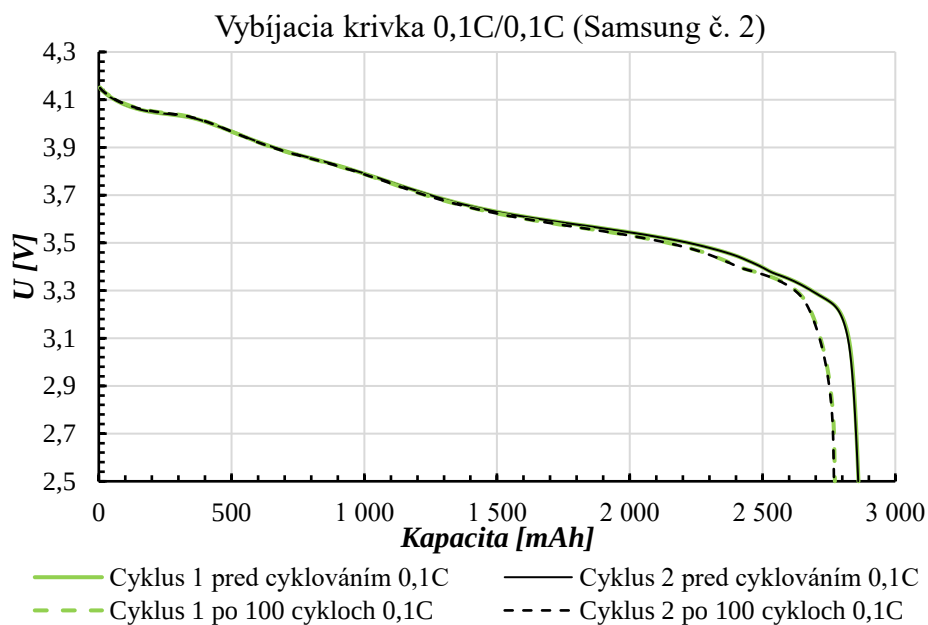
**Graf č. 19** - Nabíjacia a vybijacia charakteristika Samsung INR18650-29E – 1 C ( po 100 cykloch v mrazničke), aktuálna teplota 22 °C



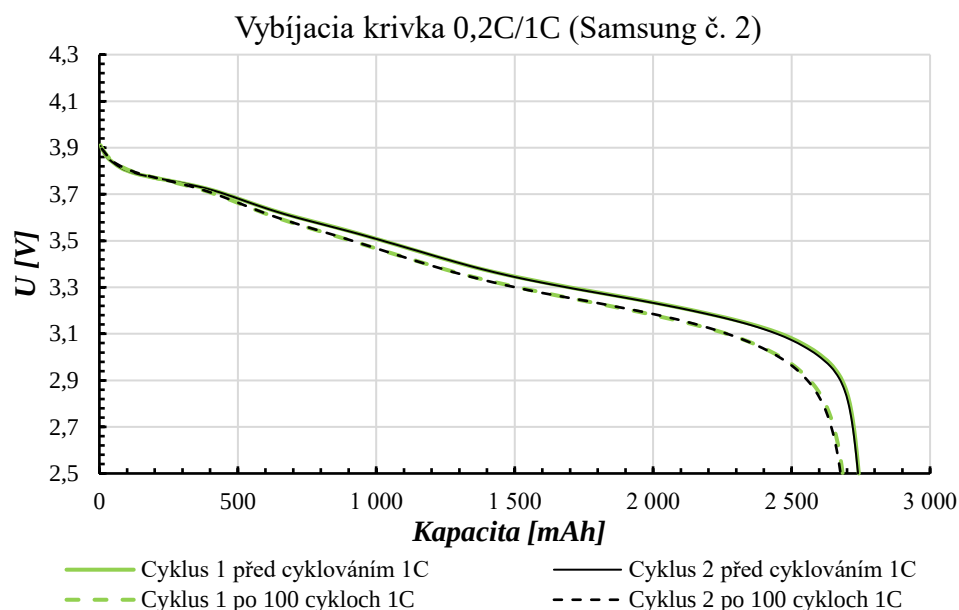


**Graf č. 20** - Závislost kapacity na napětí akumulátoru Samsung č. 2 po zdegradování v mrazničce

Aj pri druhom článku došlo k celkovému poklesu dosiahnutej kapacity vid' graf č 20. Pri záťaži 0,1 C, kde sa pred zdegradovaním dosiahlo kapacity až 2860 mAh, po zdegradovaní sa dosiahlo maximálne 2756 mAh čo znamená pokles o 100 mAh po sto cykloch. Pri najvyššej záťaži teda 1 C, článok dosiahol 2740 mAh a po zdegradovaní s rozdielom 60 mAh dosiahol úrovně 2670 mAh. Bližšie porovnanie uvedených skutočností zobrazujú nasledujúce grafy č. 21 a č. 22.



**Graf č. 21** – Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 2 pri záťaži 0,1 C pred cyklováním článku a po sto cykloch

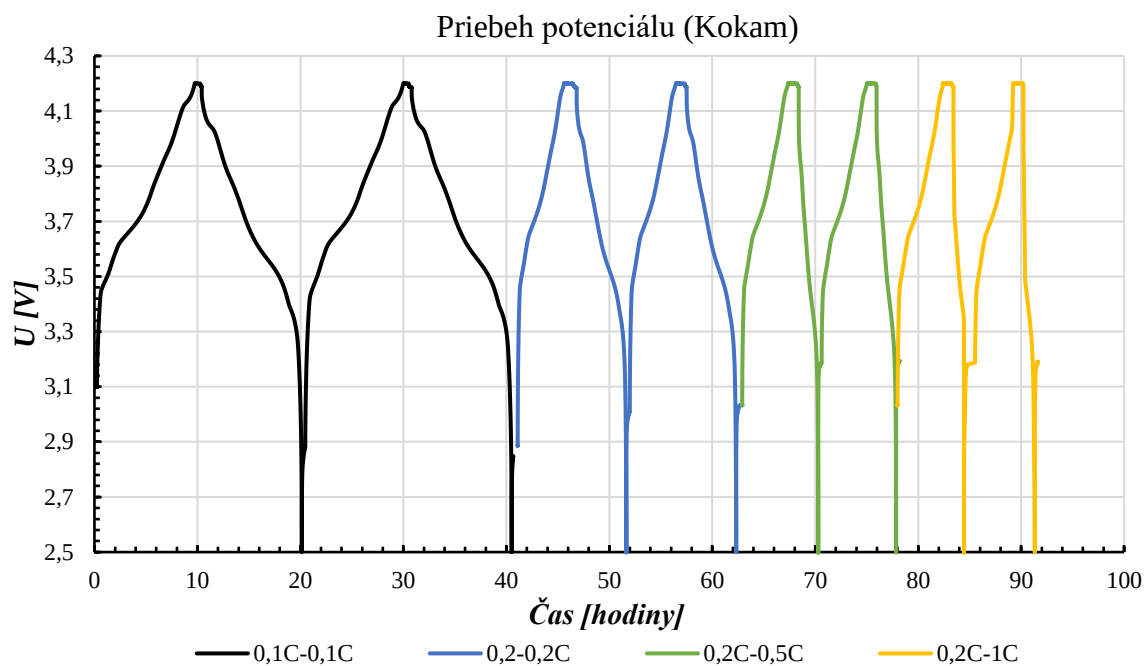


**Graf č. 22** – Porovnanie vybíjacej krivky Samsung č. 2 pri záťaži 0,1 C pred cyklovaním článku a po sto cykloch

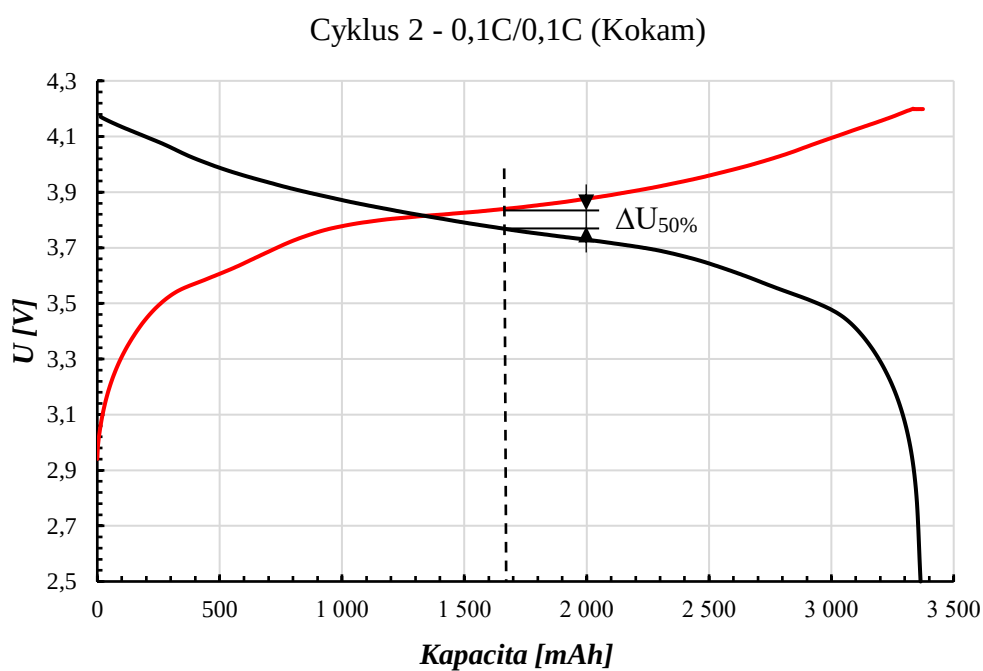
Napokon po cyklovaní sa opäť snímala teplota pre jednotlivé záťaže batérie Samsungu č. 2 i pre Samsung č. 1. Najvyššia dosiahnutá teplota pri záťaži 1 C pre Samsung č. 1 bolo 26 °C, pri Samsungu č. 2 bola najvyššia dosiahnutá teplota 34,1 °C.

#### 4.2.4 Charakterizácia Kokam

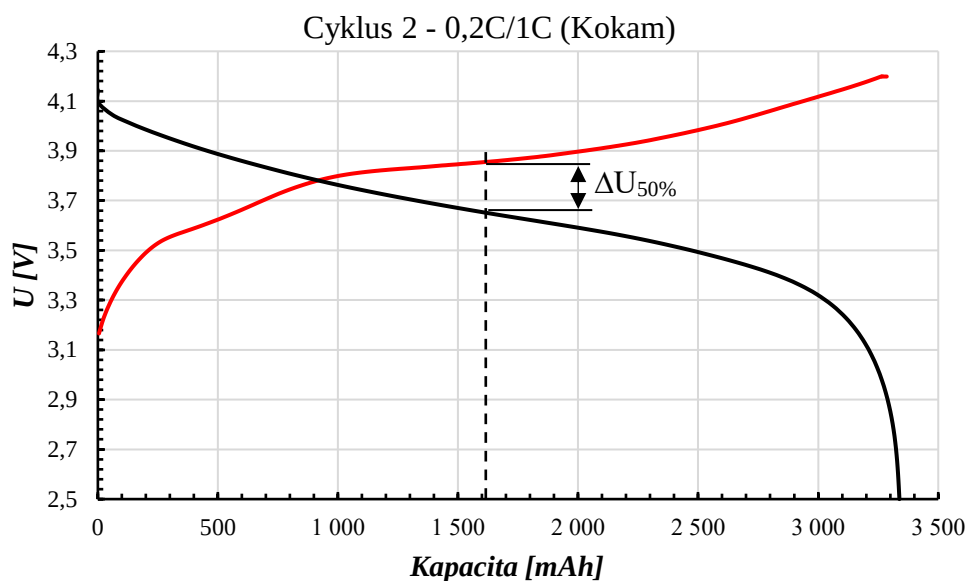
Priebeh pre batériu Kokam na nasledujúcom grafe č. 23, ktorý zobrazuje dva cykly na každej zo záťaží 0,1 C; 0,2 C; 0,5 C a 1C. Teplota článku nebola zaznamenaná, článok bol cyklovaný za izbovej teploty teda priemerne v 22 °C. Je dôležité na počiatku poznamenať, že batéria nedosahuje na počiatku kapacitu stanovenú výrobcom (4 Ah) pretože už bola používaná, teda jej počiatočná kapacita vid' graf č. 24 je 3365mAh. Opätovne bol odčítaný rozdiel nabíjacieho a vybíjacieho napätia pri 50% meranej kapacity, táto hodnota bola 76 mV. V prípade zaťaženia prúdom 1 C vidieť, že došlo k poklesu kapacity na hodnotu 3338 mAh a súčasne k rozšíreniu potenciálu medzi nabíjajúcim a vybíjajúcim plató. Tento rozdiel napätí bol v tomto prípade 216 mV vid' graf č. 25. Tieto rozdiely sú výrazne menšie než v prípade testovaných článkov Samsung.



