



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 ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO LI-ION
AKUMULÁTORY POMOCÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE**

STUDY OF THE ELECTRODE MATERIALS FOR LI-ION ACCUMULATORS BY ELECTRON MICROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Oleksii Kaplenko

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2018

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Oleksii Kaplenko

ID: 164742

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Studium elektrodových materiálů pro Li-Ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte historii a vývoj soudobých lithno-iontových akumulátorů, princip jejich funkce a materiály, které se v těchto akumulátorech využívají. Dále prostudujte základní princip funkce elektronového rastrovacího mikroskopu a přidružených analytických metod. Pomocí ex-situ elektronové mikroskopie studujte vlastnosti vybraných elektrodových materiálů pro Li-Ion akumulátory za zvýšených teplot. Dále studujte jejich vlastnosti za použití dalších fyzikálních metod a následně se pokuste pozorovat změny probíhající při zvyšování teploty in-situ v komoře elektronového mikroskopu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

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

Konzultant: Ing. Libor Novák

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Cílem této práce je popsat vliv teploty na strukturu a chemické složení elektrodových materiálů pro Li-Ion akumulátory. V teoretické části práce je popsána obecná problematika a terminologie baterií a jejich dělení. Ke každému druhu baterií je blíže popsáno několik konkrétních typů. Samostatná kapitola je věnována lithiovým článkům, a to hlavně Li-Ion akumulátorům. Vzhledem k rozmanitosti složení lithium-iontových akumulátorů jsou v dalších podkapitolách hlouběji rozebrány nejpoužívanější katodové (s důrazem na LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) a anodové materiály (s důrazem na $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Další kapitola popisuje použité analytické metody, a to elektronovou mikroskopii, energiovo-disperzní spektroskopii a termomechanickou analýzu. Praktická část je věnován popisu jednotlivých experimentů a dosažených výsledků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Baterie, primární články, sekundární články, lithium-iontové články, katodový materiál, anodový materiál, LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ teplotní stabilita, rastrovací elektronová mikroskopie, energiovo-disperzní spektroskopie, termomechanická analýza.

ABSTRACT

The aim of this work is to describe the influence of temperature on the structure and chemical composition of electrode materials for Li-ion accumulators. Theoretical part of this thesis contains described terminology and general issues of batteries and their division. Every kind of battery is provided with a closer description of a specific battery type. A separate chapter is dedicated to lithium cells, mainly Li-ion batteries. Considering various composition of Li-ion batteries, the next subchapters deeply analyzes the most used cathode (with an emphasis on the LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) and anode materials (with an emphasis on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). The next chapters describe the used analytical methods: electron microscopy, energy dispersion spectroscopy and thermomechanical analysis. The practical part is devoted to the description of the individual experiments and the achieved results.

KEYWORDS

Battery, primary cells, secondary cells, lithium-ion cells, cathode material, anode material, LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, thermal stability, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, thermomechanical analysis.

KAPLENKO, O. *Studium elektrodových materiálů pro Li-Ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda, Ph. D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Studium elektrodových materiálů pro Li-Ion akumulátory pomocí elektronové mikroskopie*, jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrální práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph. D. a konzultantu Mgr. Liboru Novákovi, Ph. D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování práce. Závěrem bych rád poděkoval firmě ThermoFisher Scientific za poskytnutí elektronových mikroskopů pro analýzu elektrodoových materiálů.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Obsah	4
Úvod	7
1 PROBLEMATIKA BATERIÍ	8
1.1 Terminologie.....	8
1.1.1 Kapacita baterie:	8
1.1.2 Napětí baterie:	9
1.1.3 Vnitřní odpor:	9
1.1.4 Nabíjecí/vybíjecí proud.....	9
1.1.5 Energie baterie	9
1.1.6 Rozsah pracovních teplot.....	9
1.1.7 Životnost baterie	10
1.1.8 Skladovatelnost baterie	10
1.1.9 Plynování	10
1.1.10 Paměťový efekt.....	10
2 Rozdělení baterií	11
2.1 Primární články.....	11
2.1.1 Leclanchéův (suchý) článek.....	11
2.1.2 Zinkovo-chloridový článek.....	12
2.1.3 Alkalický článek	12
2.2 Sekundární články.....	13
2.2.1 Olověný akumulátor	14
2.2.2 Niklkadmiový akumulátor	15
2.2.3 Edisonův (Ni-Fe) akumulátor	15
2.2.4 Nikl-metalhydridový (Ni-MH) akumulátor	16
2.2.5 Lithium-iontový (Li-Ion) akumulátor	17
3 LITHIOVÉ BATERIE	18
3.1 Funkční princip lithium-iontových baterií.....	18
3.2 Parametry a konstrukce lithium-iontových baterií.....	20
3.3 Elektrolyty	21
3.4 Anodové materiály.....	22
3.4.1 Anody na bázi uhlíku.....	22

3.4.2	Anody na bázi titanátu lithia	24
3.4.3	Anody na bázi křemíku	25
3.4.4	Anody na bázi germánia	25
3.4.5	Ostatní anodové materiály	25
3.5	Katodové materiály	26
3.5.1	LiCoO ₂	27
3.5.2	LiNiO ₂	27
3.5.3	LiMn ₂ O ₄	27
3.5.4	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂ (NMC)	28
3.5.5	LiFePO ₄ (LFP)	28
4	Použité Analytické metody	31
4.1	Rastrovací elektronový mikroskop	31
4.2	Interakce primárních elektronů s pevnou látkou	32
4.3	Rentgenová spektrální mikroanalýza	35
4.4	Termomechanická analýza (TMA)	35
5	Praktická část	36
5.1	Bezpečnost lithiových baterii	36
5.2	Teplotní stabilita katodových materiálů	36
5.3	Teplotní stabilita anodových materiálů	37
5.4	Použité přístroje	38
5.4.1	Vysokoteplotní žíhací pec LAC	38
5.4.2	In-situ hot stage	38
5.5	Potvrzení funkčnosti Hot stage	41
5.6	Příprava a analýza elektrodových materiálů	41
5.6.1	LFP	41
5.6.2	NMC	44
5.6.3	LTO a grafit	46
5.7	EDS analýza vzorků žíhaných ve vysokoteplotní peci	49
5.8	Pozorování vzorků In-situ v komoře mikroskopu za vysokých teplot ...	52
5.9	Termomechanická analýza	56
6	Závěr	59
	Literatura	61

Seznam obrázků	65
Seznam tabulek	67
Seznam použitých zkratek	68

ÚVOD

Množství elektronických zařízení využívaných v moderní době se zvyšuje každým dnem. Tento jev je spojen s rostoucí potřebou elektrických zdrojů k jejich napájení. Naprostá většina přenosných zařízení, jako jsou mobilní telefony nebo notebooky, jsou napájeny z lithium-iontových (Li-Ion) článků. První primární lithiové články byly vynalezeny v polovině šedesátých let 20. století. Vyznačovaly se vysokou kapacitou a nízkou úrovní samovybíjení. První komerční zařízení s Li-Ion sekundární baterií se objevilo v roce 1991. Jednalo se o kameru vyrobenou společností SONY.

Li-Ion baterie mají vysoké typické jmenovité napětí 3,6 V (konkrétní hodnota závisí na materiálu elektrolytu a elektrod) ve srovnání s 1,2V *NiCd* a *NiMH* bateriemi. [1] Hustota energie Li-Ion baterií je velmi vysoká a dosahuje hodnoty vyšší než 200 Wh/kg. Další výhodou je nízká úroveň samovybíjení, která se zpravidla pohybuje okolo několika procent za měsíc, ovšem silně závisí na teplotě skladování. Samovybíjení *NiMH* baterií se pohybuje od 20% do 25% a u *NiCd* baterií je od 15% do 20%. [2]

Li-Ion baterie lze obvykle nabíjet více než tisíckrát, speciální typy mohou být nabíjeny i 12000krát [3]. Neobsahují toxické kovy jako olovo nebo kadmium a obvykle odolávají teplotám od -20 °C do 60 °C [3]. Li-Ion baterie byly v minulosti dražší alternativou k ostatním typům baterií, ale jejich cena postupně klesá. Jejich přibližná cena je nyní 250 \$/kWh (závisí na konkrétním typu). [3]

Li-Ion baterie mají také některé nevýhody. Mezi ty patří zejména omezený proud nabíjení a vybíjení a snižování jmenovitého napětí při vybíjení. Pokles napětí může být pro některé aplikace problematický, ale na druhou stranu je dobrým indikátorem pro monitorování úrovně vybíjení. Li-Ion baterie jsou citlivé na přebíjení a nadměrné vybíjení. [1] Oba tyto stavy mohou mít za důsledek nezvratné změny, které zbytečně způsobí poškození baterie. Zvláště nežádoucí je přebíjení, neboť může vést až k úplnému zničení baterie.

Díky vývoji nových technologií jsou požadavky kladené na Li-Iontové baterie stále vyšší a používané technologie výroby Li-Ion akumulátorů se blíží fyzickým omezením. Z tohoto důvodu jsou předmětem výzkumu nové materiály pro Li-Ion baterie a zejména materiály pro kladné a záporné elektrody těchto baterií.

Jedním z největších problémů současných lithium-iontových akumulátorů je teplotní stabilita. Některé aktivní materiály jsou tepelně stabilnější než jiné, ale obvykle využívané materiály s vysokou kapacitou se vyznačují nižší teplotní stabilitou. Během zahřívání dochází zvláště k rozkladu katodového materiálu, ale rovněž i k destrukci dalších částí akumulátoru, jako je anodový materiál, pojivo a elektrolyt. Z tohoto důvodu byla testována celá elektroda obsahující katodový materiál, včetně pojiva a vodivého uhlíku naneseného na hliníkový kolektor. Byly studovány strukturní změny probíhající až do 400 °C pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), změny chemického složení v elektrodě pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS) a rozměrové změny zkušební vzorku za zvýšené teploty pomocí termomechanické analýzy (TMA).

1 PROBLEMATIKA BATERIÍ

Všechny baterie pracují na principu elektrochemických reakcí. Baterie je zařízení, které modifikuje chemickou energii obsaženou v aktivních materiálech v elektrickou energii pomocí elektrochemických reakcí oxidace a redukce. Je-li možná zpětná reakce, jedná se o sekundární baterii. [4]

Základní stavební jednotkou baterie je článek. Článek je základním elektrochemickým zdrojem, který dodává elektřinu přímou přeměnou chemické energie. Připojením jednotlivých článků do série nebo paralelně se vytvoří baterie jako celek. Každá buňka se skládá ze dvou elektrod (kladné a záporné elektrody), vodivého roztoku (elektrolytu) a separátoru. [4]

- Anoda - je záporná elektroda, která přenáší záporně nabité částice a během elektrochemické reakce je oxidována.
- Katoda - je kladná elektroda přijímající záporně nabité částice a během elektrochemické reakce dochází k její redukci
- Elektrolyt - je iontový roztok, který slouží jako médium pro přenos náboje mezi anodou a katodou.
- Separátor - je perforovaný nebo porézní izolátor schopný zadržovat elektrolyt ve svém objemu.

Elektrody významně ovlivňují výkon a životnost článku. Obecně se skládají z nosní části, kolektoru a aktivního materiálu, který se účastní redoxní reakce. Separátor se skládá z porézní membrány umístěné mezi elektrodami, která slouží k volnému přechodu iontů a k zabránění vnitřních zkratů v důsledku přímého elektrického kontaktu obou elektrod. V případě dostatečné elektrické izolace elektrod v důsledku jejich velké vzdálenosti není separátor požadován. Elektrolyt vyplňuje vnitřní prostředí článku a jeho úkolem je přenášet ionty mezi oběma elektrodami. Ve většině případů jde o elektrolyty v kapalně fázi, ale mohou být také přítomny v gelové, pastovité nebo pevné konzistenci. [5]

1.1 Terminologie

Pro popis a porovnání baterií existují určité pojmy, které jsou v souladu s terminologií.

1.1.1 Kapacita baterie:

Kapacita baterie udává množství elektrického náboje (energie), které je baterie schopna při svém vybíjení dodat (případně přijmout při nabíjení) a její jednotkou je ampérhodina (Ah) nebo při menších bateriích častěji používána miliampérhodina (mAh). Kapacita baterie je závislá na použitých materiálech, na velikosti baterie a na zapojení článků.

- Skutečná kapacita - kapacita baterie měřená za určitých podmínek a může se lišit v závislosti na změnách vnějších faktorů.
- Jmenovitá kapacita - kapacita udávaná výrobcem, měřená při nastavené době vybíjení, vybíjecím proudu a okolní teplotě.
- Měrná kapacita - množství elektrického náboje na jednotku hmotnosti aktivní látky.

Uvádí se v Ah/g nebo mAh/g. Toto je teoreticky vypočtená kapacita v závislosti na množství a typu účinného materiálu použitého v článku. [4]

1.1.2 Napětí baterie:

- Skutečné napětí - napětí měřené na svorkách baterie v závislosti na aktuálních podmínkách.
- Jmenovité napětí - napětí udávané výrobcem podle specifikované normy. Určuje se jako průměrné napětí každé baterie.
- Měrné napětí - teoretické napětí vypočítané z potenciálu anodové oxidace a redukčního potenciálu katody. [4]

1.1.3 Vnitřní odpor:

Vnitřní odpor baterie v praxi udává aktuální impedanci. Hodnota vnitřního odporu se může lišit podle teploty, věku baterie a dalších faktorů. Ovlivňuje velikost vybíjecího proudu (čím nižší je vnitřní odpor, tím vyšší proud lze odebrat). Záleží na typu použitého materiálu, na konstrukci baterie atd. Podle velikosti vnitřního odporu dělíme baterie na:

- Měkké baterie - baterie s vysokým vnitřním odporem.
- Tvrdé baterie - baterie s nízkým vnitřním odporem.

1.1.4 Nabíjecí/vybíjecí proud

Jde o proud, kterým by se měl článek správně nabíjet/vybíjet a jeho velikost závisí na kapacitě baterie - označuje se jako C (např. pro baterii 1600 mAh, $1C = 1,6A$).

1.1.5 Energie baterie

Kapacita baterie může být vyjádřena také ve watthodinách (Wh). Jde o násobek ampérhodinové kapacity a jmenovitého napětí baterie. Uvádí, kolik energie může baterie vydat za hodinu.

- Gravimetrická hustota energie - množství energie ve watthodinách na jednotku hmotnosti. Je udávána v Wh/kg. V zahraniční literatuře se v případě použití Wh/kg, používá se termín "měrná energie".
- Volumetrická hustota energie - udává množství energie baterie ve watthodinách na jednotku objemu. Uvádí se ve Wh/l.

1.1.6 Rozsah pracovních teplot

Jde o rozsah pracovních teplot baterie. Tento interval může být odlišný při vybíjení a nabíjení baterie a závisí hlavně na použitých aktivních materiálech.

Při vybíjení se mohou baterie v důsledku prudkého vybíjecího proudu docházet ke zvýšení teploty, což může mít za následek zničení baterie, vytečení elektrolytu nebo v lepším případě jen zhoršení vlastností či snížení životnosti.

Při nabíjení při vysoké teplotě může dojít k lavinovému jevu, což může mít za následek samovolnou chemickou reakci aktivních látek, která zničí baterii. Čím vyšší je nabíjecí proud, tím nižší je maximální povolená teplota nabíjení.

1.1.7 Životnost baterie

Vyjadřuje se počtem nabíjecích a vybíjecích cyklů, které by teoreticky měla baterie zvládnout. Je zaručena výrobcem a standardizována. Není možné jej specifikovat přesně proto, že závisí na způsobu nabíjení a vybíjení.

1.1.8 Skladovatelnost baterie

Indikuje dobu, po kterou je teoreticky možné skladovat baterii bez významného nebo nezvratného zhoršení jejích parametrů. U každé aktivované baterie dochází během neužívání k samovybíjení v důsledku nezastavitelných chemických procesů. Výjimkou jsou tzv. náhradní nebo záložní baterie, které jsou během skladování chemicky neaktivní.

1.1.9 Plynování

Při nabíjení/přebíjení některých typů baterií se voda H_2O může rozložit na vodík a kyslík. V případě uzavřené nádoby tak dochází ke zvýšení tlaku, což může vést k porušení nádoby a k vytečení elektrolytu. V mnoha bateriích jsou proto instalovány větrací otvory a je nutné chybějící vodu (součást elektrolytu) doplňovat. Typickým příkladem baterií trpícím plynováním jsou olověné akumulátory.