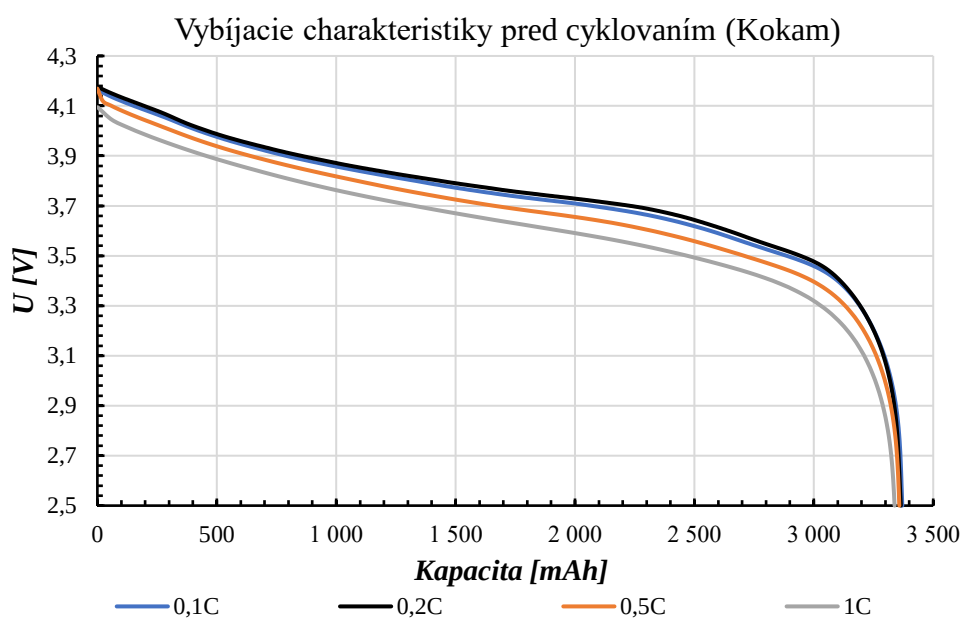
**Graf č. 23** – Počiatočný priebeh akumulátora Kokam SLPB9543140H5 pri rôznych záťažach



**Graf č. 24** - Nabíjacia a vybijacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 0,1C, 22°C



**Graf č. 25** - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 1C, 22°C

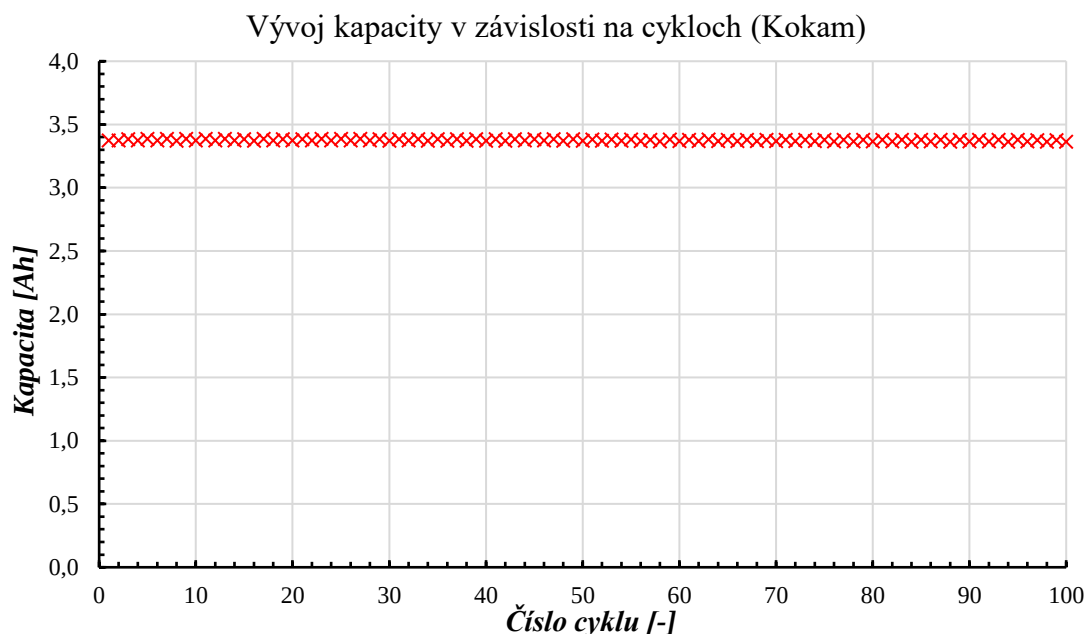


**Graf č. 26** – Vybíjacie charakteristiky Kokam SLPB9543140H5 pre jednotlivé záťaže, pred zdegradovaním

Kapacity sa pre jednotlivé záťaže držali naozaj blízko pri sebe. Jediný významnejší pokles je badať pri záťaži 1C, kedy nastal pokles len o nepatrných 20 mAh na 3340 mAh z 3360 mAh. Súčasne dochádzalo tiež k veľmi malému poklesu vybíjacieho plató s rastom zaťaženia vid' graf č. 26.

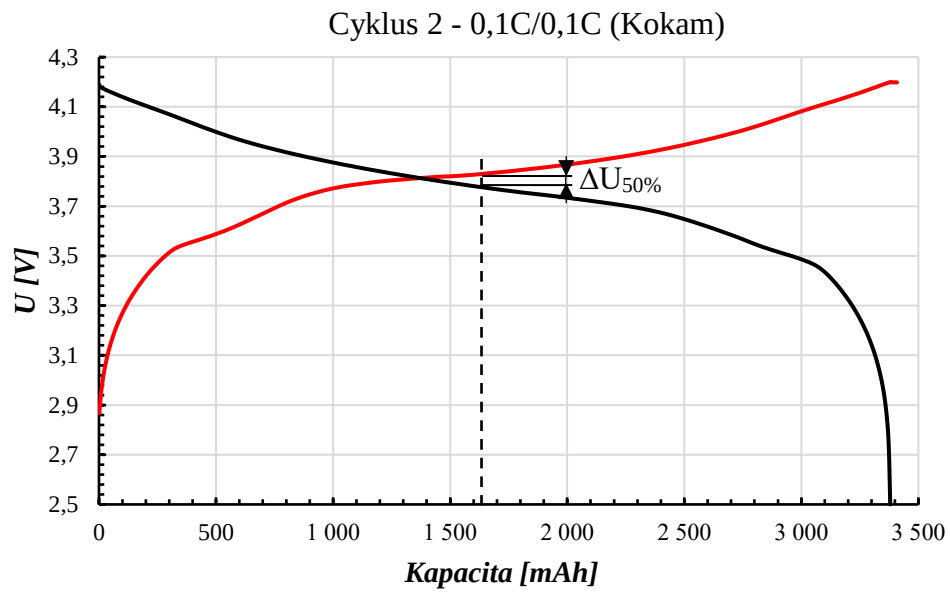
Počiatočná kapacita Kokam SLPB9543140H5 bola 3372 mAh, tá vzrástla na 3376mAh, čo predstavuje nárast celkový nárast kapacity o 0,12 %. Zlepšenie parametrov

bolo pravdepodobne spôsobené tým, že sa viac než dva roky tento akumulátor nepoužíval. Zlepšenie bolo potvrdené aj pomocou EIS, kde sa zaznamenalo zlepšenie vnútorného odporu článku. Tento konkrétny akumulátor Kokam bol používaný s pauzami približne od roku 2010. Nárast každý cyklus predstavoval malú no i tak prekvapivú hodnotu a to 0,0012%.

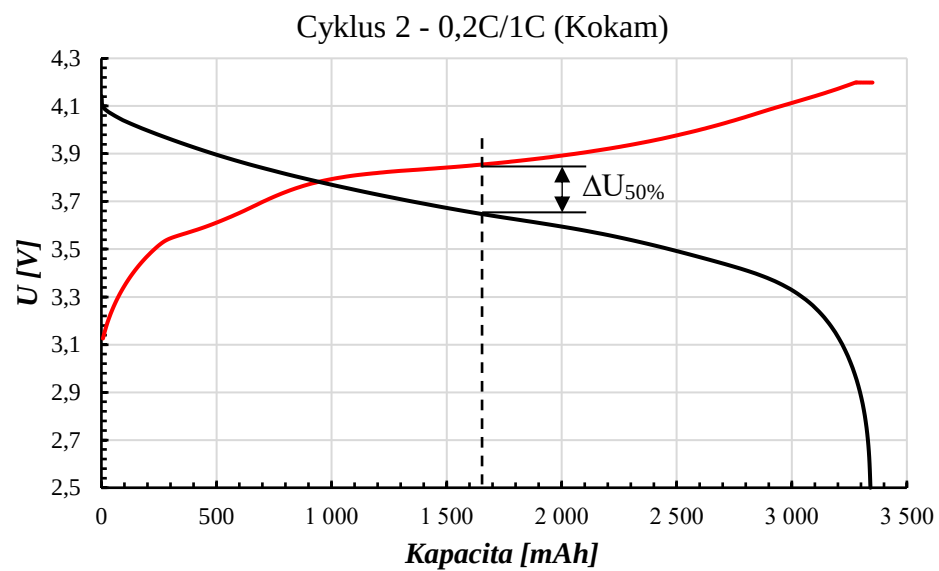


**Graf č. 27** – Pokles kapacity článku Kokam SLPB9543140H5 v závislosti na počte cyklov

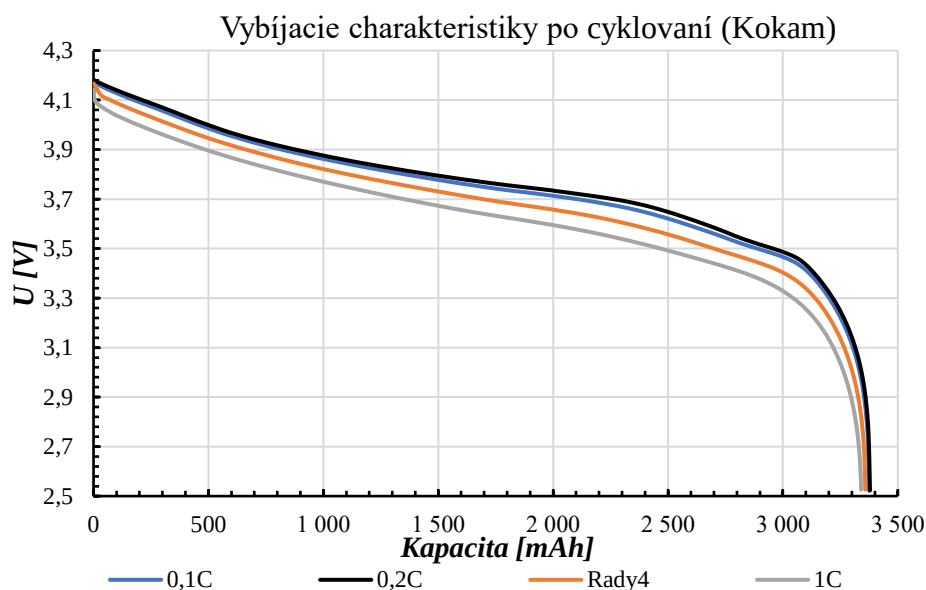
Na grafe č. 27 potom vidíme priebeh nabíjacej a vybíjacej krivky po cyklovaní po dobu sto cyklov. Dosiahnutá vybíjacia kapacita v tomto prípade bola 3380 mAh a rozdiel napätia medzi nabíjajúcim a vybíjajúcim plató pri 50% kapacity činil 67 mV. Táto hodnota je teda menšia než hodnota pred cyklovaním a mohla by indikovať zníženie vnútorného odporu. V prípade zaťaženia prúdom 1 C vid'. graf č. 28 sa dosiahlo kapacity 3342 mAh a rozdiel potenciálu nabíjacieho a vybíjacieho plató v 50% kapacity činil 213 mV. Išlo teda o opätovne o niečo menšiu hodnotu než v prípade rozdielu potenciálu pred cyklovaním. V grafe č. 29 vidieť vybíjacie charakteristiku pre všetky záťaže, kde jasne vidieť, že rovnako ako pred cyklovaním dochádzalo k minimálnej zmene kapacity a veľmi malej zmene potenciálu pri vyššom zaťažení.



**Graf č. 28** - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 0,1C po sto cykloch, 22°C

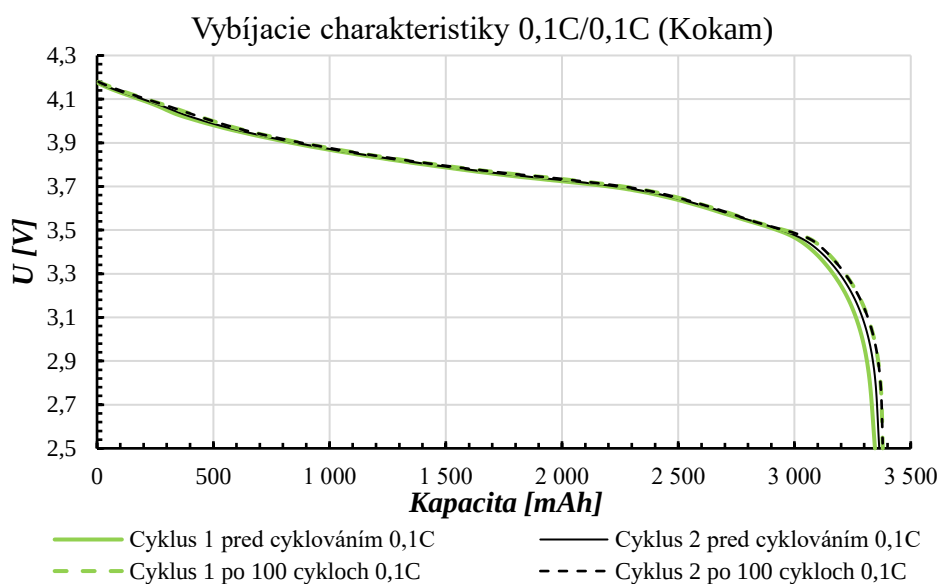


**Graf č. 29** - Nabíjacia a vybíjacia charakteristika Kokam SLPB9543140H5- 1C po sto cykloch, 22°C

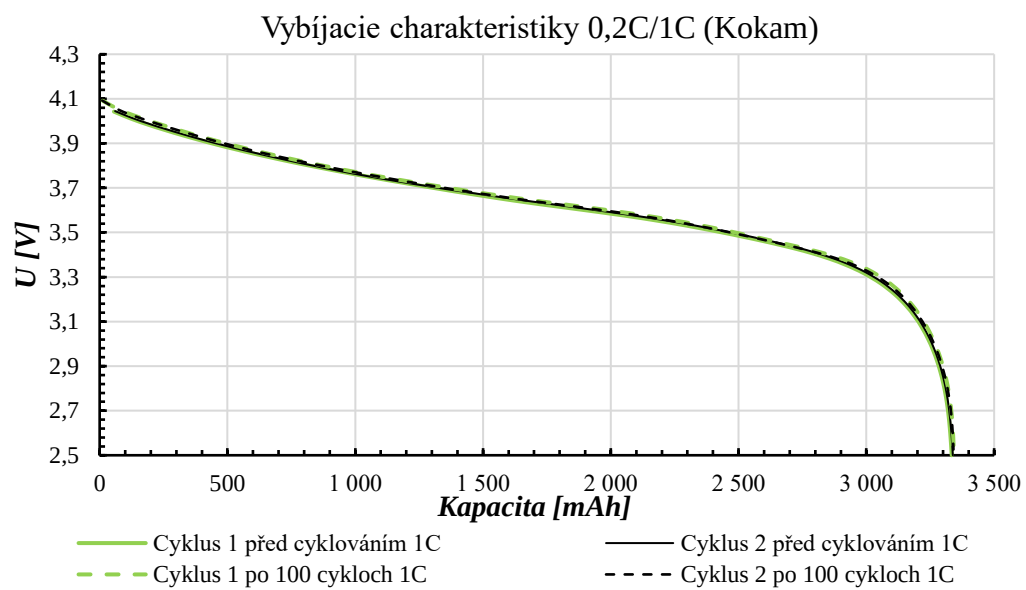


**Graf č. 30** - Vybíjacie charakteristiky Kokam SLPB9543140H5 pre jednotlivé záťaže, po zdegradovaní

Napriek tomu, že tento akumulátor už bol používaný a následne prešiel počas meraní ďalšími tými cyklami, dosahuje minimálny pokles kapacity. Na grafe č. 39 sú vybíjacie krivky pri záťaži 0,1 C, nastal nárast z 3372 mAh na 3376 mAh to je nárast o 4 mAh, čo predstavuje nárast o 0,12%. Ďalší graf č. 31 ukazuje porovnanie pri záťaži 1 C pred cyklovaním a po sto cykloch. Zmena kapacity oproti stavu pred sto cyklami je <5 mAh.



**Graf č. 31** - Porovnanie vybíjacej krivky Kokam pri záťaži 0,1 C pred cyklovaním článku a po sto cykloch

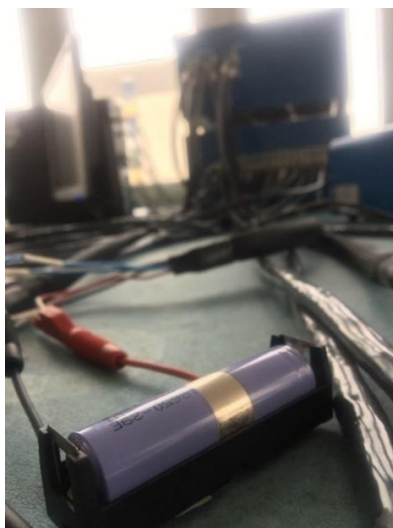


**Graf č. 32** - Porovnanie vybíjacej krivky Kokam pri záťaži 1 C pred cyklováním článku a po sto cykloch

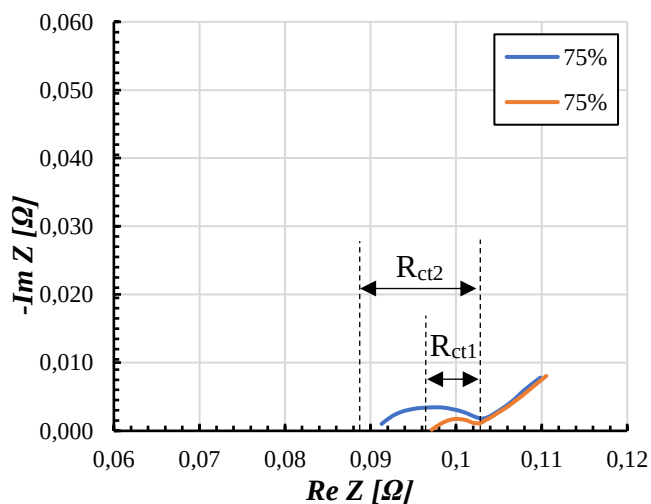


### 4.3 Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)

Ako prvá nedeštruktívna metóda bola zvolená Elektrochemická impedančná spektroskopia. Použili sa články Kokam SLPB9543140H5 a Samsung INR18650-29E. Na týchto typoch batérií prebehlo meranie EIS pred cyklovaním na všetkých záťažach a taktiež po cyklovaní na všetkých záťažach. Bližšie rozvádza popísanú problematiku predposledná časť predošlej kapitoly.

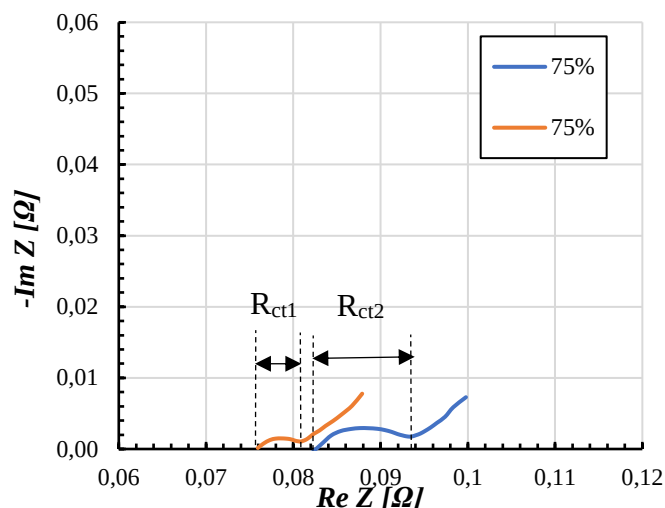


**Obrázok č. 34** – Batéria Samsung INR18650-29E pripojená k multikanálovému potenciostatu VMP 3, počas merania EIS a galvanostatického cyklovania.



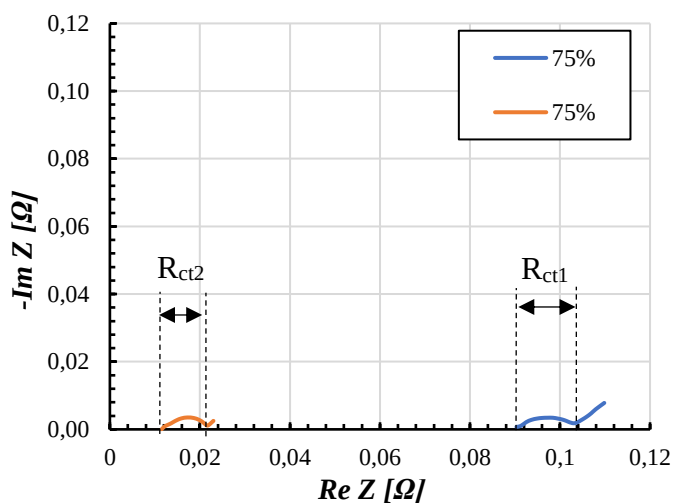
**Graf č. 33** - EIS pre akumulátor Samsung INR18650-29E (Samsung č. 1) pri izbovej teplote, oranžová zobrazuje stav pred cyklovaním modrá naopak po

Odčítané hodnoty z EIS boli vždy na 75% vybíjacieho cyklu. Namerané hodnoty odporu prvého článku (Samsung č. 1) boli pred cyklovaním  $R_{ct1} = 11,63 \text{ m}\Omega$ . Následne sa zopakovala EIS a výsledný odpor mal hodnotu  $R_{ct2} = 5,59 \text{ m}\Omega$ . Rozdiel predstavoval  $\Delta R_{ct} = -6,03 \text{ m}\Omega$ .



**Graf č. 34** – EIS pre akumulátor Samsung INR18650-29E (Samsung č. 2) pri izbovej teplote, oranžová zobrazuje stav pred cyklovaním modrá naopak po

Z grafu č. 34 vieme vyčítať hodnotu vnútorného odporu Samsungu č. 2 na taktiež 75% vybíjacieho cyklu, kde oranžová farba označuje pred cyklovaním a modrá po. Hodnota vnútorného odporu je  $R_{ct} = 4,51 \text{ m}\Omega$  pre počiatočné meranie. Po cyklovaní dosiahol hodnotu  $R_{ct} = 9,63 \text{ m}\Omega$ . Zmena odporu je teda  $\Delta R_{ct} = 5,12 \text{ m}\Omega$ .

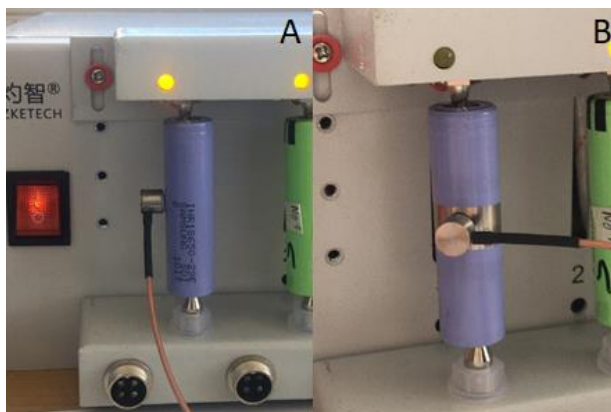


**Graf č. 35** – Počiatočná EIS pre akumulátor Kokam SLPB9543140H5, 22 °C

Posun začiatku je daný zmenou vodivosti elektrolytu a kontaktov. Vyrovnanie a nižšia oblasť kriviek je daná stavom nabitia a zmenou difúzie iontov. Pred cyklovaním bola hodnota odporu  $R_{ct1} = 13,01 \text{ m}\Omega$ . Po cyklovaní jednotlivých článkov spôsobom popísaným v predošlej kapitole sa EIS opäť zopakovala. Tentokrát odpor Kokamu bol  $R_{ct2} = 9,99 \text{ m}\Omega$ . Čo predstavuje rozdiel  $\Delta R_{ct} = -3,00 \text{ m}\Omega$ .