1.1.10 Paměťový efekt

Jde o jev, kdy neúplně vybitou baterii dobijeme a při opětovném vybíjení se vybije jen do předchozí úrovně (článek si zapamatuje stav před začátkem dobíjení) a potom dochází k předčasnému poklesu napětí. Poslední výzkumy tvrdí že tento jev je založen na nárůstu odporu nevybité aktivní hmoty. Řešením je nechat článek občasně zcela vybit. Vhodné je při nabíjení $NiCd$ článků použít nabíječku, která nejprve články vybije a omezí tak vznik usazenin.

2 ROZDĚLENÍ BATERIÍ

Hlavní a základní rozdělení baterií se týká možnosti nabíjení. Baterie, které lze vybit pouze jednou, se nazývají primární baterie a baterie, které jsou schopny pomocí reverzní reakce opětovného nabíjení se nazývají sekundární baterie nebo akumulátory. Speciálním typem baterií jsou palivové články, ve kterých při tvorbě elektrického proudu probíhá tzv. "studené spalování" paliva. Jiné možné typy dělení jsou např. podle tvaru, podle napětí, podle elektrochemického systému, počtu článků, nebo velikosti. Tyto dělení jsou normalizovány podle IEC (International Electrotechnical Commission) a ANSI (American National Standards Institute). Pokud jde o různé typy baterií, každý druh má své vlastní konkrétní použití, výhody a nevýhody.

2.1 Primární články

Tento druh baterií nelze dobít a jsou určeny pouze k jednorázovému použití a vybitím se znehodnotí. Při elektrochemické reakci dochází k pouhé konzumaci chemických látek a oxidačně-redukční reakce jsou nevratné. Při pokusu o jejich opětovné nabíjení může dojít v článku k plynování a k prosakování elektrolytu. [4] [5]

Výhodou primárních baterií je nízká cena, nízká hmotnost a vysoká hustota energie. V blízké minulosti byly hojně rozšířené, ale postupně bývají nahrazovány v mnoha zařízeních sekundárními bateriemi. Přesto se stále používají v mnoha přenosných zařízeních s malým výkonem, hodinky, hračky a další.

Velké množství primárních článků tvoří tzv. "Suché články". Suché články jsou primární články, jejichž elektrolyt je ve formě pasty nebo gelu a je obsažen v absorpčním materiálu nebo v separátoru, a tudíž neobsahuje žádný volný elektrolyt. Většina suchých článků má knoflíkový nebo válcový tvar s anodou ze zinku, případně v menší míře z hořčíku nebo kadmia. Katoda je nejčastěji vyrobena z oxidu manganičitého MnO_2 (burel). Velká část suchých článků během vybíjení produkuje plyny, kterým musí být umožněno uniknout, aby nedošlo k poškození článku. [4] [5]

Mezi nejčastěji využívané suché články v současnosti patří alkalické články válcovitého tvaru s katodou z MnO_2 . Jejich výroba je v současné době šetrná k životnímu prostředí a není nákladná. [5]

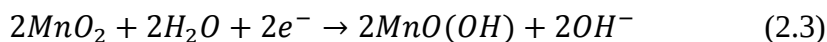
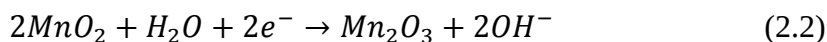
2.1.1 Leclanchéův (suchý) článek

Jedná se o zinko-uhlíkový článek. Skládá se ze zinkové nádoby, která tvoří anodu, oxidu manganičitého MnO_2 rozpuštěného v elektrolytu tvořícího katodu a uhlíkové tyčinky, která slouží jako kolektor katodového proudu. Elektrolyt je tvořen roztokem salmiaku NH_4Cl a grafitového prášku. Elektrolyt spolu s MnO_2 je zahuštěný do pastovité nebo gelové konzistence. Pšeničná mouka, papír, sádra nebo jiné škrobové látky se používají k zahuštění. MnO_2 je aktivní materiál katody, ale kvůli své vysoké rezistivitě se mísí s grafitovým práškem, který zvyšuje vodivost. Napětí naprázdno Leclanchéova článku se pohybuje okolo 1,5 V a jeho energetická hustota dosahuje 80 Wh/kg. Je to často používaný, poměrně spolehlivý a levný zdroj energie v minulosti. [4] [5]

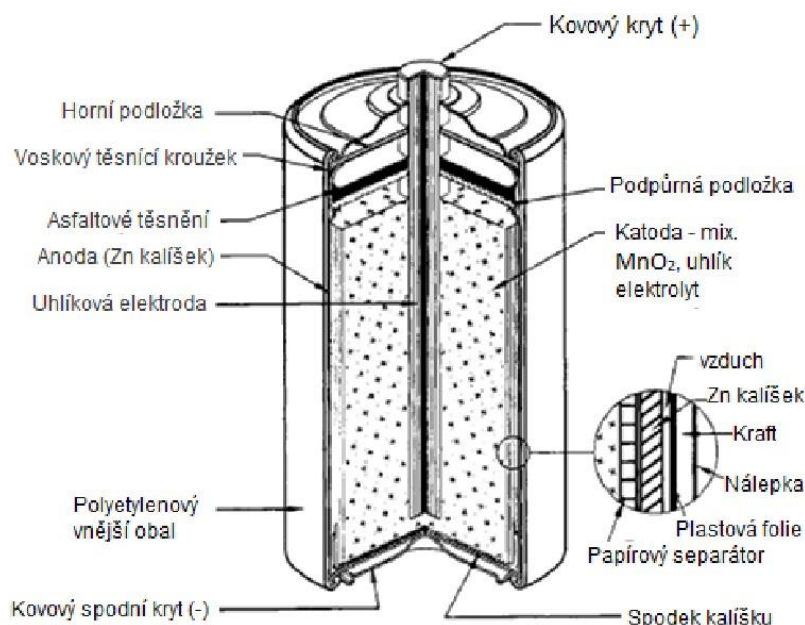
Na anodě probíhá oxidace zinku:



kde se Zn^{2+} rozpouští v elektrolytu a elektrony cestují do katody, kde se podílejí na redukční reakci, která je podstatně složitější:



Některé ze vznikajících látek nejsou dobře elektricky vodivé, což způsobuje nárůst vnitřní rezistivity článku a pokles napětí. Článek se pokládá za vybitý, jestliže napětí klesne pod 0,9 V. Problémem těchto článků je častý únik agresivního elektrolytu a rychlý pokles napětí, což zkracuje jeho životnost. [5]



Obr. 2.1 Složení válcovitého zinko-uhlíkového článku [4]

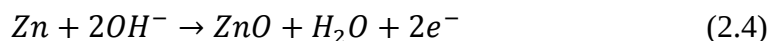
2.1.2 Zinkovo-chloridový článek

Jedná se o vylepšenou náhradu zinko-uhlíkového článku. Elektrolyt v případě zinko-chloridového článku tvoří chlorid zinečnatý ZnCl_2 (u některých výrobců smíchaný s NH_4Cl), anoda je tvořena opět zinkem a katoda burelem obohaceným o uhlík, kvůli lepší vodivosti. Tento typ elektrolytu je méně náchylný k úniku což prodlužuje životnost a skladovatelnost baterie, ale na úkor vyšší ceny. [4]

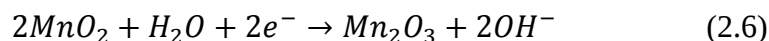
2.1.3 Alkalický článek

Jedná se o variantu suchého článku. Anoda je opět tvořena zinkem a katoda oxidem manganičitým smíchaným s práškovým grafitem nebo sazi. Kyselý roztok NH_4Cl je nahrazen koncentrovaným zahuštěným roztokem hydroxidu draselného KOH či hydroxidu sodného NaOH . Uhlíková tyč je nahrazena ocelovou tyčí nebo mosaznou trubicí. [5]

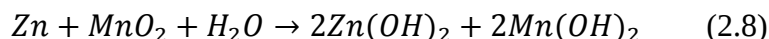
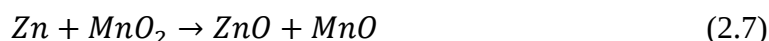
Anodová reakce:



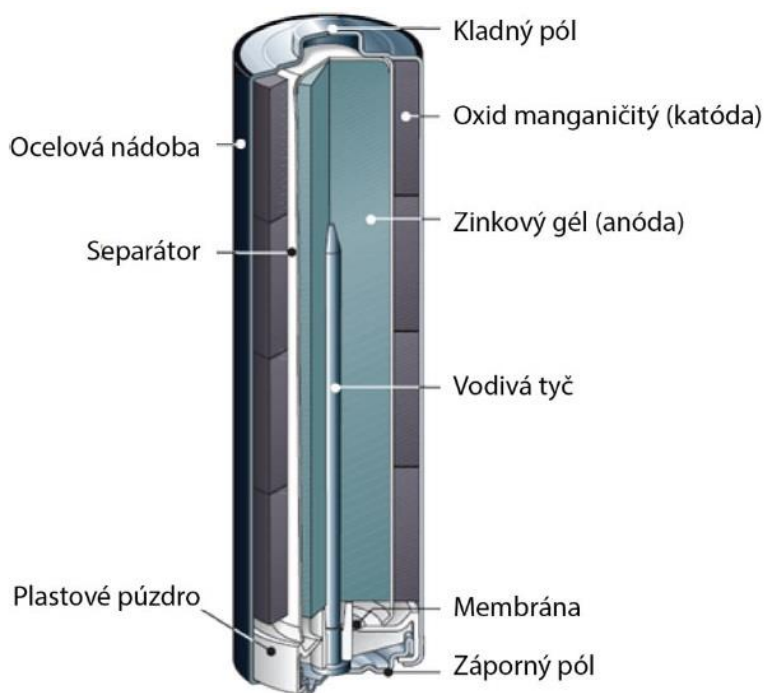
Katodová reakce:



Celková rovnice:



Podobně jako u zinko-uhlíkového článku se napětí naprázdno pohybuje kolem 1,5 V, ale energetická hustota v případě válcových typů pohybuje okolo 150 Wh/kg a 80 Wh/kg u knoflíkového typu. Oproti zinko-uhlíkovému článku jsou alkalické články sice dražší ale bezpečnější a parametricky přijatelnější. V současné době se jedná o nejčastěji používané primární články. [5]



Obr. 2.2 Složení válcovitého alkalického článku s MnO_2 [5]

2.2 Sekundární články

Jedná se o opakovatelně dobíjitelné články. Dobíjení takových článku probíhá průchodem elektrického proudu v opačném směru než při vybíjení, kdy dochází k reverzní reakci. Sekundární baterie jsou také označovány jako akumulátory. Využívají se zejména v elektrických zařízeních, v nichž po vybití baterie je nežádoucí nebo nemožné baterii vyměnit a je výhodnější ji raději znovu dobít. Uplatnění nacházejí v mnoha elektrických

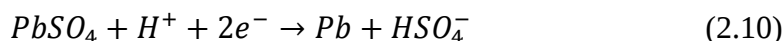
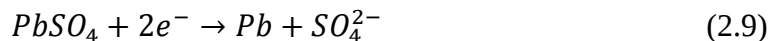
přenosných zařízeních, jako jsou mobilní telefony, nebo elektrické nářadí. V současné době jejich využití stoupá také díky zvyšujícímu se trendu využívání elektromobilů, kde je výhodnější baterie opět dobít, než je vyměnit. Sekundární baterie se vyznačují vysokou hustotou energie, plochými vybíjecími křivkami a dobrým výkonem při nízkých teplotách. [4]

2.2.1 Olověný akumulátor

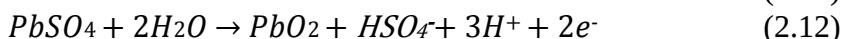
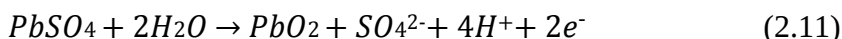
Nejstarším a nejpoužívanějším typem opakovatelně dobíjecích baterií je olověný akumulátor vynalezený v roce 1859 francouzským fyzikem Gastonem Plantém. Za posledních 150 let prošel mnoha změnami a je hojně využíván dodnes. Olověné akumulátory jsou levné a mají dobrý výkon, dobrou spolehlivost a dostatečný životní cyklus. Nejznámějším využitím těchto typů baterií je využití v automobilovém průmyslu jako autobaterie.

Olověný akumulátor se skládá z páru olověných desek, ponořených do nádoby s elektrolytem v podobě kyseliny sírové H_2SO_4 zředěné s destilovanou vodou H_2O . Ve vodném roztoku se mnoho molekul H_2SO_4 rozkládá na anionty SO_4^{2-} , HSO_4^- a kationty H^+ . Z olověných elektrod se uvolňují kationty olova Pb^{2+} , které se slučují s anionty SO_4^{2-} a pokrývají elektrody vrstvou síranu olovnatého $PbSO_4$. Před nabíjením je elektrický potenciál mezi olověnými deskami nulový a nelze říci, která z nich je anoda a která katoda. Po připojení akumulátoru na zdroj stejnosměrného napětí dochází k nabíjení a začne probíhat elektrolyza. Kationty H^+ jsou přitahovány k záporné elektrodě a anionty SO_4^{2-} a HSO_4^- ke kladné elektrodě. [6]

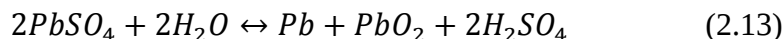
Anodová reakce:



Katodová reakce:



Celková reakce:



Po skončení nabíjení je elektroda připojena na kladný pól pokrytá vrstvou oxidu olovnatého PbO_2 a záporná elektroda pokrytá vrstvou houbovitého olova. Výhodou olověného akumulátoru je, že v případě správného nabíjení nedochází k degradaci či redukci chemických látek a množství látek obsažených v elektrolytu tedy zůstává nezměněno. V případě přílišného nabíjení olověného akumulátoru dojde k rozložení velkého množství $PbSO_4$ a začne se rozkládat voda na vodík a kyslík, což způsobí plynování článku. Mohutné plynování je však nežádoucí a může snížit životnost akumulátoru.

Olověné akumulátory mají mnoho podob a konstrukcí, které závisí zejména na jejich využití. Dělíme je například na konvenční, startovací, trakční, staniční, spirálové, gelové a ventilem řízené (VRLA) akumulátory. [4] [6]

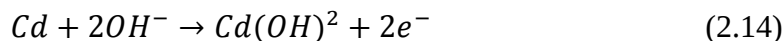
2.2.2 Niklkadmiový akumulátor

Aktivním materiálem kladné elektrody tohoto typu baterií je oxyhydroxid niklu $NiOOH$ a záporné elektrody houbovitě kadmium Cd . Aktivní materiál obou elektrod je nerozpustný v elektrolytu, a tak mají obě elektrody dlouhou životnost. Elektrolytem je roztok hydroxidu draselného KOH . Vyrábějí se zejména v uzavřeném provedení. Výhodou těchto baterií je, že jsou kompletně uzavřeny a nevyžadují údržbu a mají dlouhou životnost a skladovatelnost v jakémkoli stavu nabíjení. Tyto články se vyznačují malým množstvím elektrolytu a elektrodami konstruovanými tak, aby se v jejich blízkosti plyný vodík a kyslík měnily opět na vodu. Díky zvolené konstrukci nedochází k plynování a baterie tak může být přebíjena. Nevýhodou je toxicita a cena použitého kovu, kadmia. Tento typ baterií podléhá tzv. paměťovému efektu. [4] [6]

Niklkadmiové články se využívají v mnoha přenosných zařízeních, jako startovací akumulátory, v satelitech, v řízených střelách. V nedávné minulosti byly používány převážně v přenosných elektronických zařízeních, jako jsou notebooky nebo mobilní telefony, ale později byly vytlačeny moderními niklmetalhydritovými a lithium-iontovými akumulátory. [6]

Existuje mnoho modifikací $Ni-Cd$ článků, ale princip a konstrukce zůstává vždy téměř stejný. Elektrody jsou tvořeny mřížkou vyrobenou z niklu nebo poniklované oceli na kterou je ve formě pasty, elektrochemicky nebo pomocí vakuové techniky nanášen aktivní materiál. Vyrábějí se ploché nebo se svíjejí spolu se separátorem. Separátor bývá tvořen z nylonových nebo anorganických vláken či z polypropylenu. Roztok KOH se ředí destilovanou vodou. Uzavřené články obsahují však jen minimum elektrolytu.