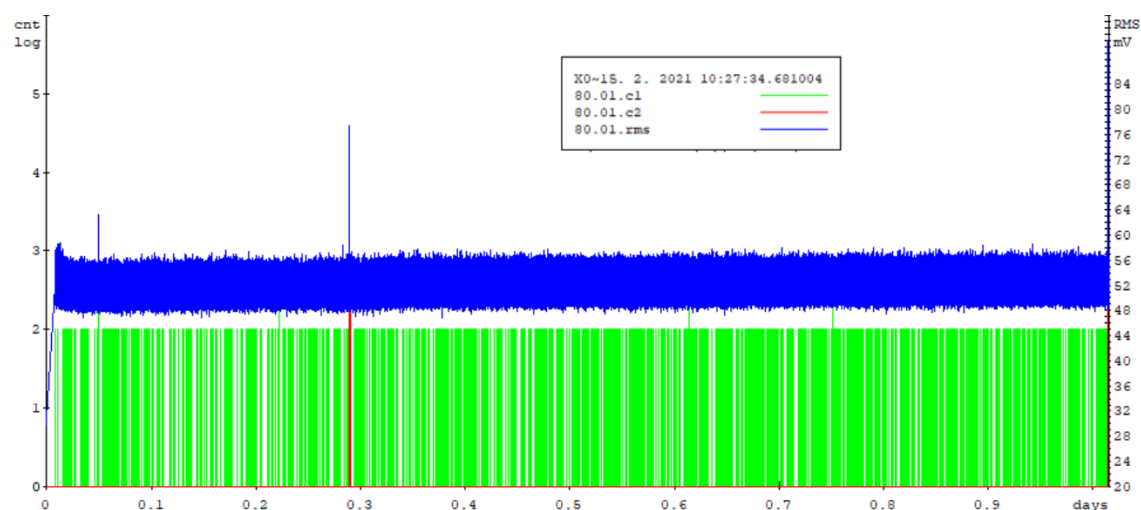
## 4.4 Akustická emisia

Počiatkové merania prebehli na komerčnej batérii Samsung INR18650-29E, pre lepšie získanie dát bol odstránený polymérny obal batérie (viď obrázok č. 35). Piezoelektrický snímač bol následne pripevnený na povrch pomocou minimálneho množstva lepidla. Merania prebiehali vždy cez noc alebo víkendy či sviatky, aby sa zamedzilo možným falošným, ktoré by boli spôsobené mechanickými otrasmi z okolia.



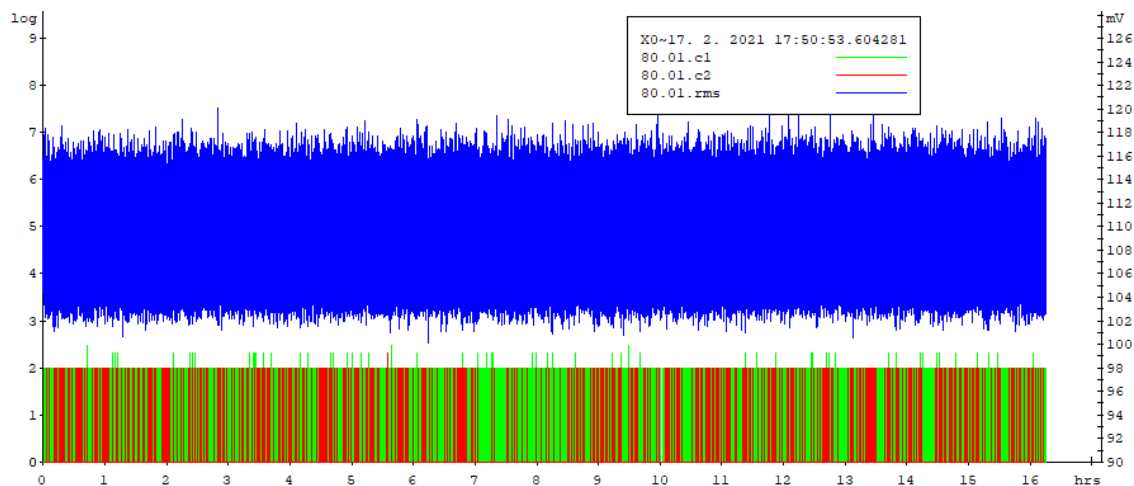
**Obrázok č. 35** – (A) môžeme vidieť počiatkové meranie, kde je snímač prichytený na polymérnom obale, (B) polymérny obal bol odstránený a snímač je prichytený priamo k povrchu

Na nasledujúcich grafoch môžeme vidieť rozdiel výsledného signálu, ktorý bol získaný pred odstránením obalu (Obrázok č. 36) a po odstránení (Obrázok č. 37). Signály boli mierne orezané o dáta, toto rozhodnutie bolo chybné a naopak sa v ďalšom meraní zvýšila vzorkovacia frekvencia.



**Obrázok č. 36** – Export z programu obsluhujúci AE, dáta vykazujú skôr šumový charakter než konkrétne hodnoty, rastúca tendencia dát bola pravdepodobne zapríčinená zlým nastavením AE

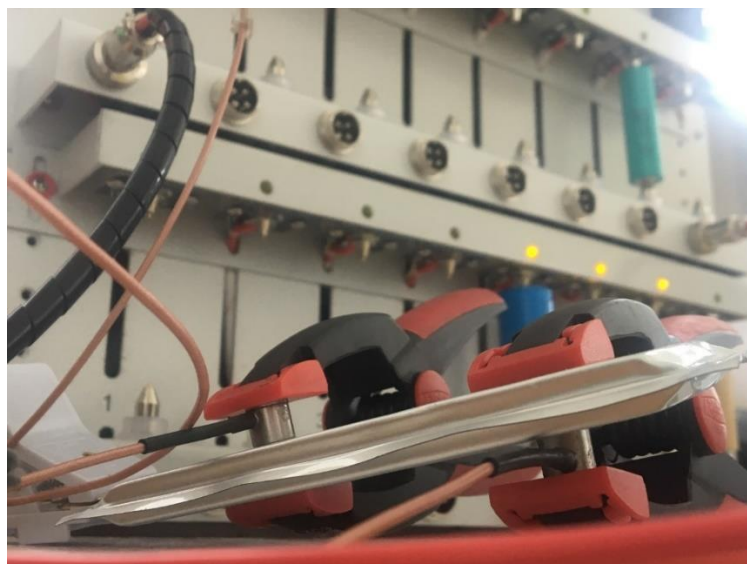
Následné meranie s rovnakým nastavením, poukazuje na zníženie dejov vyčnievajúcich zo šumového pásma. Teda môžeme konštatovať, že zníženie „bariéry“ medzi snímačom a samotným článkom pomohlo k lepšiemu signálu avšak stále signál nezodpovedá prejavom, ktoré by sa mali objaviť pri degradácii.



**Obrázok č. 37 – Meranie AE, bez polymérneho obalu batérie**

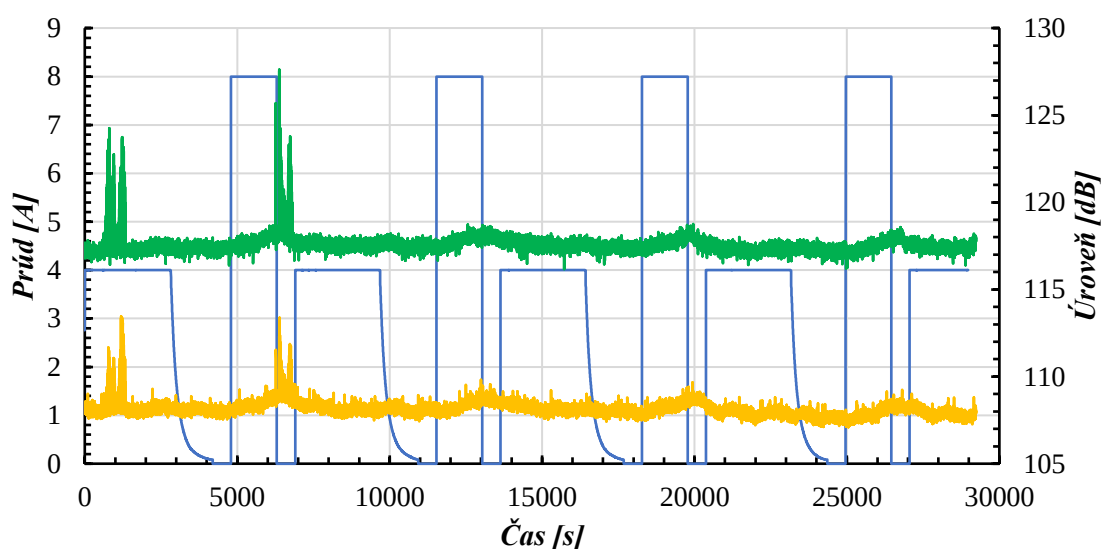
Negatívny dopad na získané dáta mal tvar snímaču. Jeho plochá plôška, ktorou sa snímač prikladá k snímanému objektu je nevyhovujúca pre použitie na cylindrický tvar meranej batérie. Taktiež vzorkovacia frekvencia mala byť mnohonásobne vyššia.

Paralelne prebiehali ďalšie merania na KOKAM SLPB9543140H5, tento článok bol zvolený kvôli jeho tvaru kedy sa dosiahla najväčšia dotyková plocha snímačov. Pričom boli použité dva piezoelektrické snímače, rozmiestnené na oboch koncoch približne 1.5cm od záporného a kladného kontaktu. Každý bol umiestnený na opačnú stranu batérie, ako v ose x tak v ose y. Uchytenie bolo zvolené tento krát ľahko rozoberateľným spojom a to tlakovým uchytením pomocou zvieračich klieští. Bolo by vhodné voliť iné, jemnejšie uchytenie na túto aplikáciu z dôvodu nekontrolovateľného tlaku, ktorý sám môže poškodiť resp. zdeformovať štruktúry článku.



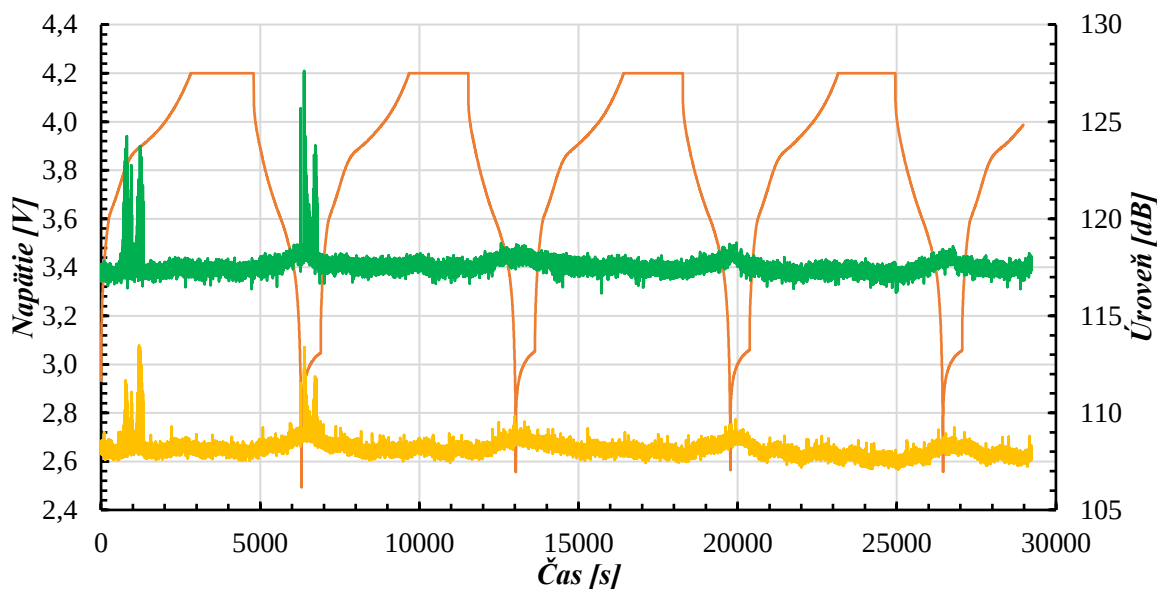
**Obrázok č. 38** – Uchytenie snímačov na batérii KOKAM SLPB9543140H5

Pri zmene nastavení AE, najmä jej vzorkovacej frekvencie a zmene typu batérie sa dosiahli lepšie výsledky. Boli zreteľné periodicky opakujúce sa signálové špičky, ktoré poukazujú na deje v batérii. Opäť meranie prebiehalo v dobe, kedy bol minimalizovaný počet osôb v priestoroch merania. Na prvom grafe (Graf č. 36), vidíme priebeh cyklovania a jednotlivých dejov zachytených z akustickej emisii. Na rozdiel od cylindrického článku a pôvodných nastavení, dostávame rozumnejší signál. Stále je však badateľná vysoká miera šumu.