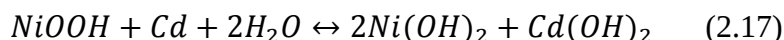
Anodová reakce:



Katodová reakce



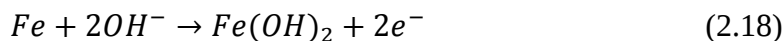
Celková reakce:



2.2.3 Edisonův (Ni-Fe) akumulátor

Tato baterie byla vytvořena v roce 1901 a nese jméno po Thomasovi Edisonovi, který čerpal z výzkumů Waldemara Jungnera (tvůrce $NiCd$ akumulátoru). Edison vyráběl a využíval tento typ baterií ve svých elektrických autech, protože byly v mnoha ohledech lepší než dosud používané olověné akumulátory. Princip je úplně stejný jako u $Ni-Cd$ baterií, ale kadmiová anoda byla nahrazena železnou. Vzhledem k nízké rozpustnosti hydroxidu železnatého je nabíjení a vybíjení těchto typů článků velmi pomalé. Jejich výhodou je nižší cena použitého materiálu. Nevýhodou je ale nižší účinnost nabíjení a plynování.

Anodová reakce:

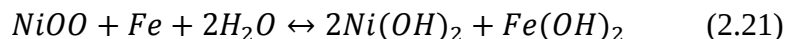




Katodová reakce:



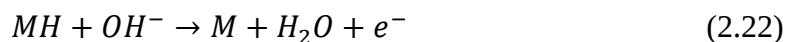
Celková reakce:



2.2.4 Nikl-metalhydridový (Ni-MH) akumulátor

Jedná se o vylepšení niklkadmiových akumulátorů. Jedná se o relativně novou technologii s podobnými vlastnostmi jako nikl-kadmiové baterie. Rozdílem je, že namísto kadmia využívají nikl-metalhydridové akumulátory slitiny kovů schopné absorbovat vodík do své krystalické mřížky. Aktivní materiál kladné elektrody je stejně jako u *Ni-Cd* a *Ni-Fe* akumulátorech oxyhydroxid niklu *NiOOH*. Materiálem pro zápornou elektrodu jsou slitiny kovů jako např. *Pd*, *V*, *Ti*, *Zr*, *Ni*, *Cr*, *Co*, *Sn*, *Fe* a podobně. Taková elektroda má typicky vyšší energetickou hustotu než kadmiová elektroda, což umožňuje použití kladné elektrody s větším objemem. Výsledkem je zvýšení kapacity a životnosti výrobku. Další výhodou je jejich dlouhodobá skladovatelnost a díky absenci kadmia ekologická nezávadnost. [4] [6]

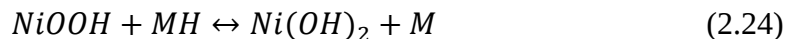
Anodová reakce:

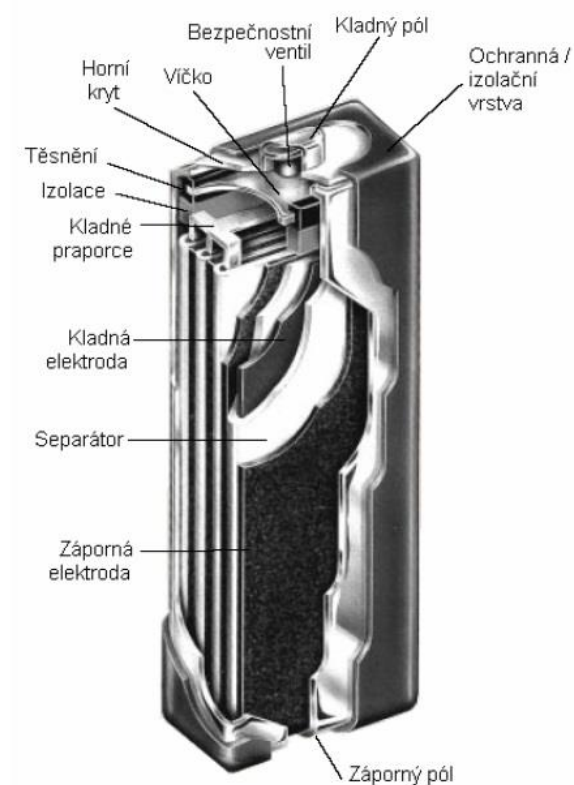


Katodová reakce:



Celková reakce:





Obr. 2.3 Složení prizmatického nikl-metalhydridového článku [6]

Podobně jako nikl-kadmiové články i *Ni-MH* trpí paměťovým efektem. Na rozdíl od *Ni-Cd* jsou více náchylné na přebíjení. Díky vyšší kapacitě a životnosti článku oproti *Ni-Cd* a jiným hodnotám srovnatelným s *Ni-Cd*, *Ni-MH* baterie nahrazují *Ni-Cd* v noteboocích, mobilních telefonech, elektrických nářadích a jiných zařízeních, kde je prvořadá zejména nízká cena baterie vzhledem ke dlouhé životnosti. Dokonce i tyto baterie jsou postupně vytlačovány v mnoha zařízeních lithiem-iontovými bateriemi, které jsou charakterizovány ještě vyšší energetickou hustotou a specifickou energií. [4] [6]

2.2.5 Lithium-iontový (Li-Ion) akumulátor

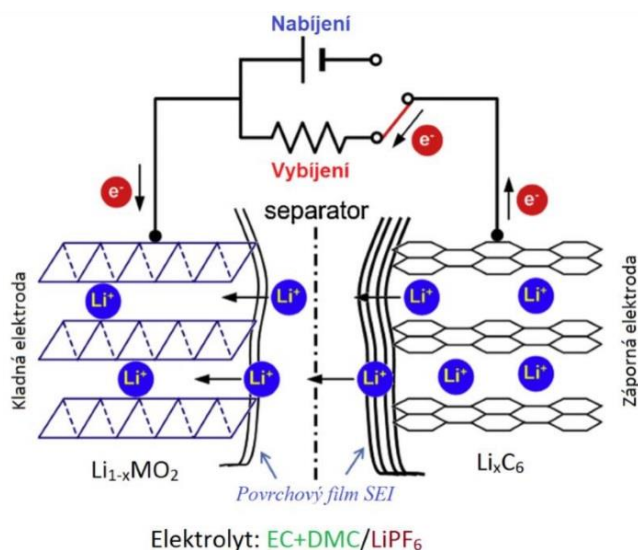
Jedná se o jeden z nejpokročilejších a současně nejslibnějších typů sekundárních akumulátorů. Plně nabitý článek má napětí naprázdno okolo 3,7 V (v závislosti na aktivních materiálech elektrod), hustotu energie od 100 do 270 Wh/kg (případně 250 až 700 Wh/l) a výkon 300 až 1500 W/kg. [4] [6] Tomuto typu článků je věnována samostatná kapitola (3. Lithiové baterie).

3 LITHIOVÉ BATERIE

Lithium-iontové baterie je termín pro širokou škálu elektrochemických zdrojů, které používají ionty lithia jako nosičů náboje. Existuje mnoho typů lithium-iontových baterií s různými parametry. Materiál elektrod a elektrolyt ovlivňují jmenovité napětí, počet nabíjecích cyklů, teplotní charakteristiky atd. Následující podkapitoly popisují princip činnosti Li-Iontových baterií, jejich konstrukci a materiály používané pro elektrody a elektrolyt.

3.1 Funkční princip lithium-iontových baterií

Princip činnosti Li-Ion baterií bude popsán na běžném typu s katodou z materiálu $LiCoO_2$ a grafitovou anodou. Proudové kolektory jsou obvykle vyrobeny z hliníku (katoda) a mědi (anoda). Proces nabíjení a vybíjení je schematicky znázorněn na Obr. 3.1. Ionty lithia se pohybují z grafitové anody do katody z $LiCoO_2$. Tento proces způsobuje, že elektrony ve vnějším obvodu se pohybují od anody ke katodě. Proces vybíjení je reverzní - elektrony z vnějšího zdroje se pohybují směrem k anodě a ionty lithia se pohybují od katody k anodě. Elektrolyt je vodivý pro ionty, ale nevodivý pro elektrony.



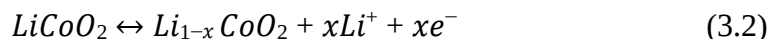
Obr. 3.1 Nabíjení a vybíjení v lithium-iontové baterii [3]

Při nabíjení a vybíjení dochází k chemickým změnám na katodě a anodě. Tento proces je popsán rovnicí 3.1 a 3.2. Obě tyto reakce probíhají současně a jsou spojeny s výměnou elektronů přes vnější obvod. Proces nabíjení probíhá z levé strany rovnice do pravé. Během vybíjení se ionty lithia z grafitové anody pohybují ke katodě $LiCoO_2$. Elektrony vzniklé během anodové oxidační reakce protékají vnějším obvodem ke katodě, kde způsobují redukci iontů lithia. [8]

Anodová reakce:



Katodová reakce:



Proces probíhající na grafitové anodě a katodě na bázi oxidu kovu a lithia se nazývá interkalace. Je to reverzibilní začlenění jedné částice (atom nebo ion) mezi dvě další částice. Lithium tvoří pevný roztok s interkalačním uzlem. V případě grafitové anody je to začlenění iontů lithia mezi atomy uhlíku. Grafit se skládá z vrstev vytvořených z atomů uhlíku spojených kovalentní vazbou do šestiúhelníků. Tyto vrstvy jsou spojeny slabými van der Wellsovy silami. Tato struktura umožňuje začlenění iontů lithia. Katodové materiály musí být interkalačními sloučeninami také, aby mohlo dojít k začlenění iontů lithia bez poškození a nadměrných strukturálních změn. Jeden elektron přenesený přes vnější obvod se rovná jednomu iontu lithia pohybujícímu od anody ke katodě (při vybíjení). Napětí naprázdno je určeno potenciálem lithia na kladné a záporné elektrodě. Napětí Li-Ion článku lze vypočítat z rovnice:

$$V = - \frac{\mu_{Li}^{int} - \mu_{Li}^{graph}}{F} \quad (3.3)$$

Kde μ_{Li}^{int} a μ_{Li}^{graph} jsou potenciály lithia na katodě a na anodě, F je Faradayova konstanta (přibližně 96485 Cmol^{-1}). Vyšší rozdíl potenciálu elektrod vede k vyššímu napětí Li-Ion baterie. Je-li baterie plně nabita, ionty lithia jsou umístěny v grafitové anodě (stav s vysokým potenciálem μ_{Li}^{graph}). Ionty lithia se pohybují ke katodě, vyznačující se nižším potenciálem μ_{Li}^{int} . V důsledku tohoto procesu se vykonává práce ve vnějším obvodu. Chemický potenciál elektrod se mění během nabíjení a vybíjení. Potenciál kladné interkalační elektrody se proto měří proti kovovému lithiu. Lithium jako interkalační sloučenina převážně existuje jako iont lithia společně s elektrony kompenzujícími náboj. Tyto elektrony jsou umístěny v d -orbitalu kovu, tvořícího katodu. Potenciál lithia interkalovaného do materiálu katody může být zapsán:

$$\mu_{Li}^{int} = \mu_{Li^+}^{int} + \mu_{e^-}^{int} \quad (3.4)$$

kde $\mu_{Li^+}^{int}$ je chemický potenciál iontů lithia a $\mu_{e^-}^{int}$ je chemický potenciál elektronů. Energie interkalovaných elektronů se rovná Fermiho hladině. Elektrický potenciál grafitové elektrody je přibližně od 10 do 800 mV oproti lithiu. Potenciál katody musí být vyšší, aby se dosáhlo stejného napětí v článku ve srovnání s anodou z lithia. Cílem je dosáhnout nízké úrovně Fermiho hladiny, která je určena vrcholem valenčního pásma interkalační sloučeniny. Elektronická konfigurace kyslíku: $1s^2 2s^2 2p^4$ a elektronová konfigurace síry je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. To znamená, že valenční pás oxidů leží výrazně pod valenčním pásem odpovídajících sulfidů. Fermiho hladina oxidů může být více než o 2 eV nižší a potenciál proti Li/Li^+ může být od 4 do 5 V. Fermiho hladina oxidů kovů je dána polohou kationtových hladin. Přechodné kovy, jako je chrom, železo, mangan, kobalt a nikl mají d hladinu blízko horní části valenčního pásma kyslíku. [9]

Lithium má vysoký redoxní potenciál, který způsobuje, že většina soli nebo rozpouštědel se stává termodynamicky nestabilní. Stabilita lithia v lithium-iontových bateriích je dána tzv. pevným elektrolytickým rozhraním. Jedna nebo více elektrolytických složek reaguje s lithiem a produkty takové reakce tvoří tenkou vrstvu na povrchu elektrody. Tento film je nevodivý pro elektrony a vodivý pro ionty. Na začátku byly používány nevodné elektrolyty na bázi propylen-karbonátu (PC). Bohužel produkt rozkladu PC nebyl schopen chránit strukturu grafitových vrstev. O mnoho let později byl použit elektrolyt na bázi ethylenkarbonátu (EC). Rozhraní

tvoréné EC povolilo reverzibilní interkalaci iontů lithia. To byl velký pokrok v technologii Li-Ion baterií.

Elektrolyty na bázi organických karbonátů s cyklickou nebo acyklickou strukturou se obvykle používají v lithium-iontových bateriích, protože mohou vytvářet stabilní rozhraní s oxidy přechodných kovů. Cyklickými uhličitany jsou například ethylenkarbonát (EC) a propylenkarbonát (PC). Acyklické uhličitany zahrnují dimethylkarbonát (DMC), diethylkarbonát (DEC), ethylmethylkarbonát (EMC) atd.

3.2 Parametry a konstrukce lithium-iontových baterií

Kromě jmenovitého napětí důležitými parametry baterií jsou objemové a gravimetrické hustoty energie. Tyto vlastnosti určují množství energie, které lze uložit na jednotku objemu nebo hmotnosti. Některé aplikace upřednostňují vysokou hustotu gravimetrické energie (například elektrická vozidla), zatímco ostatní ocení vysokou objemovou energetickou hustotu (například lékařské implantáty). Objemová (gravimetrická) hustota je dána rovnicí:

$$E = V^e \cdot Q \quad (3.5)$$

kde E je objemová (gravimetrická) hustota energie, V^e je potenciál elektrody a Q je náboj, který může být uložen interkalací sloučeniny na jednotku objemu (hmotnosti). Elektrodový potenciál již byl zmíněn v předchozí podkapitole. Uložený náboj je ekvivalentní množství lithia interkalovaného do elektrody.

Nabíjecí a vybíjecí proud Li-Ion článků je omezen rychlostí interkalace a deinterkalace lithiových iontů. Elektrody musí být schopné cyklické interkalace a deinterkalace a musí vytvářet stabilní propojení s elektrolytem. [12]



Obr. 3.2 Konstrukce válcového (vlevo) a pytlíkového (vpravo) Li-Ion článku [3]

3.3 Elektrolyty

Elektrolyt se skládá z iontů rozpuštěných v některých médiích (kapalných nebo pevných). Elektrolyty mohou být na bázi vody (např. $Na-Cl$ rozpuštěné ve vodě), ale tento typ elektrolytů není vhodný pro lithium-iontové baterie. Kombinace lithia a vody by způsobila výbuch baterie. Místo elektrolytu na vodní bázi, lithium-iontové baterie používají elektrolyty na bázi organických rozpouštědel. Jejich složení je vybráno tak, aby splňovalo požadované vlastnosti. Používané elektrolyty by měly mít dostatečnou koncentraci lithné soli a dobrou vodivost iontů, musí být kompatibilní se všemi částmi baterie (včetně dobrého smáčení) a měly by být stabilní vůči teplotě a odolné proti nadměrnému stárnutí. Jejich stabilita musí být dostatečně vysoká, aby odolala napětí v baterii. Elektrolyty mohou být v kapalném nebo pevném stavu, ale kvůli lepším vodivým vlastnostem jsou preferovány kapaliny.