**Graf č. 36** – Štyri cykle 1C – 2C, zelená krivka predstavuje snímač A, ktorý bol na strane záporného pólu. Žltá krivka je snímač B na strane kladného pólu. Dodatočné pred zesilnenie signálu A bolo  $g=43\text{dB}$ , signál B –  $g=47\text{dB}$

V dôsledku rozdielnej citlivosti jednotlivých senzorov je ich úroveň v dB iná. Senzor B je menej citlivý a preto sa volilo zosilnenie, ktoré tomu prispôsobilo, teda vyššie. Zaujímavý pohľad môžeme získať pri porovnaní signálu z AE a priebehu napätia pri cyklovaní (viď. Graf č. 37).



**Graf č. 37** – Štyri cykly batérie Kokam so zobrazenými signálmi akustickej emisie

Je vidieť istá periodicita dejov, ktoré sú prítomné pri vybíjaní resp. nabíjaní batérie a mohli by sme ich pokladať za akustické prejavy degradácie. Je zjavné, že ihneď po ukončení vybíjania nastáva odozva AE, čo by mohlo súvisieť s namáhaním materiálov pri maximálnej interkalácii do katódy následnou relaxáciou aktívnych materiálov po ich zaťažení. Tento jav je poznateľný na oboch grafoch. Pri grafe č.36 možno vidieť súvis s poklesom vybíjacieho prúdu a pri grafe č. 37 v súvis s dosiahnutím limitného potenciálu. Pre bližšie analyzovanie je signál z akustickej emisie stále veľmi zašumený. Preto sa v ďalšom kroku volila rýchla Fourierová transformácia (FFT), ktorá s pomocnými filtermi zvládne znížiť mieru šumu a odhaliť hľadaný signál. Na aplikáciu FFT bol použitý Matlab R2021a, ktorý v jednoduchom kóde na pár riadkov zvládne spracovať získaný signál prekopírovaný do excelovskej tabuľky. Na využitie tohto kódu je potrebné doplniť základnú verziu Matlabu o rozšírenie v podobe „signal processing toolbox“. Kód použitý na výpočet a zobrazenie výslednej krivky viď. obrázok č. 39.

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%Klasicka FFT%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
FTv =fft(filtereddata); %FFT
P2 = abs(FTv/L); %% nastavenie parametrov pre zobrazenie
P1 = P2(1:L/2+1);%%
P1(2:end-1) = 2*P1(2:end-1);%%
f = Fs*(0:(L/2))/L;

figure
plot (f,P1);
xlim( [0.025 0.5])
xlabel('frekvencia (Hz)')
ylabel('Amplituda')
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

**Obrázok č. 39** – Zápis kódu FFT v programe Matlab R2021a

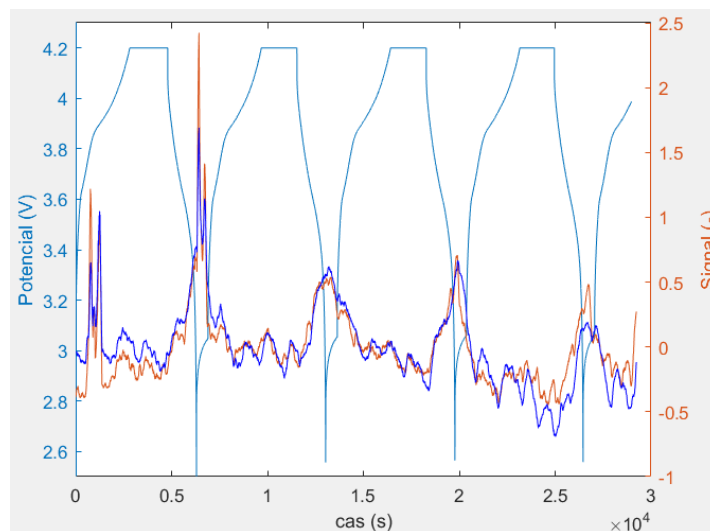
Pred samotným vykreslením FFT sa musíme zbaviť šumu. Bol použitý Savitzky-Golay(Obrázok č. 40) filter, ktorý nám pomôže odstrániť vzniknutý šum a získať čistejší signál. Na nasledujúcom výstrižku (Obrázok č. 41) z Matlabu je zreteľnejšie vidieť opakujúce sa zvýšené hodnoty signálu v miestach, kde by sa reálne mali diať zmeny, ktoré sa týmto meraním snažíme zachytiť.

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Spektrogram, ktorý vyuziva STFT%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure
[s,f1,t] = spectrogram(filtereddata,kaiser(256,5),100,1000,freq,'yaxis')
spectrogram(filtereddata,kaiser(256,5),100,10000,freq,'MinThreshold',-60,'yaxis')
colormap jet
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

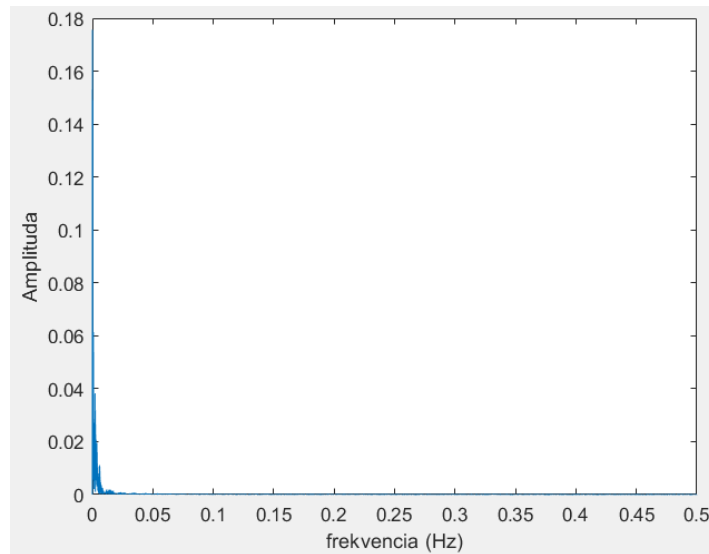
**Obrázok č. 40** – Časť kódu predstavujúcu filtrovanie dát, Savitzky-Golay filtrovanie



**Obrázok č. 41** – Odfiltrovaný signál od šumových zložiek signálu (Savitzky-Golay filtrovanie)

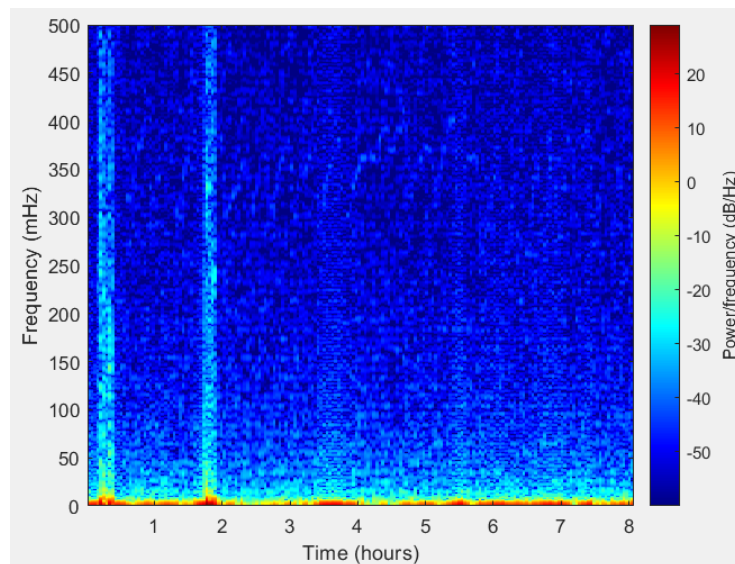
Signál je o poznanie čistejší a jasne ukazuje na deje v skúmanej batérii. Vyššie popísané deje v grafoch č. 36 a č. 37 sú po odstránení šumu omnoho viac viditeľné keďže

sa po filtrovaní prejavili aj iné frekvenčné zložky stratené v šume. Popísaný dej je vidieť omnoho lepšie na obrázku č. 41 pričom k zjavnej odozve dochádza aj v ďalších cykloch, nie však tak výrazne ako v úvodnom.



**Obrázok č. 42** – Výstrižok grafu z programu Matlab, zobrazenie FFT

Samotná FFT nám nenapovie nič o rozmiestnení jednotlivých spektrálnych zložiek v čase, ale dodá všeobecný prehľad o všetkých vyskytujúcich sa frekvenčných zložkách, ktoré zachytený signál obsahuje.

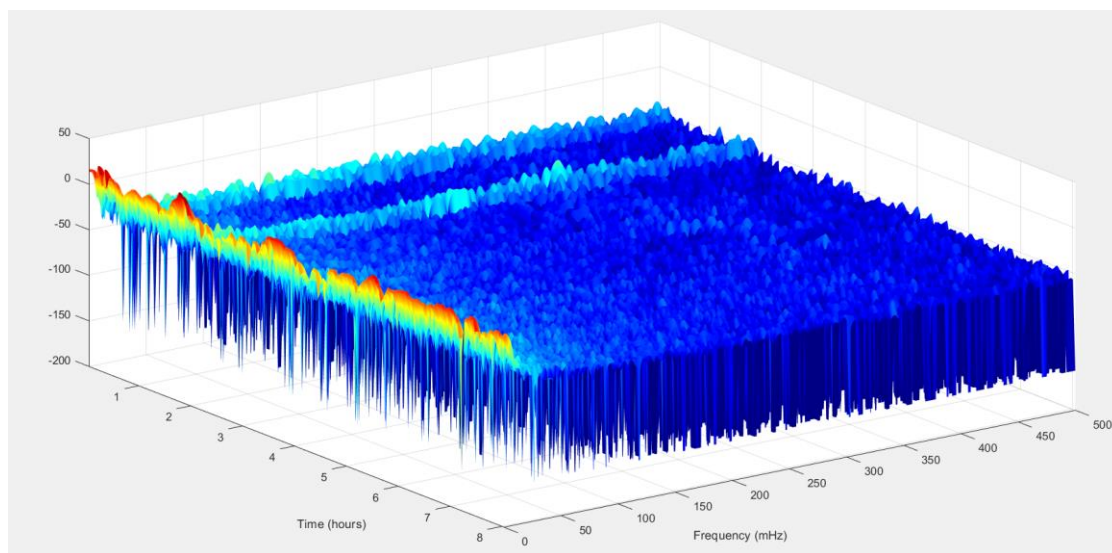


**Obrázok č. 43** – Graf spektrogramu signálu akustickej emisie

Preto sa v nasledujúcom kroku použila STFT( Short-Time Fourier transform ) čo je krátkodobá Fourierová transformácia. Vďaka tomu je možné sledovať vývoj signálu v čase aj frekvencii, pri AE sa vďaka tomu dá sledovať výskyt jednotlivých frekvencií v

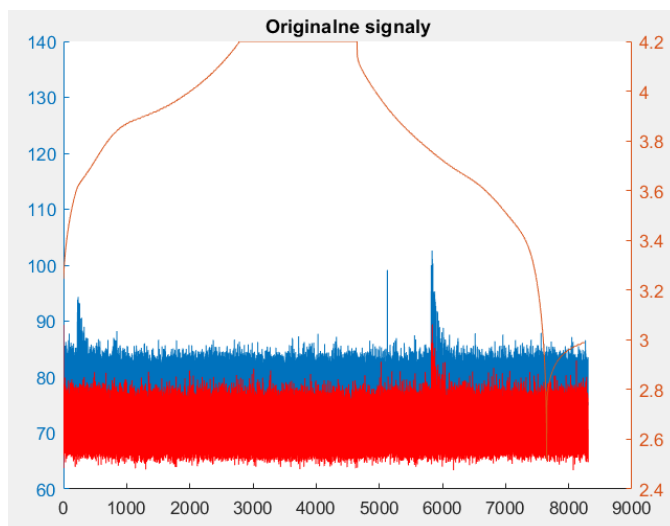


čase. Tretia informácia je vypočítaná práve funkciou STFT a je ňou spektrálna hustota každého segmentu, tá sa premietne do grafu vid'. obrázok č. 43. Je vyobrazená práve farbou, keďže čas a frekvencia ležia na osách x a y. Program Matlab však umožňuje si prehliadnuť graf i v 3D(vid' obrázok č. 44), ktoré dodá väčšiu predstavivosť ako sa prezentované farby majú chápať. Jednotlivým farebným zložkám je priradená farebná škála a číselné hodnoty, ktoré ju reprezentujú. Tieto farby predstavujú práve funkčnú hodnotu zastúpenej funkcie.