Elektrolyt obvykle tvoří směs několika rozpouštědel a lithné soli, které upravují své vlastnosti (například relativní permitivitu, viskozitu a teplotu tání/varu). Relativní permitivita ϵ určuje množství soli, které může být rozpuštěno v rozpouštědle. Vyšší relativní permitivita znamená vyšší množství soli, které lze rozpustit. Viskozita určuje schopnost elektrolytu být v dobrém kontaktu s elektrodami (dobré smáčení elektrod). Teploty tání a varu by měly být zvolené podle rozsahu pracovních teplot. Elektrolyt by měl být v jednom skupenství v tomto teplotním rozmezí. Elektrolyty jsou často komplexní směsi rozpouštědel a přísad, které jsou drženy v tajnosti výrobcem. [8]

Tab. 3.1 uvádí některá rozpouštědla používaná pro elektrolyty lithiových baterií, jejich teplotu tání, teplotu varu a relativní permitivitu. Cyklické estery, jako je propylenkarbonát nebo ethylenkarbonát, mají vysokou viskozitu. Proto se tato rozpouštědla smísí s rozpouštědly, jako je dimethylkarbonát (DMC) nebo diethylkarbonát (DEC), které mají nízkou viskozitu. Výzkum byl zaměřen také na další rozpouštědla, která by mohla nahradit alkylkarbonáty. Jsou to například trans-butylenové uhličitany, chlorované nebo fluorované uhličitany. Tato rozpouštědla jsou vhodná pro grafitové elektrody a mohou nahradit EC. [10]

Většina komerčních lithiových baterií používá soli $LiPF_6$ (hexafluorofosforečnan lithný) rozpuštěné v ethylenkarbonátu (vysoká relativní permitivita, vysoká viskozita) a směs dalších nízkomocných alkylkarbonátů. Výhodou $LiPF_6$ je vysoká vodivost pro ionty lithia a dobrá disociace, ale má omezenou teplotní stabilitu. Největší nevýhodou je reakce s vodou. Při styku s vodou vytváří kyselinu fluorovodíkovou (HF), která reaguje s grafitem a tvoří film složený z LiF . Tento film je špatný iontový vodič a způsobuje zvýšení impedance mezi elektrodou a elektrolytem. Dalšími studovanými solemi jsou například $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ a $LiN(SO_2CF_3)_2$. [10]

$LiClO_4$ (chloristan lithný) a $LiAsF_6$ (lithium hexafluorarsenat) se komerčně nepoužívají z důvodu rizika výbuchu a toxicity arzenu a jeho složek. $LiBF_4$ (tetrafluoroboritan lithný) má nízkou vodivost, ale podle výzkumu má dobrý výkon při nízké teplotě. $LiCF_3SO_3$ (trifluormethansulfonát lithný) má špatnou iontovou vodivost a způsobuje korozi hliníkového kolektoru (stejný problém jako $LiN(SO_2CF_3)_2$). [10]

Tab. 3.1 Vlastnosti některých rozpouštědel používaných pro elektrolyty v lithiových bateriích

Název rozpouštědla (zkratka)	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)	Relativní permitivita ϵ (-)
Etylenkarbonát (EC)	39-40	248	89,6 (40)
Propylenkarbonát (PC)	-49	240	64,4
Dimethylkarbonát (DMC)	4,6	91	3,12
Diethylkarbonát (DEC)	-43	126	2,82
2-methyltetrahydrofuran (2Me-THF)	-137	79	6,29
Dimethoxyethan (DME)	-58	85	7,2
γ -Butyrolakton (γ -BL)	-43	204	39,1

3.4 Anodové materiály

Anoda je další součástí lithium-iontového článku, která určuje její vlastnosti. Ovlivňuje nejen jmenovité napětí článku, ale také další parametry, jako je nabíjecí rychlost, počet cyklů nebo teplotní stabilita. Důležitý je nejen materiál, ale i struktura anody. Výzkum je zaměřen na nanomateriály a nanokompozity, protože snižující se velikost částic zlepšuje vlastnosti elektrod. Nejběžněji používané záporné elektrody jsou na bázi grafitu (uhlíku). Méně používané jsou anody vyrobené z titaničitanu lithného. Tyto dva materiály budou popsány v následující části. Výzkum se rovněž zaměřuje na různé materiály jako *Si*, *Sn* nebo *SnO₂*. [11]

3.4.1 Anody na bázi uhlíku

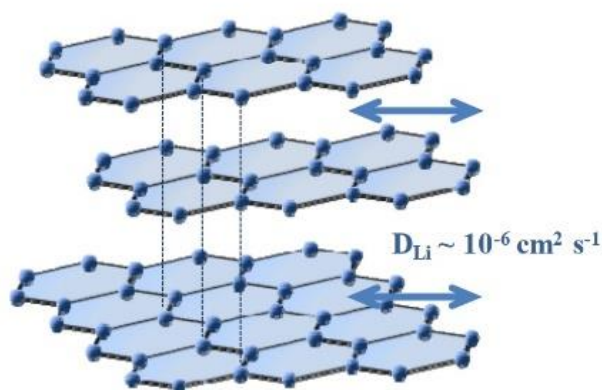
Uhlíkové anody používají různé modifikace tohoto prvku. Nejběžnější je grafitová anoda. Výzkum je zaměřen také na grafen a grafitové nanočástice. Musí se brát v úvahu nejen elektrochemické vlastnosti, ale i cena a snadnost výroby.

Grafitové anody jsou nejčastěji používané anody a jsou kombinovány s různými katodami. Jednou z jejich výhod je malá změna objemu během interkalace a deinterkalace. I přes malou změnu objemu přibližně 10%, opakovaná interkalace může v některých případech vést k selhání konstrukce. Složení anody se během nabíjení mění z *C* na *LiC₆*. Tab. 3.2 ukazuje vypočítané hodnoty průměrného polykrystalického Youngova modulu a Poissonova poměru grafitu a grafitu s různým množstvím interkalovaného lithia. Zřejmý silný vliv obsahu lithia v grafitu. *LiC₆* má více než 3,5krát vyšší Youngův modul v porovnání s *LiC₁₈*. [12]

Tab. 3.2 Vypočtené hodnoty Youngova modulu a Poissonova poměru [12]

	Průměrný polykrystalický	
	Youngův modul E (Gpa)	Poissonův poměr μ (-)
Grafit	32,47	0,32
LiC ₁₈	28,57	0,39
LiC ₁₂	58,06	0,34
LiC ₆	108,67	0,24
Li	2,00	0,34

Grafitové anody jsou tak široce používány díky nízké ceně, nízkému provoznímu potenciálu (což vede k vysokému napětí lithiové baterie), vysoké kapacitě, vysoké reverzibilitě a strukturální stabilitě. Obr. 3.3 ukazuje strukturu grafitu, která se skládá z jednotlivých grafénových vrstev spojených slabými van der Waalsovými silami. Koeficient difúze iontů lithia v grafitu (ve směru paralelním s grafénovými vrstvami) je přibližně $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [13].

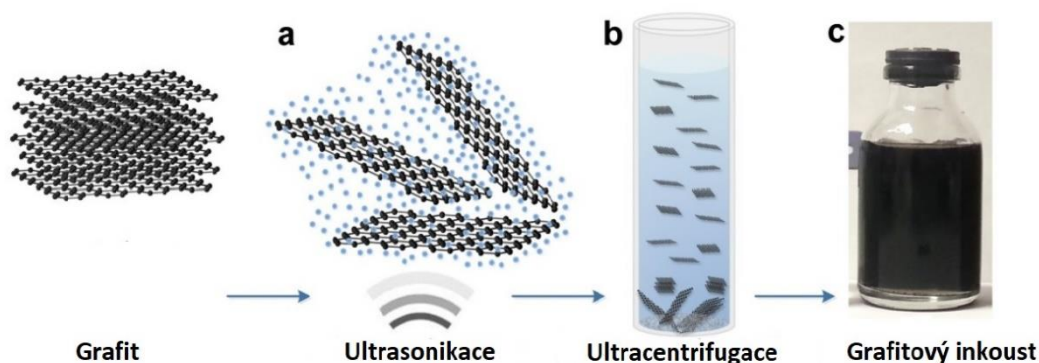


Obr. 3.3 Struktura grafitu s difuzním koeficientem [13]

Dalším typem anod, který používá uhlík, jsou grafénová nanovlákná. Spolu s katodou lithného fosfátového železa má specifickou kapacitu 165 Ah/kg, odhadovanou hustotu energie kolem 190 Wh/kg a stabilní provoz po více než 80 cyklech. Natisknuté anody z grafénových nanovláken jsou levné a cenově dostupné. Výhodou grafenu je jeho vysoký poměr povrchu k hmotnosti (více než $2600 \text{ m}^2/\text{g}$). Má také vysokou elektrickou vodivost a vysokou mechanickou pevnost. Grafénová nanovlákná na měděném substrátu můžou dosáhnout kapacity přibližně 1500 Ah/kg při proudové hustotě 100 A/g^1 během 150 cyklů. [10]

Grafénová nanovlákná jsou vyráběná z grafitu. Výrobní proces je znázorněn

na Obr. 3.4. V prvním kroku jsou grafitové vrstvy odděleny ultrazvukem s nízkým výkonem v N-methyl-2-pyrrolidonu. Separace grafitových vrstev se nazývá exfoliace. Dalším krokem je ultracentrifugace, která umožňuje třídění grafitových vrstev podle jejich velikosti založené na různém sedimentačním poměru. Cílem je získat nanovlákná menší než 100 nm pro získání optimálních parametrů anody. Konečný grafenový inkoust se skládá z jednovrstvého grafenu (SLG) a několikavrstvých grafenových vláken (FLAG), které se liší velikostí od 30 nm do 100 nm. [10]

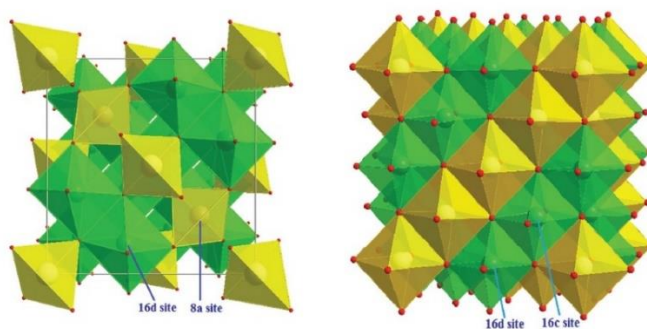


Obr. 3.4 Proces produkce nanovláken z grafenu [10]

Anoda se vyrábí litím grafenu na polykrystalickou měděnou podložku. To se provádí při teplotě 140°C. Vzorek je žíhán při teplotě 400°C v ultravysokém vakuu, aby se odstranily rozpouštědla a zabránilo se reakci s okolní atmosférou. Nanovlákná přidávají elektrodě vynikající elektrické vlastnosti, které jsou důležité pro přenos elektronů do vnějšího obvodu. [10]

3.4.2 Anody na bázi titanátu lithia

Titanát lithia ($Li_4Ti_5O_{12}$ nebo LTO) je dalším možným anodovým materiálem. Má spinelovou krystalovou strukturu. V průběhu nabíjení akumulátoru dochází k interkalaci iontů lithia a přeměně na $Li_7Ti_5O_{12}$. Obě konfigurace jsou zobrazeny Obr. 3.5. Tento přechod je spojen s transformací ze spinelu na strukturu kamenné soli. Jednou z výhod LTO je malá změna objemu během nabíjecích cyklů. Změny parametrů mřížky z 8,3596 Å na 8,3538 Å jsou menší než 0,1%. [14]



Obr. 3.5 konfigurace LTO: Spinel (vlevo) a kamenná sůl (vpravo) [15]

Pracovní potenciál LTO je 1,55 V proti Li/Li^+ . To znamená, že Li-Ion baterie s anodou z titaničitanu lithného má typické napětí okolo 2,5 V, které je o 1 V menší než u baterie na bázi grafitu. Na druhou stranu, nižší napětí znamená, že elektrolyt zůstává uvnitř svého pracovního okna. V důsledku toho je omezená tvorba SEI (Solid Electrolyte Interface) a je snížena nevratná ztráta kapacity. Další výhodou je, že místo mědi lze použít hliníkový kolektor kvůli vyššímu pracovnímu potenciálu LTO anody. Hliníkový kolektor přináší snížení výrobních nákladů. Baterie s LTO jsou také bezpečné, protože vyšší potenciál snižuje riziko tvorby kovového lithia na povrchu anody. [14]

LTO je velmi stabilní a může po více než tisíc cyklech stále mít více než 80 % své počáteční kapacity. Proto je tento materiál perspektivní pro aplikace s vysokými nároky na životnost. Zanedbatelná změna objemu během nabíjení a vybíjení také umožňuje vysokou rychlost nabíjení a vybíjení bez poškození anody. [14]

3.4.3 Anody na bázi křemíku

Dalším typem anod jsou anody na bázi křemíku, vyznačující se extrémně velkou teoretickou kapacitou. Praktický limit kapacity křemíkové anody je 4200 nebo 3579 Ah/kg v čisté fázi. [16]

Teoretická specifická kapacita je 4200 Ah/kg, ale tak velká interkalace lithiem vede k přibližně 300 % zvýšení objemu [17]. Krystalický Si (c-Si) expanduje během interkalace lithia anizotropicky. Na druhou stranu je interkalace lithia a objemová expanze amorfního Si (a-Si) izotropní. [16]

Difúzní koeficient lithia v křemíku se pohybuje od 10^{-13} do 10^{-11} cm^2s^{-1} . Pomalá difúze může způsobit vysoké koncentrace lithia v blízkosti povrchu Si, což způsobuje velké namáhání a objemové změny. Výzkum ukázal, že způsoby výroby a struktura mají velký vliv na výkony Si anody. Správné nanostruktury umožňují dobrý transport lithia a zabraňují vzniku prasklin. Byly studovány také různé kompozity křemíku s uhlíkem. Navzdory pokroku výzkumu Si anody se stále nepoužívají v komerčně dostupných bateriích kvůli změnám objemu a praskání při interkalaci a extrakci lithia. [16]

3.4.4 Anody na bázi germánia

Germanium (Ge) má velmi dobrou vodivost a difuzivitu lithia ve srovnání s křemíkem. Interkalace lithia vede k vytvoření mezilehlých lithiovaných krystalických fází, až se nakonec vytvoří $Li_{15}Ge_4$. Extrakce lithia vede k tvorbě porézní amorfní fáze. Celý proces je izotropní a nevede k prasknutí materiálu. Výhodou germánia nad křemíkem je, že germániové anody mohou být díky svým vlastnostem vytvořeny z větších částic. Což je spojeno se snížením formování SEI. Nevýhodou Ge elektrod je jejich vysoká cena. [16]

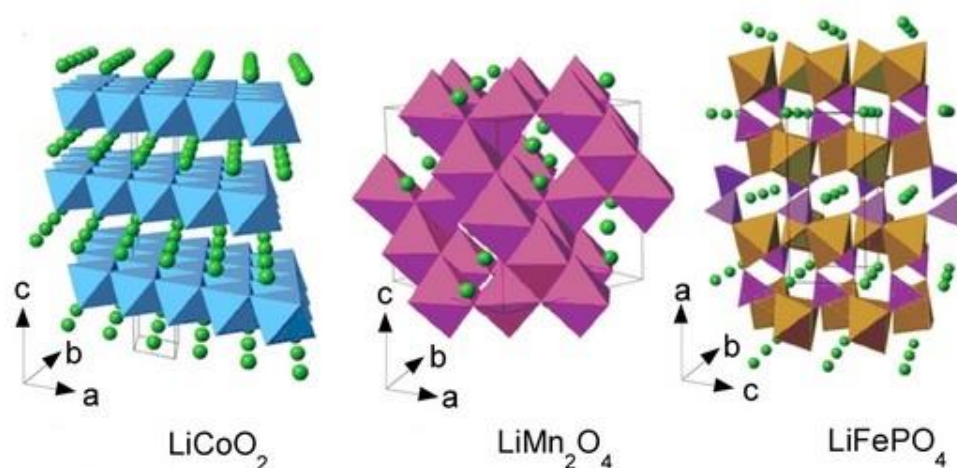
3.4.5 Ostatní anodové materiály

Existuje široká škála materiálů, které jsou (nebo byly) studovány. Výzkum byl zaměřen například na oxidy, nitridy, fosfidy a hydridy přechodných kovů (Fe, Co, Cu, ...) [16]. Nicméně, u každého z těchto materiálů vyskytuje jedna nebo více nevýhod, které činí materiál nevhodným pro komerční využití.

3.5 Katodové materiály

Kladná elektroda musí splňovat celou řadu požadavků, aby Li-ion akumulátory byly komerčně dostupné. Vysokokapacitní materiály musí obsahovat velké množství lithia. Je také důležité, aby docházelo k reverzibilně výměně lithia s nejmenšími možnými strukturálními změnami; to zajišťuje dlouhou životnost, vysokou účinnost a energetickou hustotu. Vysoká mobilita ionty lithia v materiálu a dobrá elektrická vodivost jsou také velmi důležité požadavky na materiál kladné elektrody. Klíčovým požadavkem je kompatibilita s jinými materiály, které se v článku používají. To znamená, že elektrodový materiál musí být nerozpustný v elektrolytu. Existuje velká snaha o snížení nákladů na výrobu Li-Ion akumulátorů. Z tohoto důvodu jsou preferovány levné materiály a nízkonákladová syntéza. [4]

Podle své krystalické struktury mohou být katodové materiály rozděleny do několika skupin: vrstvená (LiCoO_2), spinelových (LiMn_2O_4) a olivínových (LiFePO_4). [16] Tyto struktury jsou znázorněny na Obr. 3.6.



Obr. 3.6 Krystalová struktura vrstvených, spinelových a olivínových sloučenin [20]

Tab. 3.3 obsahuje srovnání kapacitních a napěťových charakteristik katodových materiálů. Oxid kobaltu lithného nabízí vysoké napětí 3,88 V proti Li/Li^+ , stejně jako dobrou kapacitu 140 Ah/kg. Naopak, oxid manganu lithného má o něco nižší kapacitu než LiCoO_2 , ale nabízí vyšší napětí 4,0 V proti Li/Li^+ . Napětí fosforečnanu lithného je podstatně menší, 3,40 V proti Li/Li^+ .

Tab. 3.3 Charakteristika katodových materiálů

Materiál	Specifická kapacita [Ah/kg]	Napětí proti Li/Li^+ [V]
LiCoO_2	140	3,88
LiMn_2O_4	120	4,00
LiFePO_4	170	3,40
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	160	4,30

V současné době LiCoO_2 , LiMn_2O_4 a LiFePO_4 patří k nejčastěji používaným katodovým materiálům pro Li-Ion akumulátory. I když je kobalt drahý, nejčastěji používaným materiálem je LiCoO_2 . To je dáno tím, že LiCoO_2 byl první komerčně používaný materiál, a proto jeho syntéza je nyní dobře zavedená.

3.5.1 LiCoO_2

Ve srovnání s jinými oxidy se LiCoO_2 zpracovává bez problémů. Lze jej rozdělit do dvou kategorií: nízkoteplotní LiCoO_2 (LT - LiCoO_2) a vysokoteplotní LiCoO_2 (HT - LiCoO_2). Nízkoteplotní LiCoO_2 má spinelovou strukturu, zatímco vysokoteplotní LiCoO_2 má vrstvenou strukturu. [18]

Komerční články jsou vyráběny ve vybitém stavu. Proto je nutné je před prvním použitím nabít. LiCoO_2 je pozoruhodný díky svému nízkému samovolnému vybíjení, vysokému vybíjecímu napětí a dobrému cyklistickému výkonu. [16] Jeho teoretická kapacita je 274 mAh/g, ale kapacita dosažitelná v praxi je nižší, přibližně 140 mAh/g. Důvodem tohoto významného rozdílu je vrstvená struktura LiCoO_2 . Struktura tohoto materiálu se může zhroutit během deinterkalace iontů lithia. Pokud množství deinterkalovaných iontů lithia vyšší než 50% dojde k poškození struktury a způsobí ztrátu kapacity.

Další velkou nevýhodou oxidu kobaltu lithného je jeho teplotní nestabilita. Při teplotách vyšších než 180 ° C se kyslík uvolňuje z elektrody. To má za následek rostoucí teplotou uvnitř akumulátoru, který může dokonce vzplanout. [19] Na druhou stranu má LiCoO_2 dobré napětí 3,88 V proti Li/Li^+ . Existuje však omezená dostupnost kobaltu, což je důvod, proč jsou vyráběny pouze malé články a proč jejich cena je poměrně vysoká. Vysoká cena spolu s nevýhodami LiCoO_2 je důvodem pro výzkum nových vhodných materiálů.

3.5.2 LiNiO_2

Co se týče struktury, LiNiO_2 je podobný LiCoO_2 . Tento materiál nabízí vyšší kapacitu 200 mAh/g, ale mírně nižší napětí, 3,55 V proti Li/Li^+ v porovnání s LiCoO_2 . Navzdory skutečnosti, že nikl je levnější než kobalt a má vysokou energetickou hustotu, LiNiO_2 akumulátory nejsou široce používány v komerčních aplikacích. Důvodem je, že ionty Ni blokují syntézu lithiových iontových difuzních drah. Je to také teplotně nestabilní materiál. Tyto problémy lze vyřešit přidáním malých množství dalších složek do směsi. Přidáním hliníku lze například zlepšit jak elektrochemický výkon, tak tepelnou stabilitu materiálu. [22]

3.5.3 LiMn_2O_4

Oxid manganu lithného je příkladem perspektivního materiálu se spinelovou strukturou. Má nízké výrobní náklady a je šetrný k životnímu prostředí. Další důležité vlastnosti ve srovnání s LiCoO_2 zahrnují vyšší kapacitu 148 mA/g, širší rozsah provozních teplot a mírně vyšší napětí článku 4,0-4,1 V proti Li/Li^+ . Nicméně má také jednu vážnou nevýhodu. Kapacita LiMn_2O_4 se mění radikálně během cyklování a klesá při skladování jak v nabitém, tak i ve vybitém stavu. Proto není v některých aplikacích použitelný, například v elektrických vozidlech. [21]

3.5.4 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)

Patří k materiálům s vrstvenou strukturou a je nejnovějším materiálem, který má potenciál nahradit LiCoO_2 . Vytváří se z $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ přidáním kobaltu, což zlepšuje stabilitu konstrukce. Teoretická kapacita tohoto katodového materiálu je 280 mAh/g, přičemž běžně dosažitelná kapacita je 160 mAh/g v případě nabíjení do 4,3 V, a 200 mAh/g v případě nabíjení do 4,7 V, což ale v důsledku vede k rychlému poklesu kapacity. [27]

Hlavními výhodami tohoto materiálu jsou velká kapacita, jež je vyšší než v případě LiCoO_2 a která současně s vysokým potenciálem vůči lithiu zajišťuje tomuto materiálu vysokou gravimetrickou hustotu energie pohybující se okolo 630 Wh/kg. Dalšími výhodami jsou vyšší teplotní stabilita v porovnání s LiCoO_2 a velmi malá reakce s elektrolyty. $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ je také levnější, protože množství Co je menší. Je to velmi slibný materiál pro budoucnost, protože by mohl být použit ve vysoce výkonných lithium-iontových akumulátorech.

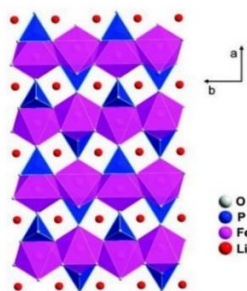
Hlavními nevýhodami tohoto materiálu je pak vyšší cena kobaltu, niklu a omezenost zdrojů kobaltu. I když se zde sníží množství kobaltu, je důležité, aby budoucí materiály využívaly některé další prvky. Pokud jde o budoucnost, elektrochemické vlastnosti $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ by mohly být zvýšeny ještě více, například pokrytím elektrody tenkou vrstvou grafitu. Další nevýhodou je novost tohoto materiálu a procesu jeho výroby, což v důsledku způsobuje vyšší náklady na jeho výrobu. [37]

3.5.5 LiFePO_4 (LFP)

Sloučeniny $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)$, kde (M = kov, $X = \text{P, S, Si}$) jsou nyní považovány za nejslibnější katodové materiály pro Li-Ion baterie se zvýšenou hustotou energie a hustotou výkonu. Mezi ně patří lithium-železitý fosfát LiFePO_4 , který byl nejvíce studován od svého objevení v roce 1997. [23] Tento nový katodový materiál přitahuje pozornost z důvodu své vysoké hustoty energie, vysoké tepelné stability nízkých nákladů a šetrnosti k životnímu prostředí.

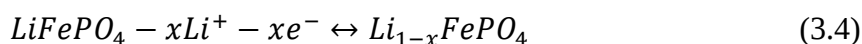
Olivinový LiFePO_4 je nyní kandidátem pro novou generaci lithium-iontových akumulátorů díky své dlouhé životnosti, bohatým zdrojům, nízké toxicitě a vysoké strukturální stabilitě.

Olivínová struktura krystalu LiFePO_4 , jak je znázorněno na Obr. 3.7 se skládá z polyoxykyanionové kostry obsahující oktahedrony LiO_6 , oktahedrony FeO_6 a tetrahedrony PO_4 . Silné P-O kovalentní vazby v $(\text{PO}_4)^{3-}$ stabilizují kyslík při úplném nabíjení a zabraňují jeho uvolňování, čímž činí LiFePO_4 stabilním a bezpečným katodovým materiálem.

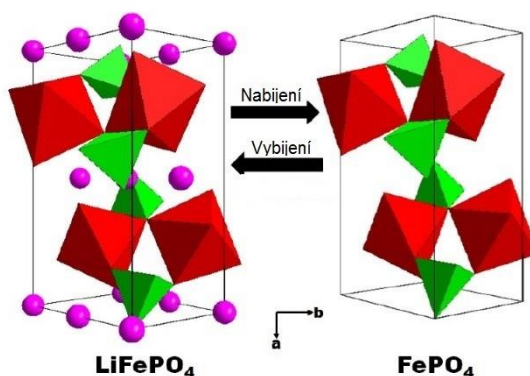


Obr. 3.7 Olivínová struktura LiFePO_4 v projekci $[001]$, ukazující oktahedron FeO_6 , tetrahedron PO_4 a jednorozměrné tunely, ve kterých se nacházejí ionty lithia. [23]

Elektrochemická extrakce lithia z fáze LiFePO_4 do isostrukturální fáze FePO_4 je dokončena přímým přechodem prvního řádu během procesu nabíjení a vybíjení, jak je znázorněno na Obr. 3.8, ve kterém jsou ionty Fe^{2+} oxidují na Fe^{3+} čímž zůstává kostra olivínu neporušená. Celková reverzibilní redoxní reakce může být zapsána jako:



Během vkládání a extrakce iontů lithia nedochází k žádné strukturální změně. Vazby Fe-P-O v LiFePO_4 jsou silnější než vazby Co-O v LiCoO_2 , a proto atomy kyslíku je mnohem složitěji odstranit, což vede k vyšší stabilitě při zkratu a přehřátí v reálných aplikacích.



Obr. 3.8 Transformace struktury LiFePO_4 a FePO_4 během nabíjení/vybíjení

Navíc ve srovnání s kapacitou 140 Ah/kg pro LiCoO_2 , článek LiFePO_4 má vyšší hustotu energie 170 Ah/kg, vynikající stabilitu až do 2000 cyklů a dobrou dostupnost Fe v přírodních zdrojích. [24]

Z Obr. 3.7 je rovněž zřejmé, že uspořádání kationtů v LiFePO_4 se liší od uspořádání kationtů ve vrstveném LiCoO_2 . Kostra PO_4 je velmi tepelně stabilní, ale rohové sdílené FeO_6 oktahedrony jsou odděleny atomy kyslíku v tetrahedronu PO_4^{3-} a nemohou tvořit kontinuální FeO_6 síť, což má za následek špatnou elektronovou vodivost LiFePO_4 . [25]

Při pokojové teplotě je vodivost LiFePO_4 pouze 10^{-9} až 10^{-10} S/cm, což je mnohem nižší než u LiCoO_2 (10^{-3} S/cm). Ačkoli teoretický výpočet ukázal, že koeficient iontové difúze je 10^{-8} cm^2/s pro LiFePO_4 a 10^{-7} cm^2/s pro FePO_4 . Což je způsobené tím, že jednorozměrné kanály jsou snadno blokovány nečistotami, na rozdíl od třírozměrných kanálů, kde se ionty Li mohou pohybovat kolem zablokovaných míst. Koeficienty iontové

difúze v LiFePO_4 jsou proto nižší než teoretické hodnoty. [23]

Byly navrženy různé modely pro vysvětlení mechanismu interkalace/deinterkalace Li^+ během nabíjení a vybíjení. Existuje obecná shoda pro každý existující model: Li^+ ionty se pohybují podél tunelů ve směru osy b (viz. Obr. 3.6) a jsou extrahovány/interkalovány na rozhraní krystalických struktur LiFePO_4 a FePO_4 . Procesy interkalace/extrakce Li^+ závisí na velikosti částic, způsob syntézy, povrchové úpravě, a nabíjecím proudem. [26]

LiFePO_4 je levný, netoxický a ekologicky nezávadný materiál, který lze snadno vyrobit. LiFePO_4 má vyšší kapacitu než LiCoO_2 . Přesto je vodivost tohoto materiálu při pokojové teplotě velmi nízká, což je také velkou nevýhodou. Pro zlepšení elektrochemického výkonu lze použít tenký uhlíkový povlak. [27] Na druhou stranu, LiFePO_4 vykazuje vysokou stabilitu během vybíjení a nabíjení.

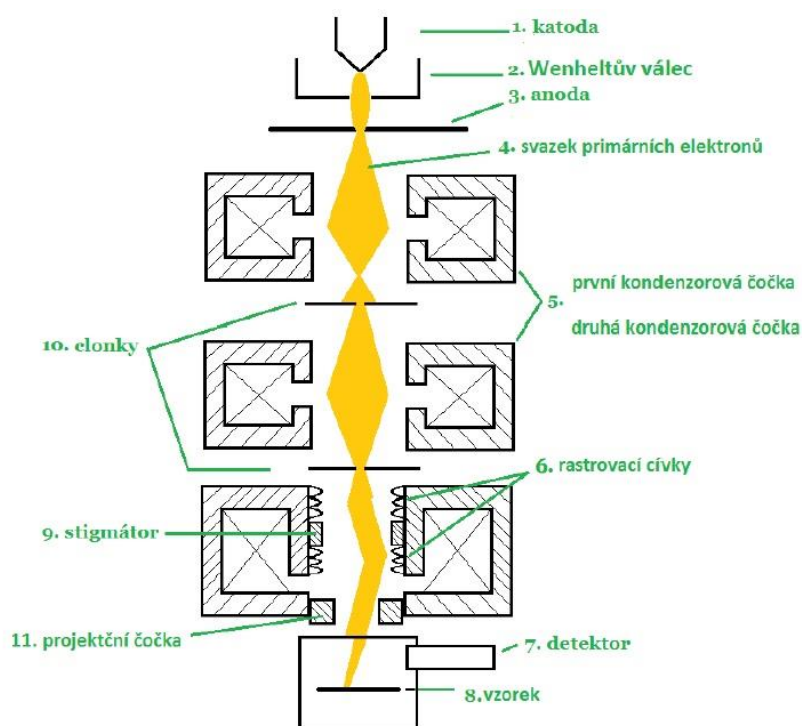
4 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

Při zpracování práce byly použity metody rastrovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie. Rastrovací elektronový mikroskop je univerzální nástroj umožňující pozorování vzorků při velkém zvětšení. Hlavním důvodem širokého využití rastrovacího elektronového mikroskopu je jeho vysoká rozlišovací schopnost. Nejvyšší vyráběné přístroje dosahují v současnosti hodnoty rozlišení 0,6 nm [30]. Další výhodou SEM je velká hloubka ostroty, což spolu s jednoduchostí interpretace zobrazených předmětů dovoluje získat klíčové informace o topografii objektů v rozsahu zvětšení od $10\times$ do $1\,000\,000\times$ [31].