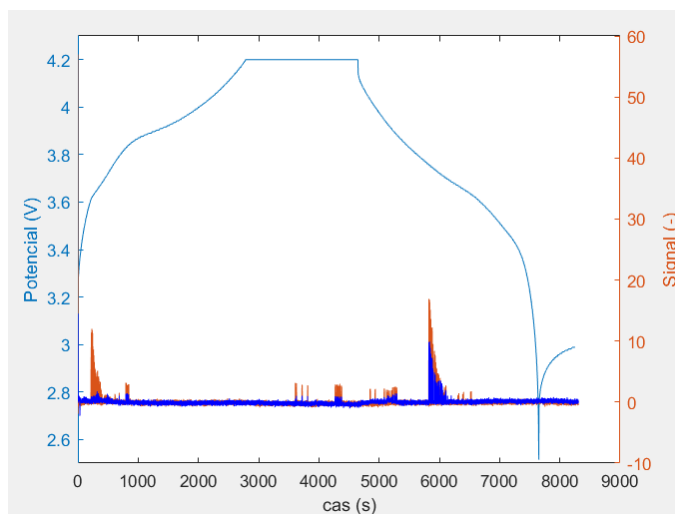
**Obrázok č. 44** – Spektrogram signálu AE, zobrazenie 3D

Na poslednom najrýchlejšom meraní, kde sa volila najrýchlejšia vzorkovacia frekvencia až 8MHz čo sa však ukázalo ako príliš málo na naše potreby preto v ďalšej aplikácii bude potrebné vylepšiť hardware. Na nasledujúcom obrázku č. 45 je zachytené rýchle meranie 1C, kde sa urobil len jeden cyklus. Na prvý pohľad sa deje zachytené AE prejavili v menisku nabíjacej a tiež vybíjacej krivky, kde je práve predpoklad ich výskytu.



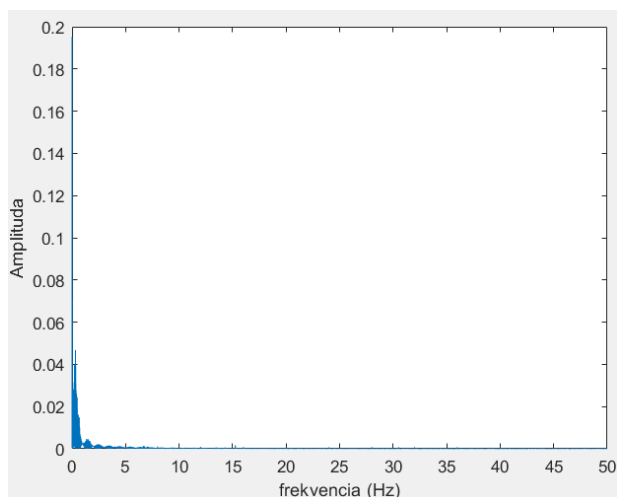
**Obrázok č. 45** – Počiatočný nespracovaný signál zobrazený pomocou programu Matlab

Ako pri prvom meraní sme sa museli zbaviť šumu aby sa so signálom dalo ďalej pracovať. Opäť sme použili Savitzky-Golay filter, kde treba dbať na správny rád filtrovania aby sa neodfiltrovali i zložky signálu, ktoré už nie sú šumového charakteru. Výsledok takéhoto filtrovania zobrazuje obrázok č. 46. Vyššie popisované vrcholy signálu poukazujúce na dej v batérii sa zjavne javia ako hľadaný signál.



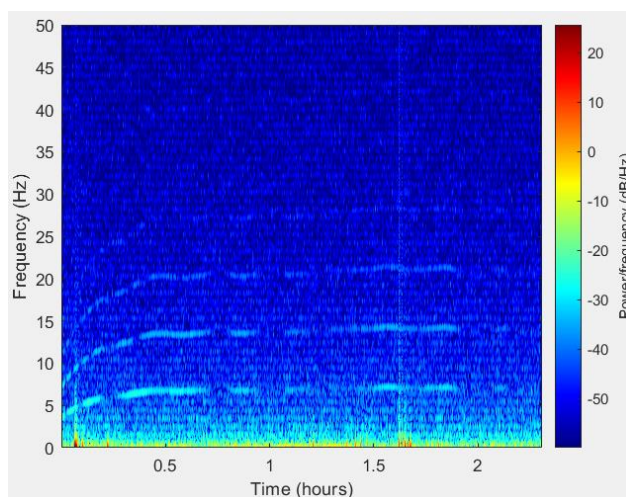
**Obrázok č. 46** – Pôvodný signál odfiltrovaný od šumu

Následne sa z predpripraveného odšumeného signálu opäť vytvorila FFT a STFT. Je na prvý pohľad jasné, že signál ktorý sme zachytili pri zmene vzorkovacej frekvencie a tiež zrovnání pred zosilnenia na rovnakú úroveň a to 43dB, zachycujeme „jemnejší signál“ typickejší pre výsledky meraní AE na obdobnú aplikáciu.



**Obrázok č. 47 – Klasická FFT**

Silu signálu resp. jeho výkon je poznateľne nižší práve zo spektrogramu STFT na obrázku č. 48, kde prevláda modrá farba ktorá predstavuje nízky výkon v porovnaní s predchádzajúcim spektrogramom, kde je na spodku grafu vidieť jasná línia červenej farby.



**Obrázok č. 48 – SFTF pôvodného signálu (posledné meranie)**

V nasledujúcich krokoch bude potrebné zmeniť použitý hardware a zvýšiť vzorkovaciu frekvenciu až na päť miliónov vzoriek za sekundu, vyhodnocovať resp. používať STFT priamo pri zápise dát aby nevznikali veľké ťažko spracovateľné kvantá dát. Pri predpokladanej vhodnej vzorkovacej frekvencii by už pri krátkom dvojhodinovom meraní čo predstavuje 7200 sekúnd by množstvo výsledných dát bolo  $3,6 \cdot 10^{10}$  jednotlivých číselných hodnôt.

Vhodný spôsob spracovania dát z akustickej emisie pri tejto aplikácii sa ukazuje zaznamenať počet jednotlivých dejov („peak-ov“ v signály) a zaznamenať tiež oblasť

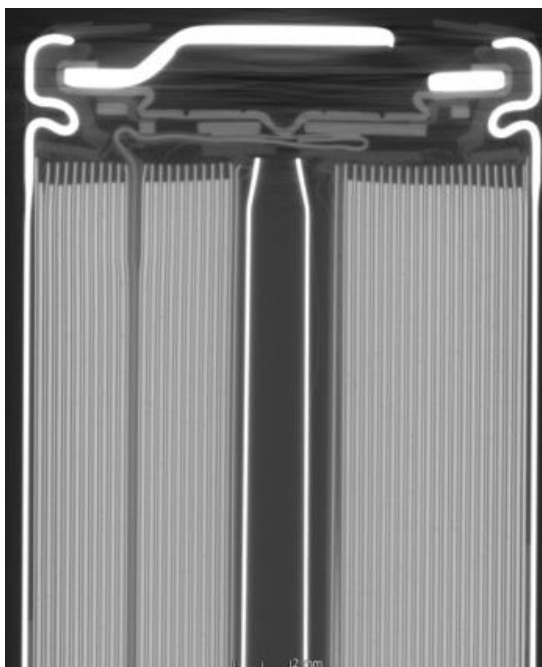
v grafe cyklovania, kde sa dané vrcholy nachádzajú. Merat' na viacerých cykloch na počiatku života batérie a potom niekoľko posledných cyklov na sklonku jej života. Očakáva sa, že pri tých posledných cykloch bude zaznamenaný počet vrcholov poznaťne nižší než na počiatku pri prvotných meraniach.

## 4.5 MicroCT

Ako ďalšia nedeštruktívna metóda bola použitá počítačová tomografia, od firmy ThermoFisher s obchodným označením zariadenia HeliScan™ (Obrázok č. 49). Pri tejto metóde sa skúmal len jeden model batérie a to Samsung INR18650-29E, ktorý bol podrobený snímkovaniu na začiatku cyklovania (pred degradovaním) a následne po skončení cyklovania. Obrázok č. 50 zachycuje batériu pred cyklovaním, nie sú badať žiadne významnejšie farebné abnormality v líniiach snímky či akékoľvek mechanické ohyby, ktoré by pochádzali zo zlého výrobného procesu.

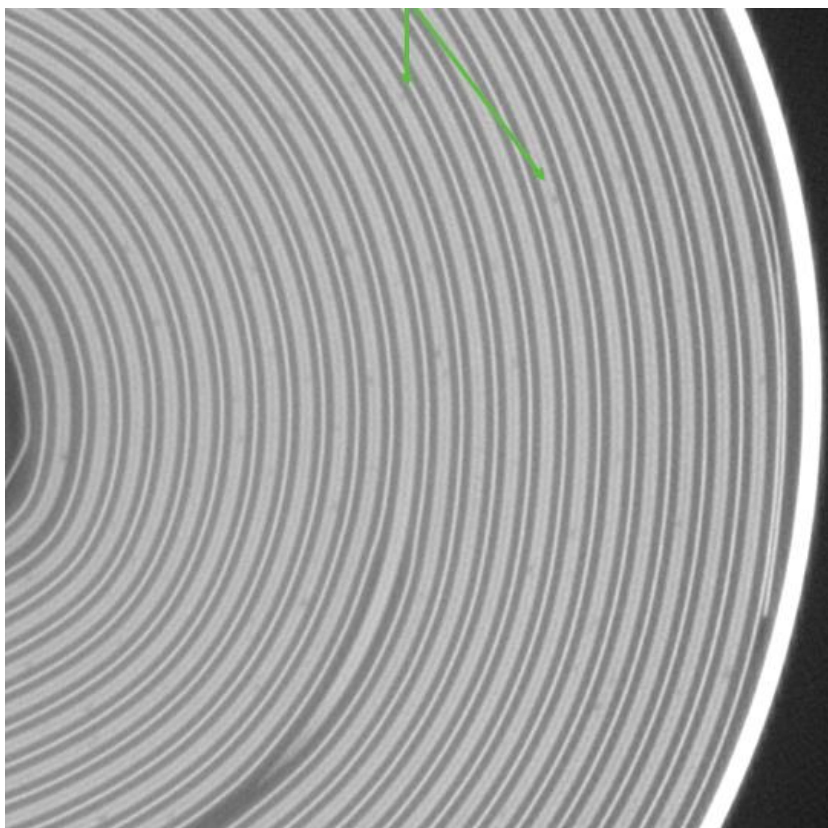


**Obrázok č. 49** – MikroCT ThermoFisher HeliScan™ [44]



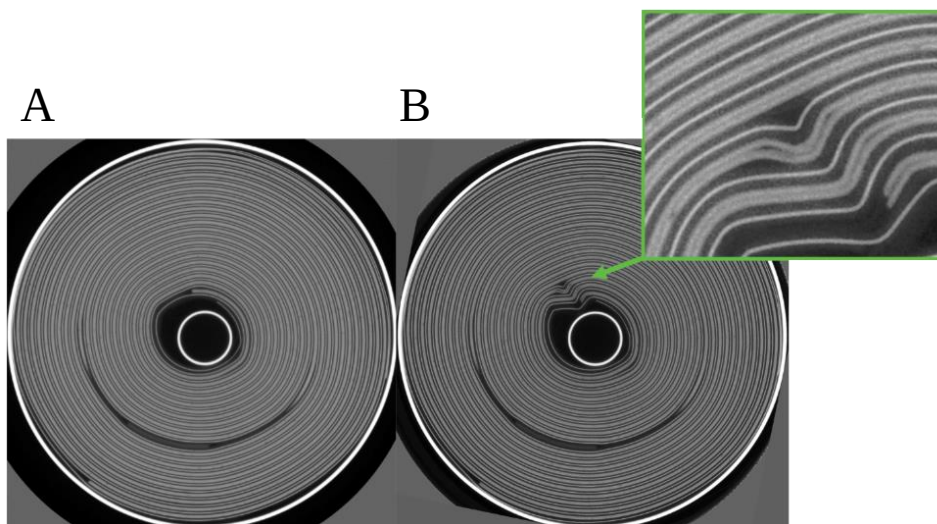
**Obrázok č. 50** – Snímok MikroCT komerčnej batérie Samsung INR18650-29E, pri 80kV, rozlíšenie 0,9  $\mu\text{m}$  (voxel), doba zberu dát 15h

Snímkovaná bola vždy len časť batérie a nie celá batéria z dôvodu možnosti vyššieho rozlíšenia a zväčšenia snímky. Ideálnym stavom by bola snímka kúsku samotného materiálu a pozorovanie degradácie priamo na ňom, pričom by sme však nedodrжали nedeštruktívnosť zvolenej metódy. V pohľade horizontálneho „rezu“ je možné všimnúť si jemných farebných zmien, ktoré neboli viditeľné pri predošlom náhľade. Tieto šedé škvrnky pochádzajú z nesprávneho výrobného procesu kedy sa do materiálu zanesli nečistoty alebo iné prvky (viď. Obrázok č. 51, zelené šípky).