Při interakci svazku urychlených elektronů s povrchem vzorku vzniká celá řada signálů, které lze využít k různým analytickým metodám. Jednou z nich je rentgenová mikroanalýza využívající detekce energie uvolněného charakteristického rentgenového záření. Ta slouží k provádění kvalitativní i kvantitativní prvkové analýzy zkoumaného vzorku, popř. lze touto metodou stanovit rozložení jednotlivých prvků na povrchu materiálu, tzv. mapping.

4.1 Rastrovací elektronový mikroskop

Rastrovací elektronový mikroskop, jehož principiální schéma je znázorněno na Obr. 4.1, se využívá hlavně k pozorování a diagnostice vzorků při velkém zvětšení.



Obr. 4.1 Principiální schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [32]

SEM se skládá z tubusu a komory vzorku. Tubus rastrovacího elektronového mikroskopu se skládá z těchto částí: 1) katody; 2) Wehneltova válce v případě žhavené katody, popř. supressoru v případě Schottkyho katody; 3) anody; 5) kondenzorových

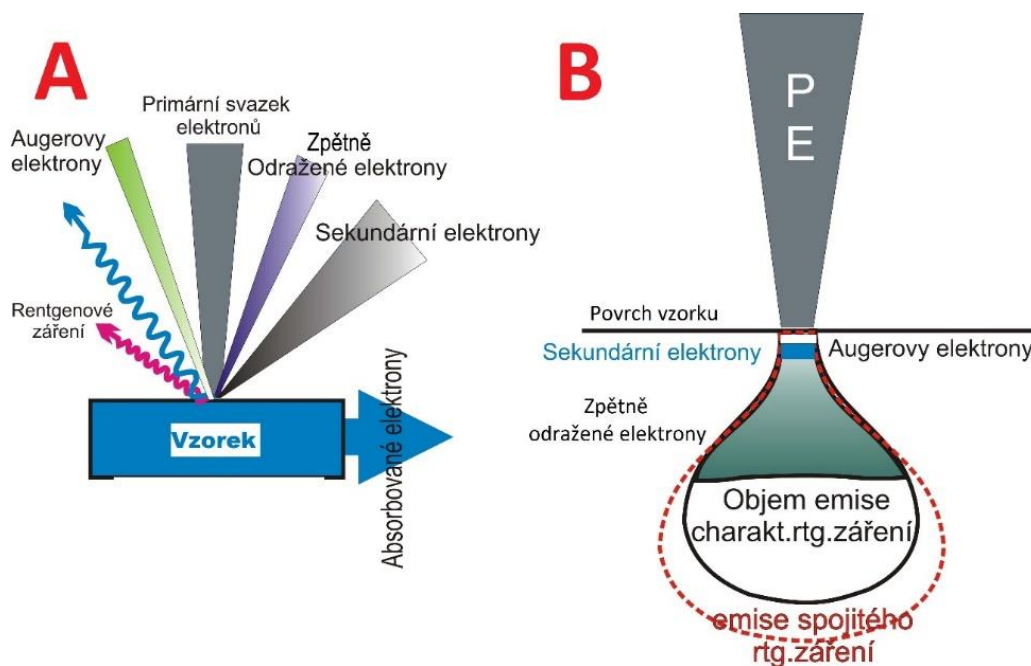
čoček; 6) rastrovacích cívek; 9) stigmátoru; 10) clonek; 11) projekční čočky. Katoda slouží jako zdroj elektronů a je na záporném potenciálu. Anoda a zbývající části tubusu jsou uzemněny. Katoda je tvořena hrotem, který je upevněný na wolframovém vlákně, žhaveném na určitou teplotu, při které dochází k termoautoemisi volných elektronů. Rozdíl potenciálu mezi katodou a anodou určuje energii primárních elektronů. Proud elektronů z katody je charakterizovaný emisním proudem. Emisní proud závisí na proudu procházejícím katodou a je nezbytné, aby byl konstantní.

Dvojice kondenzorových čoček slouží k zaostření svazku a nastavení proudu primárních elektronů. Čím intenzivnější je buzení kondenzorových čoček, tím kratší je jejich ohnisková vzdálenost a tím menší je požadovaná velikost stopy svazku PE nebo proud primárních elektronů. První kondenzorová čočka přitom ovlivňuje velikost výsledného křížiště a druhá kondenzorová čočka ještě velikost aperturního úhlu.

Rastrovací cívky slouží k rastrování svazku primárních elektronů (PE) po povrchu vzorku. Rastrovací cívky spolu se stigmátorem tvoří jeden konstrukční blok. Stigmátor slouží ke korekci astigmatické vady. Projekční čočka je poslední elektromagnetickou čočkou tubusu, která formuje výsledný elektronový svazek. V běžných režimech zobrazování určuje buzení projekční čočky tzv. pracovní vzdálenost, což je vzdálenost mezi vzorkem a spodním koncem tubusu [32].

4.2 Interakce primárních elektronů s pevnou látkou

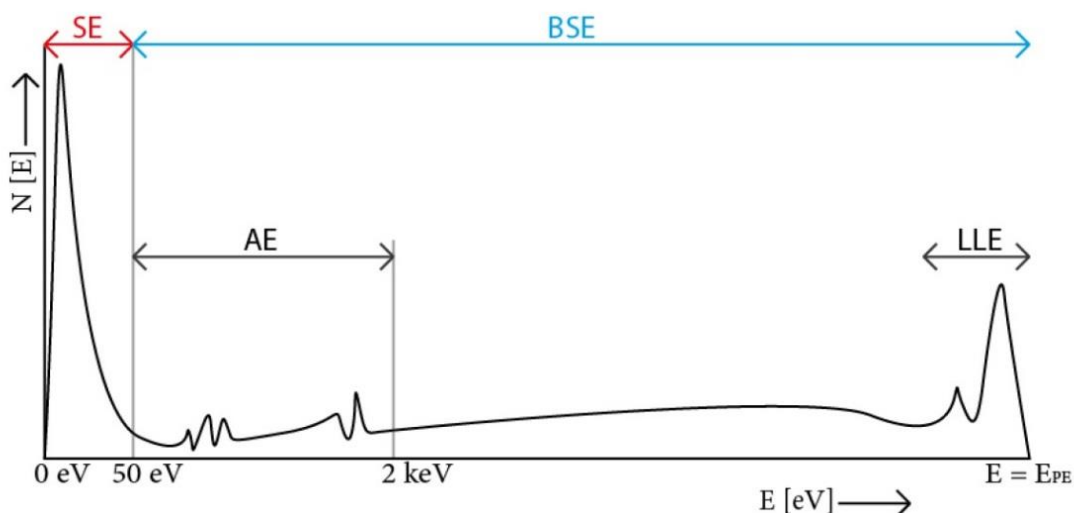
Informace o vzorku jsou získávány ze signálů vznikajících při interakci PE s povrchem vzorku. Energie primárních elektronů, daná použitým urychlovacím napětím, ovlivňuje tvar oblasti pod povrchem vzorku, ze které jsou získávány jednotlivé signály, tzv. excitační objem vzorku, viz. Obr. 4.2.



Obr. 4.2 A) Signály uvolňující se ze vzorku při interakci PE s povrchem pevné látky; B) Schématické zobrazení rozptylu primárního svazku v pevné látce s vyjádřením excitačního objemu pro některé signály.

Pro formování obrazu v elektronové mikroskopii jsou stěžejní signály získané detekcí zpětně odražených elektronů a sekundárních elektronů. Pro EDS je důležitá detekce charakteristického RTG záření.

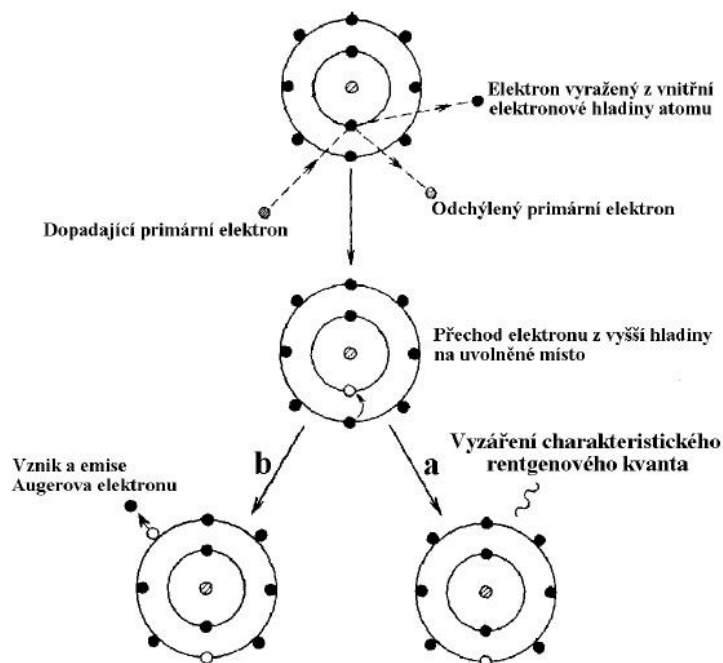
Na Obr. 4.3 je znázorněno energetické spektrum elektronů emitovaných při dopadu primárních elektronů na povrch vzorku.



Obr. 4.3 Energiové spektrum signálních elektronů (SE – sekundární elektrony, BSE – zpětně odražené elektrony, AE – Augerovy elektrony, LLE – nízkoztrátové zpětně odražené elektrony) [40]

Energie elektronů v hladinách elektronového obalu, stejně jako rozdíl energií těchto hladin, jsou velmi přesně definovány a charakteristické pro každý prvek periodické soustavy od beryllia $Z=4$ po fermium $Z=100$, proto hovoříme o charakteristickém RTG.

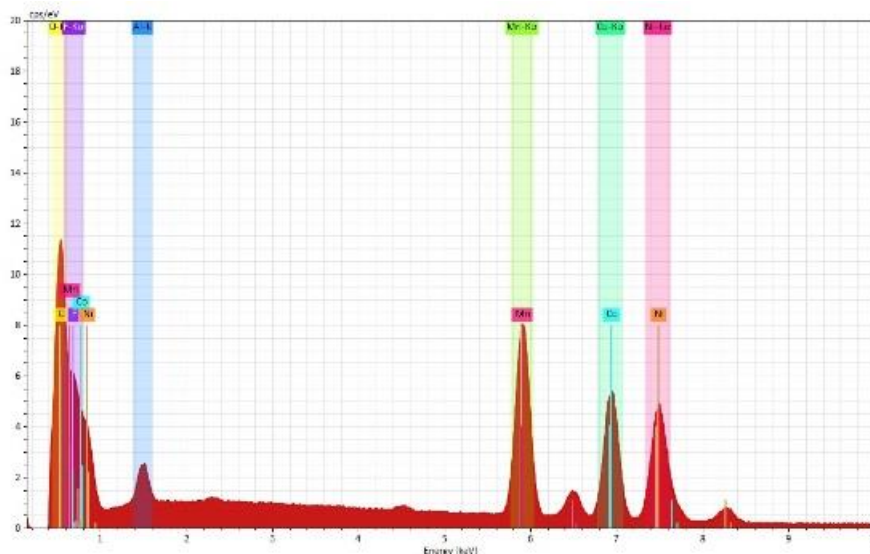
Pokud v důsledku nepružné srážky primárního elektronu s elektronovým obalem atomu vzorku dojde k vyrazení sekundárního elektronu z některé z nižších elektronových vrstev, atom bude uveden do nestabilního stavu. Elektron z některé z vyšších elektronových vrstev poté přejde do této nižší vrstvy a nahradí vyražený elektron. Rozdíl energií je následně vyzářen ve formě kvanta charakteristického RTG záření, viz. Obr. 4.4. [32] [34]



Obr. 4.4 Vznik charakteristického rentgenového záření [34]

Energie elektronů v hladinách elektronového obalu, stejně jako rozdíl energií těchto hladin, jsou velmi přesně definovány a charakteristické pro každý prvek periodické soustavy prvků (platí pro beryllium a všechny těžší prvky), proto hovoříme o charakteristickém RTG záření.

Při dopadu elektronů na povrch pevné látky dochází vždy k vybuzení spojitého RTG spektra, na nějž jsou superponovány spektrální čáry charakteristického RTG záření prvků přítomných v ozařovaném místě pevné látky. [34]



Obr. 4.5 Spektrum rentgenového záření

4.3 Rentgenová spektrální mikroanalýza

Při interakci PE s povrchem vzorku dochází ke vzniku charakteristického RTG záření pro všechny prvky s atomovým číslem $Z \geq 3$ a vyšším. Elektronový obal vodíku a helia obsahuje v obou případech jen jednu energetickou hladinu, a proto u těchto prvků ke vzniku charakteristického RTG záření nedochází. Z technických důvodů je však většinou možné určit prvky s dostatečnou přesností na základě charakteristického RTG až od sodíku ($Z = 11$).

RTG záření může být definováno svou energií nebo vlnovou délkou. To znamená, že může být detekováno a měřeno na základě energie nebo vlnové délky. Z toho plyne existence dvou základních druhů detekčních přístrojů, které jsou pro detekci RTG záření využívány v praxi. Jsou to vlnově disperzní spektroskopy (WDS) a energiově disperzní spektroskopy (EDS). Při zpracování práce byly použity pouze energiově disperzní spektroskopy.

4.4 Termomechanická analýza (TMA)

Jedná se o analýzu, při níž se měří deformace vzorku zatíženého neoscilující silou jako funkce teploty, zatímco je látka vystavena řízenému teplotnímu režimu. U metody TMA rozlišujeme několik módů měření, které závisí na typu použité měřicí sondy.

Pro různé módy měření a konstrukční uspořádání se souběžně používá několik různých názvů, které mohou v terminologii vést k nesrovnalostem. Nejčastěji je zaměřována TMA s dilatometrií a s dynamickou mechanickou analýzou.

Měření během TMA analýzy probíhá při mechanickém zatížení vzorku. Vlivem tohoto zatížení může dojít k deformaci rozměrů a tvaru vzorku. Tyto efekty jsou výsledkem buď ztráty energie, což je důsledkem vzájemného pohybu molekul (viskózní odezva), nebo akumulace energie, která se uvolní, jakmile přestane vnější síla na vzorek působit (elastická odezva). Výsledky TMA jsou proto kombinací rozpínavosti a visko-elastického chování vzorku, přičemž platí, že viskózní odezva je časově závislá a elastická odezva je časově nezávislá. [39]

V této práci byla měřena deformace (změna tloušťky vrstvy aktivního materiálu) vzorku při statickém namáhání v závislosti na teplotě.

5 PRAKTICKÁ ČÁST

5.1 Bezpečnost lithiových baterií

Lithiové (a dnes především jejich verze, známé jako Li-Ion) akumulátory patří mezi zdroje elektrické energie zvláště vhodné pro mobilní účely a pro vyrovnávání rozdílu mezi kolísavou výrobou a spotřebou energie například získávané z alternativních zdrojů. Elektromobily pro osobní dopravu vyžadují výkony desítek kW, zálohování každodenního kolísání produkce alternativního zdroje pak stovky kW až jednotky MW. Při jejich hromadné aplikaci se objevuje fenomén, u jiných chemických zdrojů proudu méně výrazný, a to otázka jejich bezpečnosti.

Každý článek Li-Ion baterie totiž obsahuje řadu látek s různými vlastnostmi z hlediska možného vznícení. Materiály kladných elektrod jsou látky s vysokým podílem chemicky vázaného kyslíku a tudíž podporující hoření. Materiály záporných elektrod jsou samy o sobě hořlavé a nezdírká na vzduchu samozápalné. K tomu přistupuje elektrolyt tvořený roztokem lithné soli v organické a tudíž obvykle hořlavé kapalině. V podstatě známe několik způsobů, jimiž lze vyvolat hoření a požár této soustavy. Může to být nadměrné proudové zatížení, a to jak při nabíjení, tak i vybíjení, přehřátí či mechanické poškození způsobující vnitřní zkrat.

Obrana proti vzniku požáru je v podstatě trojí. Jako základní musí být dodržování předepsaných pracovních podmínek. Především je to předepsaný způsob nabíjení. Dále, při sestavování článků do baterií dbáme, aby se články v baterii kapacitou at' jmenovitou nebo okamžitou lišily co nejméně. Samozřejmě musíme vyloučit neodbornou manipulaci či svévolné rozebírání jak článků, tak i baterií z nich sestavených.