**Obrázok č. 51** – Nedokonalosti v materiály vytvorené pri výrobnom procese, snímka batérie Samsung INR18650-29E, pri 80kV, rozlíšenie  $0,9\ \mu\text{m}$  (voxel), doba zberu dát 15h

Po dvesto cykloch sa snímkovanie opäť zopakovalo. V rovnakom nastavení ako pri prvom snímkovaní. Ukázali sa rozsiahle zmeny v štruktúre batérie. Z vonku nepoznatelné mechanické ohyby, ktoré sú pri použití počítačovej tomografie jasne vidieť. Kolaps, ktorý je možné vidieť na obrázku č. 53 (B) je spôsobený objemovými zmenami súvisiacimi s grafitom na zápornej elektróde v batérii. Je predpoklad rozsiahlejších zmien ak by tento model batérie neobsahoval stredovú podperu. [47]



**Obrázok č. 52** – (A) Zachycuje skúmaný komerčný článok pred degradovaním, (B) jasne vidieť zmeny v štruktúre

Medzera medzi elektródami je prúdový zberač, ktorý je nabodovaný k elektróde. Jasnejšie zobrazenie ako môže deformovať elektródy je zachytené na obrázku č. 52. Obrázok slúži len pre znázornenie, žiadna batéria neprišla k fyzickej ujme kvôli tejto bakalárskej práci.



**Obrázok č. 53** – Deštruktívne rozobratá batéria, zobrazenie prúdového zberaču a zobrazené deformačné následky



## 5. ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV MERANIA

Po použití všetkých uvedených metód je potrebné výsledky zhromaždiť a vyhodnotiť. Prvá aplikovaná metóda bola galvanostatické cyklovanie. Pri článkoch od výrobcu Samsung sa rozdiel napätia na 50% kapacity ukázal, že článok cyklovaný v mrazničke (Samsung č. 2) degradoval o niečo rýchlejšie. Pri dlhodobom cyklovaní pri nízkej teplote nielen, že degradoval rýchlejšie ale i vďaka nízkej teplote dosahoval nižších kapacít Samsung č.1 2165 mAh a Samsung č. 2 1646 mAh. Rozdiel na 50% kapacity medzi prvým a druhým článkom na 0,1 C bolo 8,7% a 18,1% na 1 C. Kokam mal minimálny úbytok kapacity resp. maličký nárast a to 0,0012% na cyklus. Ak zoberieme do úvahy to, že článok Kokam už bol používaný tento pokles naozaj dobrým výsledkom. Jeho určenie bolo na extrémne zaťaženie v automobilových pretekoch preto i jeho kvalita je vysoká.

Ďalšou použitou metódou bola EIS. Meranie vnútorného odporu každého z akumulátorov preukázali zmeny vnútorného odporu batérií. Porovnanie pred a po nastalo vždy na 75% percentách vybíjacej krivky. Prvý článok sa prejavil poklesom odporu po dvesto cykloch o  $\Delta R_{ct} = -6,03 \text{ m}\Omega$ . U druhého článku Samsung č. 2 bol nárast vnútorného odporu  $\Delta R_{ct} = 5,12 \text{ m}\Omega$ . Tento nárast vnútorného odporu na rozdiel od prvého testovaného akumulátoru môže súvisieť s depozíciou lítia na povrch zápornej elektródy. Najmenšiu zmenu odporu dosiahol článok Kokam, kde  $\Delta R_{ct} = -3,00 \text{ m}\Omega$ . V prípade článku Kokam tento pokles vypovedá nepatrnému nárastu kapacity po cyklovaní a zmenšenie rozdielu medzi nabíjajúcim a vybíjajúcim plató.

Aplikácia AE na skúmanie degradácie batérií má podľa predošlých zistení sľubný potenciál. Je potrebné zvoliť vhodný snímač na konkrétnu aplikáciu, či už konštrukčne alebo citlivoštno vhodne prispôsobený snímač. Z dôvodu temer nulového kontaktu snímacej plochy snímaču a povrchu cylindrickej batérie sa nameria len šum a žiadne preukázateľné deje. Nepomohlo ani odstránenie polymérneho obalu. Na získaných dátach z ďalšieho použitého článku (Kokam) je zjavné, že ihneď po ukončení vybíjania nastáva odozva AE. Toto súvisí s namáhaním materiálov pri maximálnej interkalácii do katódy a následnou relaxáciou aktívnych materiálov po ich zaťažení. Tento jav je poznateľný na oboch grafoch v časti 4.4 Akustická emisja. Bolo potrebné odstrániť šum za použitia Savitzky-Golay filtru. Následne sa viac prejavili odozvy na konci každého cyklu.

Posledná použitá metóda bolo snímkovanie za pomoci MikroCT. Batéria Samsung INR18650-29E prešla snímkovaním pred cyklovaním a taktiež aj po ňom. Ako i predchádzajúca metóda aj táto sa javí ako sľubná pri skúmaní degradácie komerčných článkov nedeštruktívnou metódou. Snímky jasne preukázali zmeny vo vnútorných štruktúrach batérie. Kolaps, ktorý viac než zjavný na snímkach, je spôsobený objemovými zmenami súvisiacimi s grafitom na zápornej elektróde v batérii. Ako miernu nevýhodu tejto metódy vidím v dlhom expozičnom čase, ktorý je až 15 hodín.



## ZÁVER

Počas vypracovania teoretickej časti som sa oboznámila s problematikou Li-ion batérii, ich konštrukciami a vhodnými materiálmi pre ich zhotovenie. S hlavným rozdelením elektrochemických článkov a to na palivové primárne či sekundárne. Venovala som sa tiež samotnej histórii akumulátorov od prvopočiatku siahajúcemu ešte pred náš letopočet, ktoré dosahovali napätie zhruba 2V. V histórii nemožno nespomenúť Luigiho Galvaniho s jeho pokusom so svalstvom obožžiteľníkov na ktorého neskôr nadviazal Alessandro Volta. V sekcii 1.4. História akumulátorov som prešla naprieč celou históriou až k nedávnomu vývoju. V ďalšej kapitole som sa venovala bližšie samotným Li-ion akumulátorom, ich konštrukciám resp. variáciám vyhotovení. V tejto súvislosti som zahrnula do tejto kapitoly i materiály z ktorých sú zhotovené anódy a katódy. Keďže sa venujem sekundárnym článkom uviedla som tiež možnosti nabíjania a nabíjacie a vybíjacie charakteristiky jednotlivých materiálov v bežných tepelných podmienkach (izbová teplota) ale i pri vysokých teplotách či naopak pod bodom mrazu.

Ďalší veľký celok tvorí praktická časť pozostávajúca z meraní na dvoch typoch komerčných batérii na ktorých prebehlo základné elektrochemické meranie EIS a cyklovanie pri rôznom zaťažení a dlhodobé cyklovanie, meranie degradácie materiálu v priebehu cyklovania pomocou akustickej emisie a napokon grafické snímkovanie pomocou počítačovej tomografie.

Pri použití metódy galvanostatické cyklovanie sa jasne prejavilo degradovanie batérii poklesom ich celkovej kapacity. Tento pokles bol viac znateľný u článkov výrobcu Samsung. Výrobca Kokam a jeho článok naopak sa nepatrne jeho parametre zlepšili i za iných počiatočných podmienok pretože článok bol už predtým používaný na rozdiel od článkov Samsung. Zlepšenie parametrov bolo pravdepodobne spôsobené tým, že sa viac než dva roky nepoužíval. Toto zlepšenie bolo potvrdené pomocou EIS, kde sa zaznamenalo zlepšenie vnútorného odporu článku. Článok Kokam je používaný s prestojmi je tento článok približne od roku 2010. Článok Samsung č.1 sa prejavil poklesom  $R_{ct}$  po cyklovaní, čo je v niektorých odborných článkoch popísané, že môže dôjsť k miernemu poklesu v počiatočných cyklovania. Následne po väčšom množstve cyklov k opätovnému náraste odporu. Tento rozdiel bol najskôr spôsobený deponovaním lítia na povrch anódy ku ktorému môže v prípade nízkych teplôt dochádzať. Bolo preukázané, že cyklovanie za nižšej teploty vedie k rýchlejšej degradácii avšak akumulátor má podľa snímania teploty veľkú tendenciu k samozohrievaniu. Táto vlastnosť ho v podstate navracia do povoleného teplotného pásma i keď boli prekročené limity pre vybíjanie v nízkej teplote uvedené výrobcom. Degradácia pri opätovnom teste zaťaženia za izbovej teploty nebola markantne výraznejšia než u nezaťažovaného článku.

Akustická emisia sa preukázala byť schopná zaznamenať deje v batérii. Je však potrebné dbať na typ snímaču na rôzne druhy konštrukcii batérii, na spracovanie signálu priamo počas merania a tiež na nastavenie rýchlosti vzorkovania. Do diplomovej práci by som rozšírila práve množstvo snímaných dát aby ich výsledná výpovedná hodnota odpovedala naozaj procesu degradácie batérie. Taktiež implementovanie člena, ktorý by už počas merania spracovával a vyhodnocoval dáta. Vhodné by bolo počítat samotné deje a tie následne premietnuť do priebehu napätia a prúdu batérie. Taktiež by bolo vhodné meranie niekoľkých článkov. Jeden cyklovaný pod bodom mrazu a merať počas toho akustickú emisiu, ďalší rovnaký článok naopak pri vysokých teplotách so snímaním AE. Dva články by boli bol cyklované za izbovej teploty, ktoré by vzájomne ukázali správnosť použitej metódy.

MikroCT je vhodné na skúmanie degradácie batérii, kde preukázateľne vie zachytiť a rozlíšiť zmenu v štruktúre batérie po degradovaní. Ako menšiu nevýhodu vidím dlhý čas expozície avšak výsledky získane pomocou tejto metódy prevyšujú jej nevýhody. Do budúcnosti by mohol byť zaujímavejší detail konkrétne na štruktúru materiálov, kedy ale nebolo možné zobrazit celý prierez článkom. Pri naozaj detailnom snímaní by však bolo potrebné zasiahnuť do článku, vyňať konkrétnu oblasť bez mechanického poškodenia alebo vplyvom okolitých podmienok a snímať len maličký kúsok.