Aktivní ochrana baterie spočívá v používání ochranných obvodů. Článek baterie pro mobilní telefony obsahuje nejméně dva elektronické obvody, z nichž jeden je řídicí a druhý pracuje jako výkonový spínač. Články výkonových baterií obsahují ochranné obvody, které kromě napětí a proudu navíc hlídají i nepřiměřený vzrůst teploty a při jejím překročení články odpojují. Výstupní napětí vždy upravuje výkonový elektronický systém. Ztráta napětí velké baterie, složené například ze stovky článků, se vyrovnává elektronickým řízením, a proto neohrožuje činnost celého systému. [38]

Další možnou cestou zvýšení bezpečnosti baterií je pasivní ochrana, spočívající v hledání materiálů pro Li-Ion baterie, které mají výrazně menší zápalnost a větší odolnost vůči zvýšeným teplotám. V této práci jsme se zaměřili na výzkum teplotní stability katodových materiálů LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Cr}_{1/3}\text{O}_2$ a anodových materiálů na bázi grafitu a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

5.2 Teplotní stabilita katodových materiálů

Jak již bylo výše zmíněno, jedním z nejpálčivějších problémů současných Li-Ion akumulátorů je jejich nízká teplotní stabilita. Některé aktivní materiály jsou tepelně stabilnější než jiné, ale obecně materiály s vysokou kapacitou vykazují nižší tepelnou stabilitu. Během zahřívání dochází zejména k rozkladu katodového materiálu, ale rovněž i k rozkladu dalších částí akumulátoru (anodového materiálu, pojidel a elektrolytů).

Jednou z důležitých výhod materiálu LiFePO_4 oproti jiným katodovým materiálům je jeho teplotní a chemická stabilita, která má za důsledek vyšší bezpečnost baterií. LiFePO_4 je podstatně bezpečnější katodový materiál než LiCoO_2 . Protože Fe-P-O vazba je pevnější než vazba Co-O , je v případě zkratů a přehřátí výrazně nižší pravděpodobnost odtržení kyslíkových atomů ze struktury materiálu. Tato stabilizace redoxní reakce rovněž napomáhá rychlému přemísťování iontů. Při migraci kationtů lithia z katody LiCoO_2 článku prochází struktura CoO_2 nelineární expanzí, která ovlivňuje strukturální integritu článku. Plně lithiovaný a nelithiovaný stav LiFePO_4 jsou strukturálně podobné, z čehož vyplývá lepší strukturální stabilita LiFePO_4 v porovnání s LiCoO_2 .

U plně nabitého akumulátoru s LiFePO_4 zůstává v katodovém materiálu minimum lithných kationtů — naproti tomu v případě akumulátoru s LiCoO_2 zůstává okolo 50 %. LiFePO_4 je vysoce robustní při ztrátě kyslíku, která u jiných typů lithiových akumulátorů obvykle ústí v exotermickou reakci. [36]

LiCoO_2 je strukturálně nestabilní a jeho rozklad začíná při teplotách okolo 220 °C. Ve srovnání s tímto typem materiálu je LiFePO_4 podstatně stabilnější díky jeho olivínové struktuře. Rozklad tohoto materiálu nastává pouze tehdy, když teplota přesáhne 300 °C v důsledku oxidace LiFePO_4 na $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ a Fe_2O_3 . Při rozkladu LiFePO_4 se také uvolňuje méně tepla, přibližně 240 J/g. V případě LiCoO_2 je emitováno mnohem větší množství tepla, přibližně 1700 J/g.

Nejběžněji používaným pojivem pro katodové materiály je polyvinylidifluorid (PVDF). V případě zahřátí pojivových polymerních materiálů nejprve dochází k jejich roztavení a poté při vyšších teplotách začíná probíhat rozklad. Mezní teploty se liší podle typu polymeru v závislosti na složení polymeru, struktuře a délce řetězce. Teplota tání PVDF se pohybuje mezi 160 - 170 °C a k tepelnému rozkladu dochází za teplot vyšších než 300 °C. Protože teploty rozkladu použitých materiálů bývají velmi blízké, mohou produkty vzniklé rozkladem každého materiálu urychlit rozklad jiných materiálů a rovněž reagovat s dalšími produkty rozkladu, což vede k dalšímu nárůstu teploty. Tento jev, kdy zvýšení teploty vede ke vzniku podmínek, které zapříčiní další nárůst teploty, se nazývá “thermal runaway”. Z tohoto důvodu byly sledovány účinky vysoké teploty na jednotlivé části kompletní elektrody.

5.3 Teplotní stabilita anodových materiálů

Anodové materiály často hrají důležitou roli při určování bezpečnosti a životnosti Li-Ion baterií. V komerčně vyráběných bateriích se jako anodový materiál nejčastěji používá grafit nebo jiné materiály na bázi uhlíku. Problematika bezpečnosti však omezuje jejich použití.

Při plném nabití je grafitová elektroda vysoce reaktivní, protože pracuje v blízkosti potenciálu kovového lithia (pod 0 V oproti Li/Li^+). Což může vést k dlouhodobé nestabilitě a snížení bezpečnosti. K překonání tohoto problému byly navrženy anodové materiály se zlepšenou reverzibilní kapacitou a stabilitou oproti komerčním grafitovým anodám. Hledání alternativních anodových materiálů s vynikajícími charakteristikami rychlosti a bezpečnosti se proto stalo hlavním tématem v oblasti výzkumu baterií. Mnoho nových anodových materiálů bylo navrženo a rozsáhle prozkoumáno. Patří sem materiály na bázi Sn , Sb a Si , oxidy přechodných kovů a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Ze všech anodových materiálů je LTO považován za jeden z nejperspektivnějších materiálů schopný nahradit

grafit. Je to zejména díky své vysoké rychlosti interkalace a deinterkalace iontů lithia, výborné cyklovatelnosti, vysoké teplotní stabilitě, malé změně objemu během nabíjecích cyklů a vysokému pracovnímu potenciálu 1,55 V oproti Li/Li^+ . Díky své spinelové struktuře LTO je možno zabránit redukci elektrolytu na povrchu elektrody a tím zvýšit bezpečnost Li-Ion baterií, což jej činí ideálním materiálem pro vývoj baterií s vysokou teplotní stabilitou.

5.4 Použité přístroje

5.4.1 Vysokoteplotní žihací pec LAC

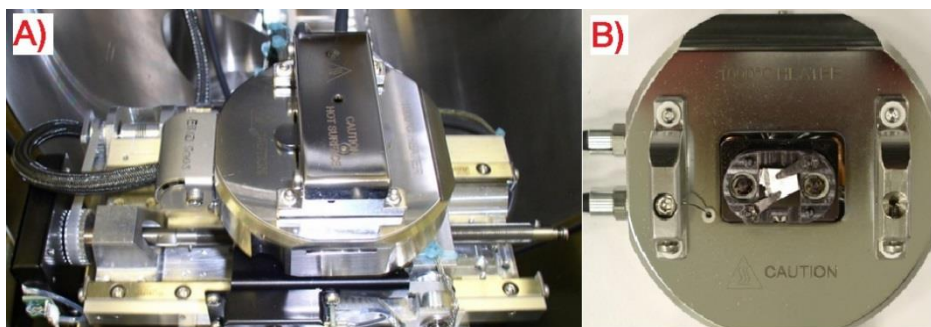
Vysokoteplotní žihací pec LAC (viz Obr. 5.1) je schopna dosáhnout teploty 1200 °C. Používá se pro žhání vzorků. Na termoregulátoru lze naprogramovat řadu kroků. Lze rovněž nastavit rychlost vytápění/chlazení. Žháním lze ze vzorku odstranit některé sloučeniny. Tato pec byla použita pro žhání vzorků elektrodových materiálů při určité teplotě.



Obr. 5.1 Vysokoteplotní žihací pec LAC

5.4.2 In-situ hot stage

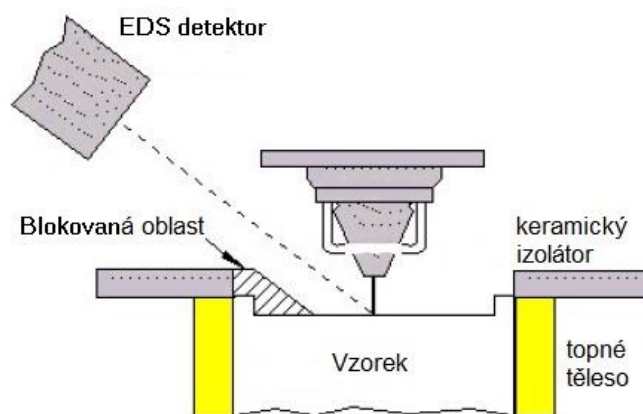
High Vacuum Heating Stage (viz Obr. 5.2) je přístroj vyvinutý firmou ThermoFisher Scientific určený k pozorování vzorku in-situ během jeho zahřívání v komoře mikroskopu. Rozsah nastavitelných teplot je od 40 °C až po 1100 °C.



Obr. 5.2 A) Hot stage zapojená uvnitř komory SEM; B) pohled na Hot stage shora

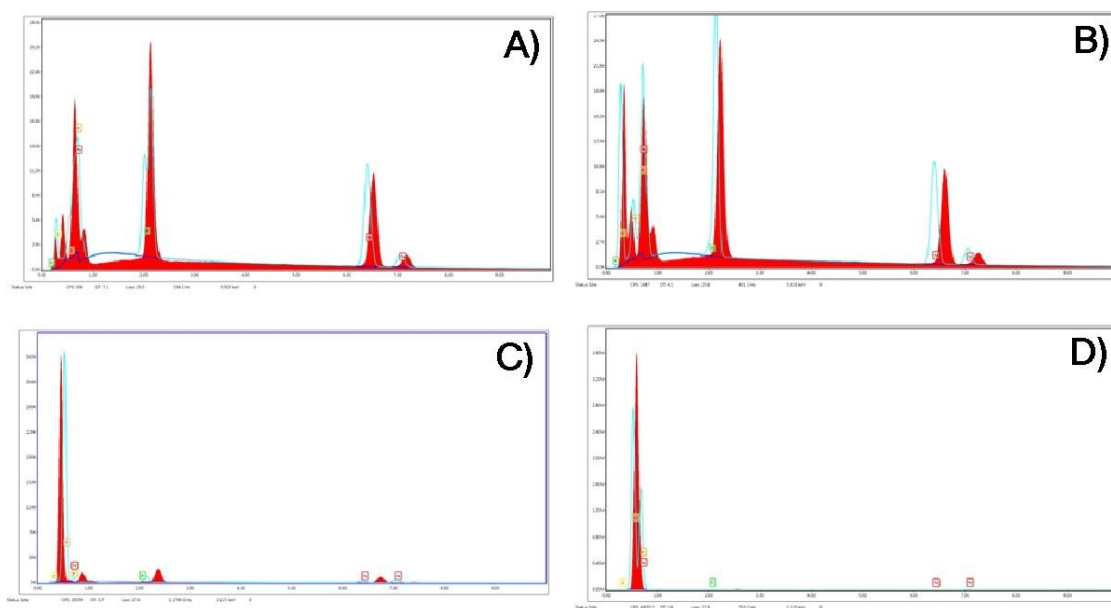
Toto zařízení bylo využito k pozorování rozkladu elektrodových materiálů za zvýšených teplot. Během těchto pozorování byly prováděny i rentgenové mikroanalýzy metodou EDS. Samotná EDS může být prováděna i během zahřívání vzorků, neboť teplo vyzařované z vysokoteplotního stolku do EDS detektoru (pod 350 °C) nemá vliv na detektor.

Protože horní okraje Hot stage zasahují do dráhy sběru kvant rentgenového záření ze vzorku (viz schéma na Obr. 5.3), měly by být všechny EDS analýzy prováděny na straně vzorku protilehlé k EDS detektoru.



Obr. 5.3 Schematické zobrazení Hot stage a EDS detektoru.

Při teplotách kolem 370 °C začíná vzorek emitovat záření v infračervené oblasti spektra. V důsledku toho, jak lze vidět na Obr. 5.4, ve spektru vzniká nulový pík, který stíní detektor a neumožňuje další provádění EDS analýz.

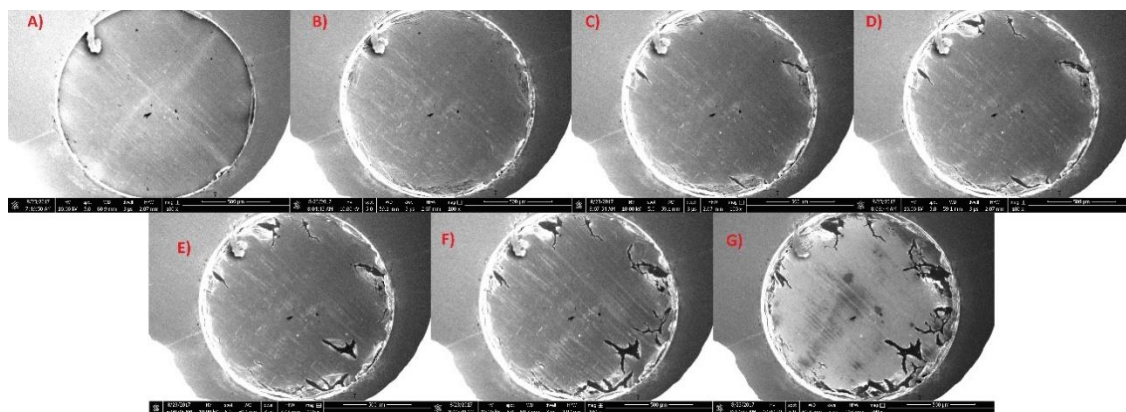


Obr. 5.4 Spektroskopická měření pořízená při teplotách: A) 370 °C; B) 380 °C; C) 390 °C; D) 400 °C

Tento problém byl vyřešen softwarovým odstraněním části spektra obsahující nulový pík. V důsledku toho však nebylo možno detekovat uhlík, který byl součástí všech vzorků, ovšem zvolené řešení umožnilo provádět EDS analýzy za vyšších teplot v komoře SEM. Veškerá měření pomocí Hot stage byla provedena za připouštění kyslíku pomocí GIS (Gas Injection System), což je dutá jehla umístěná tak, že proud kyslíku je směřován přímo na místo pozorované elektronovým svazkem na povrchu vzorku. Tlak plynu v komoře mikroskopu byl udržován na hodnotě 10^{-1} Pa.

5.5 Potvrzení funkčnosti Hot stage

Experiment spočíval v připojení fólie z čistého hliníku k již kalibrované Hot stage a zahřátí na teplotu tavení hliníku 660 °C. Na Obr. 5.5 vidíme snímky hliníkové fólie při různých teplotách (obrázky označeny abecedně dle vzrůstající teploty). Jak lze spatřit na Obr. 5.5-C) hliníková fólie začíná měnit strukturu při teplotě 650 °C a na Obr. 5.5-D) při teplotě 660 °C jsou jasně patrné trhliny na hliníkové fólii, které dále rostou se zvyšující se teplotou.



Obr. 5.5 Snímky hliníkové fólie v obraze sekundárních elektronů při teplotě A) 500 °C, B) 640 °C, C) 650 °C, D) 660 °C, E) 670 °C, F) 680 °C, G) 700 °C

Výsledkem experimentu byl závěr, že Hot stage byla kalibrována správně, a následně byla použita pro zkoumání teplotní stability elektrodoých materiálů.