# LITERATÚRA

- [1] NOVÁK, V. Palivové články, rozdělení, principy, vlastnosti. *Oze.tzb-info.cz* [online]. Brno, 2010 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/6617-palivove-clanky-rozdeleni-principy-vlastnosti>
- [2] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [3] SCHUMM, Brooke. Primary Batteries. *Britannica.com* [online]. Ohio, 2020 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/battery-electronics>
- [4] XIE, Ling. Rechargeable Batteries. *Chem.libretexts.org* [online]. 2020 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Electrochemistry/Exemplars/Rechargeable\\_Batteries](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Exemplars/Rechargeable_Batteries)
- [5] Automobilové akumulátory část 1. *Turbo-tec.eu* [online]. 2012 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <http://www.turbo-tec.eu/cz/blog/automobilove-akumulatory-cast-1/>
- [6] ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY. *Cez.cz* [online]. [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: [https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/05/elclanky\\_2.html](https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/05/elclanky_2.html)
- [7] TALBOT, Peter a Jose ALARCO. The history and development of batteries. *Phys.org* [online]. 2015 [cit. 2020-10-14]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2015-04-history-batteries.html>
- [8] VAN SCHALKWIJK, Walter a Bruno SCROSATI. *Advances in Lithium Ion Batteries Introduction* [online]. 2002 [cit. 2020-10-20]. ISBN 978-0-306-47508-5. Dostupné z: [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F0-306-47508-1\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F0-306-47508-1_1)
- [9] BU-301a: Types of Battery Cells. *Batteryuniversity.com* [online]. [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_battery\\_cells](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells)

- [10] Cylindrical lithium-ion battery. In: *Xda-developers.com* [online]. 2011 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://www.xda-developers.com/do-you-know-everything-there-is-to-know-about-lithium-ion-batteries-if-not-read-this/>
- [11] Structure and reaction formula of batteries. *Baj.or.jp* [online]. 2004 [cit. 2020-10-19]. Dostupné z: <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/structure.html>
- [12] Štruktúra vreckovej batérie. In: *Mdpi.com* [online]. [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: [https://www.mdpi.com/energies/energies-12-02865/article\\_deploy/html/images/energies-12-02865-g001.png](https://www.mdpi.com/energies/energies-12-02865/article_deploy/html/images/energies-12-02865-g001.png)
- [13] WHITTINGHAM, M.Stanley. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Binghamton, New York: Department of Chemistry and Materials Science, 2004, (104), 2. ISSN 4271-4301.
- [14] ASENBAUER, Jakob, Tobias EISENMANN, Matthias KUENZEL, Arefeh KAZAZI, Zhen CHEN a Dominic BRESSER. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Pubs.rsc.org* [online]. Nemecko, 2020 [cit. 2020-11-04]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/se/d0se00175a>
- [15] Fig. 7. Charge–discharge curves of graphite (a),. In: *Researchgate.net* [online]. [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/256698566\\_A\\_facile\\_synthesis\\_of\\_graphitesilicongraphene\\_spherical\\_composite\\_anode\\_for\\_lithium-ion\\_batteries](https://www.researchgate.net/publication/256698566_A_facile_synthesis_of_graphitesilicongraphene_spherical_composite_anode_for_lithium-ion_batteries)
- [16] VIJAYAKUMAR, M., Sebastien KERISIT, Kevin M. ROSSO et al. Lithium diffusion in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at high temperatures. *Journal of Power Sources*. 2011, **196**(4), 2211-2220. ISSN 0378-7753.
- [17] BU-205: Types of Lithium-ion. *Batteryuniversity.com* [online]. 2011 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion)
- [18] Role of Electrolytes in the Stability and Safety of Lithium Titanate-Based Batteries. *Frontiersin.org* [online]. 2020 [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2020.00186/full>

- [19] Lithium titanate-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. In: *Chemtube3d.com* [online]. 2011 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: [https://www.chemtube3d.com/lib\\_lithium-titanate-2/](https://www.chemtube3d.com/lib_lithium-titanate-2/)
- [20] WANG, Wei a Daiwon CHOI. Li-Ion Battery with LiFePO<sub>4</sub> Cathode and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Anode for Stationary Energy Storage. *Researchgate.net* [online]. [cit. 2020-12-14]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/255947195\\_Li-Ion\\_Battery\\_with\\_LiFePO4\\_Cathode\\_and\\_Li4Ti5O12\\_Anode\\_for\\_Stationary\\_Energy\\_Storage](https://www.researchgate.net/publication/255947195_Li-Ion_Battery_with_LiFePO4_Cathode_and_Li4Ti5O12_Anode_for_Stationary_Energy_Storage)
- [21] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung TAE LEE a Gleb YUSHIN. *Li-ion battery materials: present and future* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2020-12-05]. ISSN 1369-7021. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118?via%3Dihub>
- [22] LiNiCoAlO<sub>2</sub> (Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide) powder. In: *Mtixtl.com* [online]. [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: <https://www.mtixtl.com/EQ-Lib-LNCA810.aspx>
- [23] Charge/discharge Fig.6 (a). In: *Ars.els-cdn.com* [online]. [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0378775318309005-gr5.jpg>
- [24] Crystal structures of LiFePO<sub>4</sub>. In: *Researchgate.net* [online]. 2010 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structures-of-LiFePO-4-and-FePO-4-PO-4-environments-of-phosphorus-have-been\\_fig4\\_231645930](https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structures-of-LiFePO-4-and-FePO-4-PO-4-environments-of-phosphorus-have-been_fig4_231645930)
- [25] Figure 6. Comparison of charge/discharge voltage curves of Li[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5+x</sub>]O<sub>4</sub> with those of LiCoO<sub>2</sub> and LiFePO<sub>4</sub>. In: *Semanticscholar.org* [online]. [cit. 2020-12-14]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Li-ion-rechargeable-battery%3A-a-perspective.-Goodenough-Park/42e965ce07774bc11bf7b270b6249bda7c510fc9/figure/5>
- [26] Lithium Cobalt Oxide – LiCoO<sub>2</sub>. In: *Chemtube3d.com* [online]. [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: [https://www.chemtube3d.com/lib\\_lco-2/](https://www.chemtube3d.com/lib_lco-2/)
- [27] SEM images of the LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>–LiFePO<sub>4</sub> (NMC–LFP). In: *Researchgate.net* [online]. 2016 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z:

[https://www.researchgate.net/figure/SEM-images-of-the-LiNi1-3Mn1-3Co1-3O2-LiFePO4-NMC-LFP-7030-blend-powders-showing-a\\_fig1\\_303711701](https://www.researchgate.net/figure/SEM-images-of-the-LiNi1-3Mn1-3Co1-3O2-LiFePO4-NMC-LFP-7030-blend-powders-showing-a_fig1_303711701)

- [28] Initial charge-discharge curves of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>-xClx cathode materials. In: *Researchgate.net* [online]. 2013 [cit. 2020-12-14]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Initial-charge-discharge-curves-of-LiNi1-3Co1-3Mn1-3O2-xClx-cathode-materials\\_fig5\\_263846083](https://www.researchgate.net/figure/Initial-charge-discharge-curves-of-LiNi1-3Co1-3Mn1-3O2-xClx-cathode-materials_fig5_263846083)
- [29] Crystalline structure of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In: *Researchgate.net* [online]. 2013 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/a-Crystalline-structure-of-spinel-LiMn2O4-and-b-its-corresponding-lithium-diffusion\\_fig6\\_259140458](https://www.researchgate.net/figure/a-Crystalline-structure-of-spinel-LiMn2O4-and-b-its-corresponding-lithium-diffusion_fig6_259140458)
- [30] Charge-discharge profiles of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiMn<sub>1.88</sub>Ge<sub>0.1</sub>Li<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> at 1C. In: *Researchgate.net* [online]. 2011 [cit. 2020-12-14]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Charge-discharge-profiles-of-LiMn2O4-and-LiMn188Ge01Li002O4-at-1C\\_fig2\\_257803939](https://www.researchgate.net/figure/Charge-discharge-profiles-of-LiMn2O4-and-LiMn188Ge01Li002O4-at-1C_fig2_257803939)
- [31] WANG, Zhifu, Yupu WANG, Yinan RONG, Zhi LI a Lin FANTAO. STUDY ON THE OPTIMAL CHARGING METHOD FOR LITHIUM-ION BATTERIES USED IN ELECTRIC VEHICLES. *Energy Procedia*. 2016, (88). ISSN 1013 – 1017.
- [32] OSMANBASIC, Edis. Battery Management Systems–Part 3: Battery Charging Methods. *Engineering.com* [online]. 2020 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://new.engineering.com/story/battery-management-systemspart-3-battery-charging-methods>
- [33] *BU-410: Charging at High and Low Temperatures* [online]. [cit. 2020-10-18]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/charging\\_at\\_high\\_and\\_low\\_temperatures](https://batteryuniversity.com/learn/article/charging_at_high_and_low_temperatures)
- [34] LIU, Zongchang a Yan CHEN. Teplota a život batérie. *Researchgate.net* [online]. 2014 [cit. 2021-06-01]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Lithium-ion-battery-life-vs-temperature-and-charging-rate-36-39-44-45\\_fig2\\_260030309](https://www.researchgate.net/figure/Lithium-ion-battery-life-vs-temperature-and-charging-rate-36-39-44-45_fig2_260030309)
- [35] *BU-502: Discharging at High and Low Temperatures* [online]. [cit. 2020-10-18]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/discharging\\_at\\_high\\_and\\_low\\_temperatures](https://batteryuniversity.com/learn/article/discharging_at_high_and_low_temperatures)

- [36] MA, Shuai, Modi JIANG a Peng TAO. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2018, , 653-666 [cit. 2020-10-20]. ISSN 1002-0071. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007118307536>
  
- [37] *Li-ion Battery Temperature Trends During Charge and Discharge* [online]. [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://directory.qmed.com/sites/default/files/Electrochem%20Li-ion%20Battery%20Temp%20Trends.pdf>
  
- [38] SHABBIR, Hassan, William DUNFORD a Tina SHOA. *State of Health Estimation of Li-Ion batteries using Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2017, , 108-112. ISSN 978-1-5090-3953-1.
  
- [39] KEIL, Peter, Simon F. SCHUSTER, Jörn WILHELM, Julian TRAVI, Andreas HAUSER, Ralph C. KARL a Andreas JOSSEN. Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries. *Iopscience.iop.org* [online]. 2016 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0411609jes#artAbst>
  
- [40] FOLTOVÁ, Anežka. VLIV TLAKU POUŽITÉHO PŘI VÝROBĚ ELEKTROD NA JEJICH VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI. *Vutbr.cz* [online]. Brno, 2017 [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=151262](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=151262)
  
- [41] POPP, Hartmunt, Markus KOLLER, Marcus JAHN a Alexander BERGMANN. Mechanical methods for state determination of Lithium-Ion secondary batteries: A review. *Journal of Energy Storage*. 2020, (32). ISSN 2352-152X.
  
- [42] PODHRÁZSKÝ, Adam. Electrochemická impedanční spektroskopie elektrochemických zdrojů. *Dspace.cvut.cz* [online]. Praha, 2019 [cit. 2021-05-04]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/80466/F3-DP-2019-Podhrazsky-Adam-Diplomova%20prace%20Adam%20Podhrazsky%208.1.2019%20V3.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>
  
- [43] Computed Tomography. *Fda.gov* [online]. 2002 [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <https://www.fda.gov/radiation-emitting-products/medical-x-ray-imaging/what-computed-tomography>

- [44] HeliScan. *Fei.com* [online]. [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: <https://www.fei.com/product/microCT/HeliScan/#gsc.tab=0>
- [45] BADGER, Stephen. MikroCT. *Blue-scientific.com* [online]. 2019 [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <https://www.blue-scientific.com/helical-micro-ct/>
- [46] BOUDNÝ, Petr. ANALÝZA SIGNÁLŮ AKUSTICKÉ A ELEKTROMAGNETICKÉ EMISE. *Vutbr.cz* [online]. Brno, 2009 [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=15750](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=15750)
- [47] *Interface* [online]. 2016, [cit. 2021-06-02]. Dostupné z: <https://issuu.com/ecs1902/docs/2016-if-fal-web-issu>



## ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

Skratky:

|                              |     |                                              |
|------------------------------|-----|----------------------------------------------|
| NCA(LiNiCoAlO <sub>2</sub> ) | ... | Lítium-nikel-kobalt-hliník oxidová (batéria) |
| NMC(LiNiMnCoO <sub>2</sub> ) | ... | Lítium-nikel-mangán-kobalt oxidová (batéria) |
| LFP(LiFePO <sub>4</sub> )    | ... | Lítium-železo-fosfátová (batéria)            |
| Co                           | ... | Kobalt                                       |
| Fe                           | ... | Železo                                       |
| P                            | ... | Fosfát                                       |
| Mn                           | ... | Mangán                                       |
| Ni                           | ... | Nikel                                        |
| AE                           | ... | Akustická emisia                             |
| FFT                          | ... | Rýchla Fourierová transformácia              |
| STFT                         | ... | Shot-Time Fourier transform                  |
| EIS                          | ... | Elektrochemická impedančná spektroskopia     |
| SEI                          | ... | Pevné elektrolytné medzivrstvie              |