5.6 Příprava a analýza elektrodoých materiálů

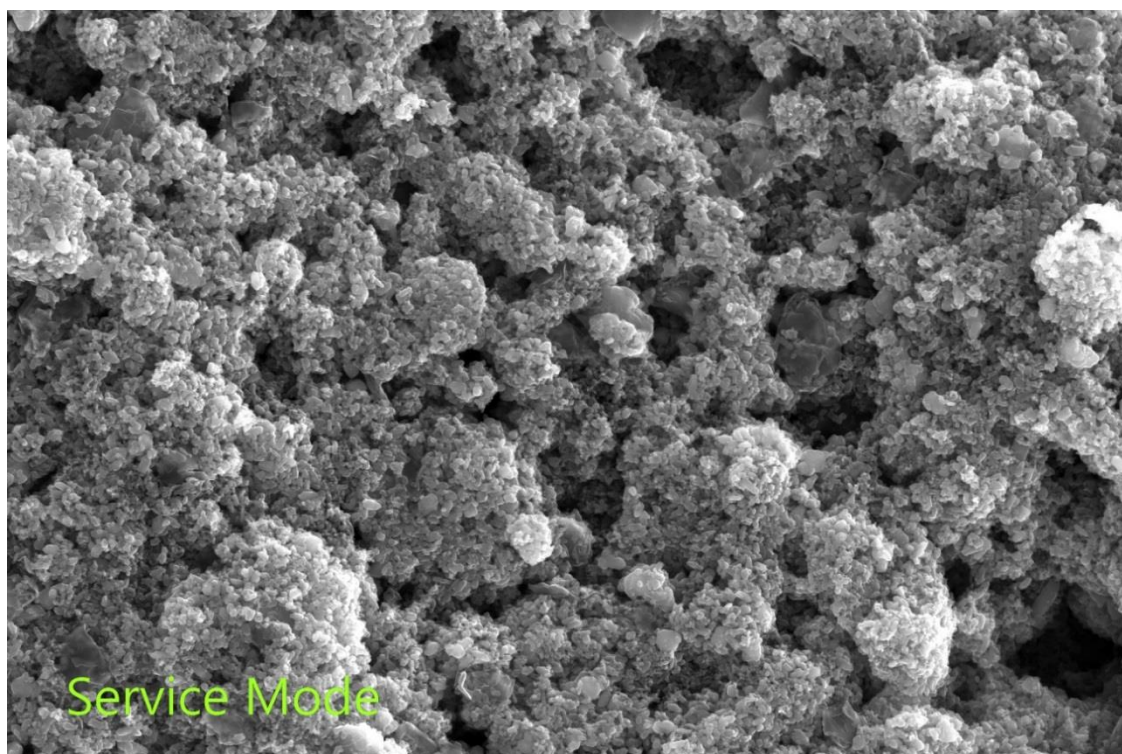
5.6.1 LFP

Katodový materiál LFP rozpuštěný v NMP (*N*-methyl-2-pyrrolidon) byl smísen s pojivem PVDF (polyvinylidenfluorid) a uhlíkem Super P. Hmotnostní poměr materiálů byl následující: 80 % aktivního materiálu, 10 % Super P a 10 % PVDF. Výsledná směs byla následně nanášena na hliníkovou fólii, sušena a lisována tlakem 400 kg/cm². Na Obr. 5.6 lze vidět fotografii připravených diskových katod s průměrem 18 mm vyříznutých z potažené hliníkové fólie.



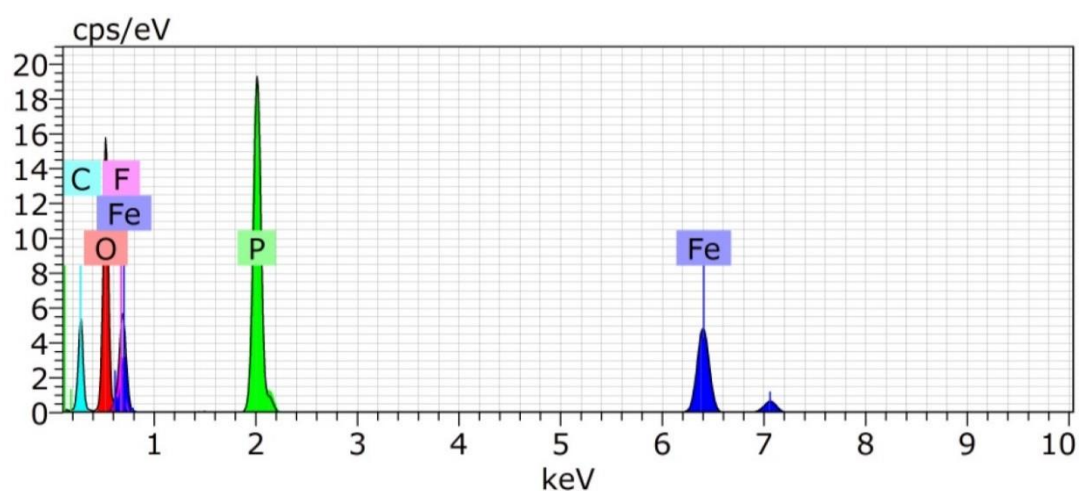
Obr. 5.6 Diskové LFP katody

Na Obr. 5.7 můžeme vidět jednotlivé částice připravené elektrody LFP. Z obrázku je patrné že struktura materiálu je relativně homogenní a je tvořena většími shluky menších krystalů. Pozorování bylo provedeno v zorném poli velikosti 50 μm .



Obr. 5.7 Struktura povrchu kompletní elektrody připravené ze syntetizovaného katodového materiálu LFP. Velikost zorného pole 50 μm .

EDS spektra získaná z této oblasti jsou zobrazena na Obr. 5.8. Pomocí EDS byla detekována přítomnost železa, fosforu, kyslíku, fluoru a uhlíku. Lithium není možné díky jeho nízké atomové hmotnosti pomocí EDS analýzy detekovat, proto není v prvkové analýze zastoupeno. Zastoupení jednotlivých detekovaných prvků je zobrazeno v Tab. 5.1. Z naměřených dat vyplývá, že poměr atomárních procent u kyslíku a fosforu je takřka přesně 4:1, což odpovídá předpokladům pro katodový materiál LiFePO_4 .

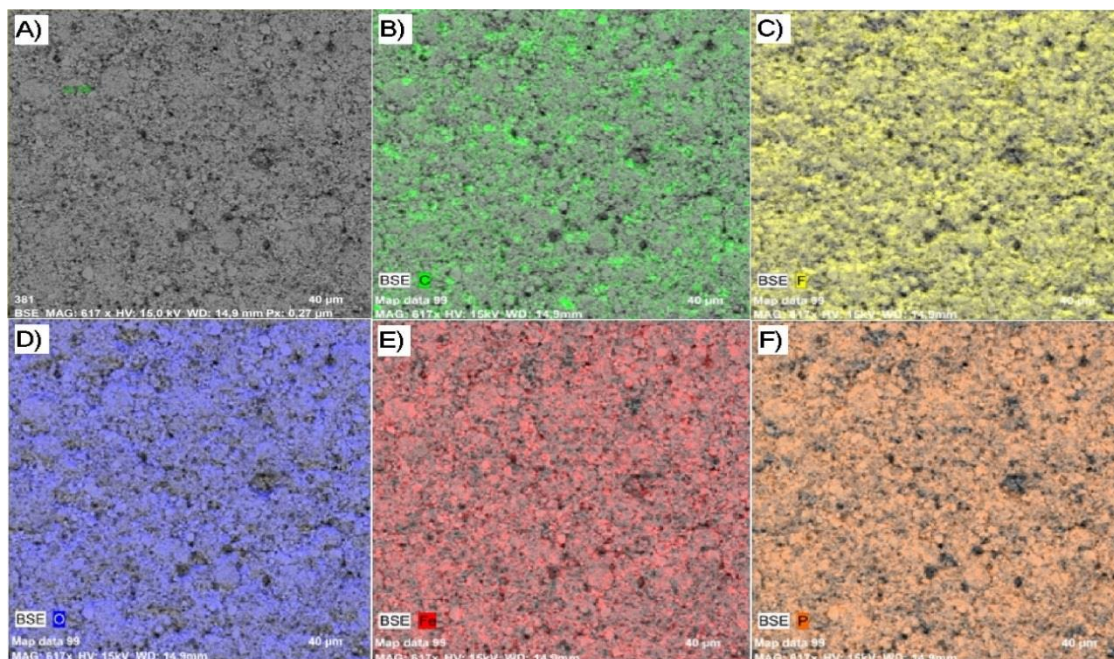


Obr. 5.8 EDS spektrum naměřené z vybrané oblasti

Tab. 5.1 Zastoupení jednotlivých prvků vzorku LFP určené pomocí EDS analýzy.

Prvek	Atomární procenta %	Chyba %
O	35,89	8,88
P	9,38	1,60
Fe	11,00	2,57
C	36,87	7,38
F	6,86	2,29

Následně vytvořená elektroda byla studována pomocí EDS mapování, za účelem potvrzení rozložení prvků. Výsledné mapy jsou zobrazeny na Obr. 5.9. Dle mapy vidíme, že rozložení prvků v celém objemu je rovnoměrné.

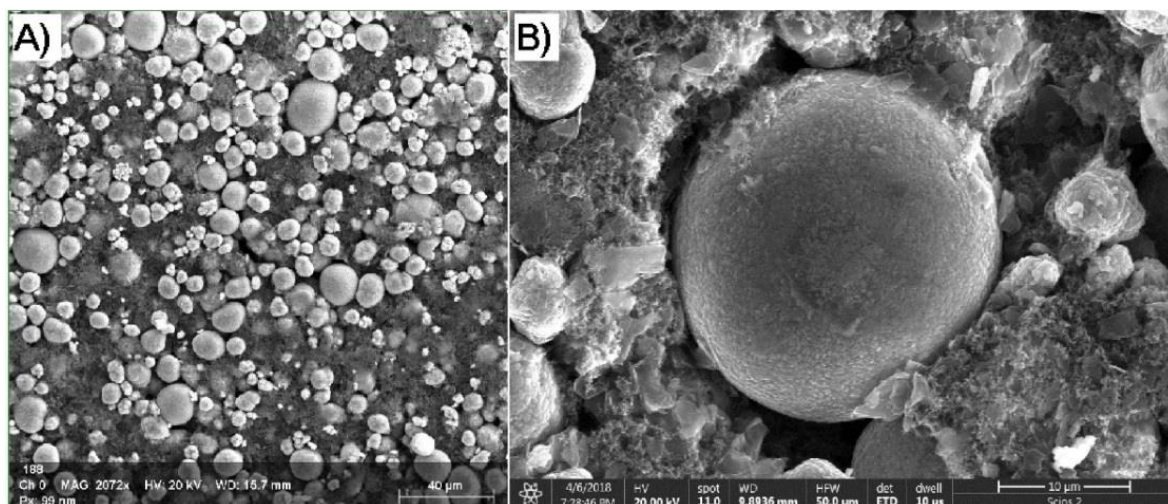


Obr. 5.9 Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených u elektrody LFP: A) Analyzovaná oblast; B) Rozložení uhlíku v ploše; C) Rozložení fluoru v ploše; D) Rozložení kyslíku v ploše; E) Rozložení železa v ploše; F) Rozložení fosforu v ploše

5.6.2 NMC

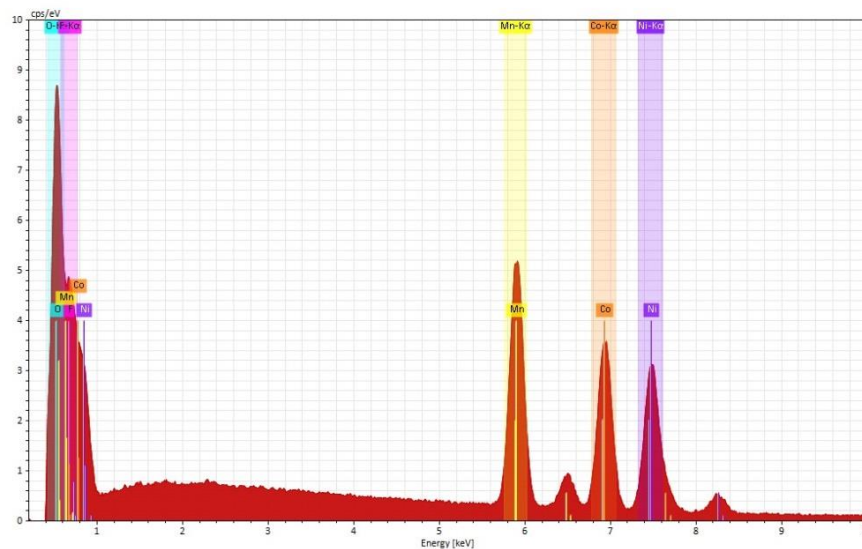
Obdobným způsobem jako LFP katoda byly vytvořeny a následně zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a EDS vzorky katodového materiálu NMC. První provedenou analýzou bylo sledování struktury syntetizovaných elektrodových materiálů NMC pomocí SEM. Dále pak ověření prvkového složení a mapování pomocí EDS.

Na Obr. 5.10-A) vidíme strukturu a velikost jednotlivých částic syntetizovaného katodového materiálu NMC. velikost zachycených částic se pohybuje v rozmezí jednotek po desítky mikrometrů. Tyto částice jsou tedy patrně větší než v případě katodového materiálu LFP. Pozorování bylo provedeno při velikosti zorného pole 200 μm . Na Obr. 5.10- B) je pak zachycen detail jedné z větších částic.



Obr. 5.10 Struktura připravené elektrody NMC, použité zorné pole 200 μm; B) Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu NMC, použité zorné pole 50 μm, použité urychlovací napětí 20 kV

Následně bylo pomocí EDS studováno složení syntetizovaného materiálu NMC. Obr. 5.11 zobrazuje EDS spektrum získané z analyzované oblasti. Ze spektru je jasně patrná přítomnost kyslíku, kobaltu, manganu, niklu a fluoru. Zastoupení jednotlivých prvků je uvedeno v Tab. 5.2. Poměr atomových procent kobaltu, niklu a manganu je dle výsledků analýzy skoro přesně 1:1:1, což odpovídá předpokladům pro katodový materiál $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

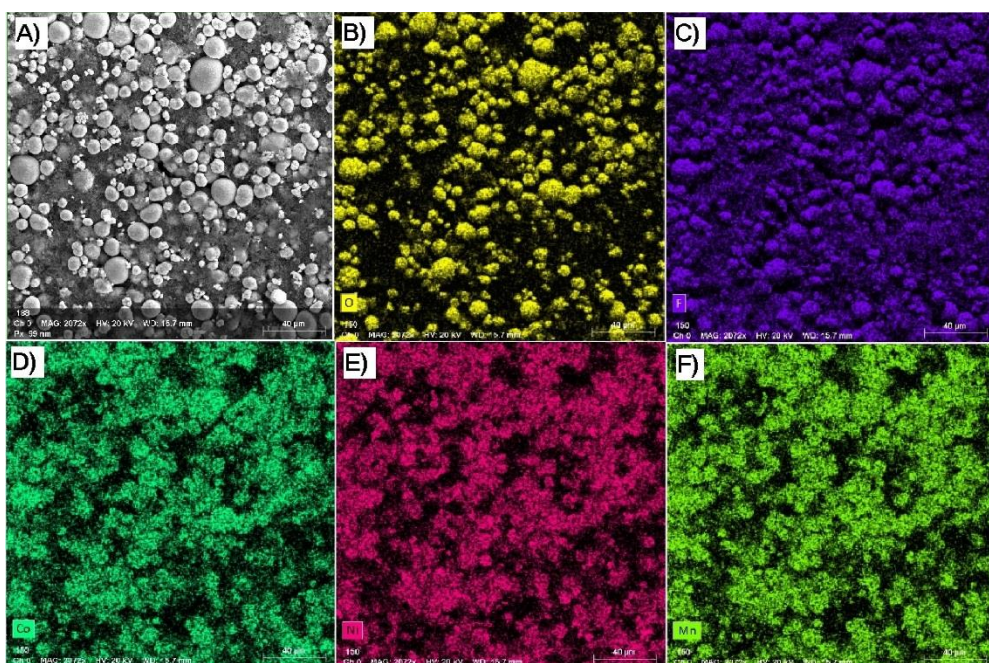


Obr. 5.11 EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti.

Tab. 5.2 Zastoupení jednotlivých prvků vzorku NMC určené pomocí EDS analýzy

Prvek	Atomární procenta %	Chyba %
Co	12,86	2,80
Ni	12,21	2,82
O	43,38	11,48
Mn	12,40	2,82
F	19,15	12,94

Připravená elektroda NMC byl dále studována pomocí EDS mapování, za účelem zjištění rozložení prvků v tomto materiálu. Výsledné mapy jsou zobrazeny na Obr. 5.12.

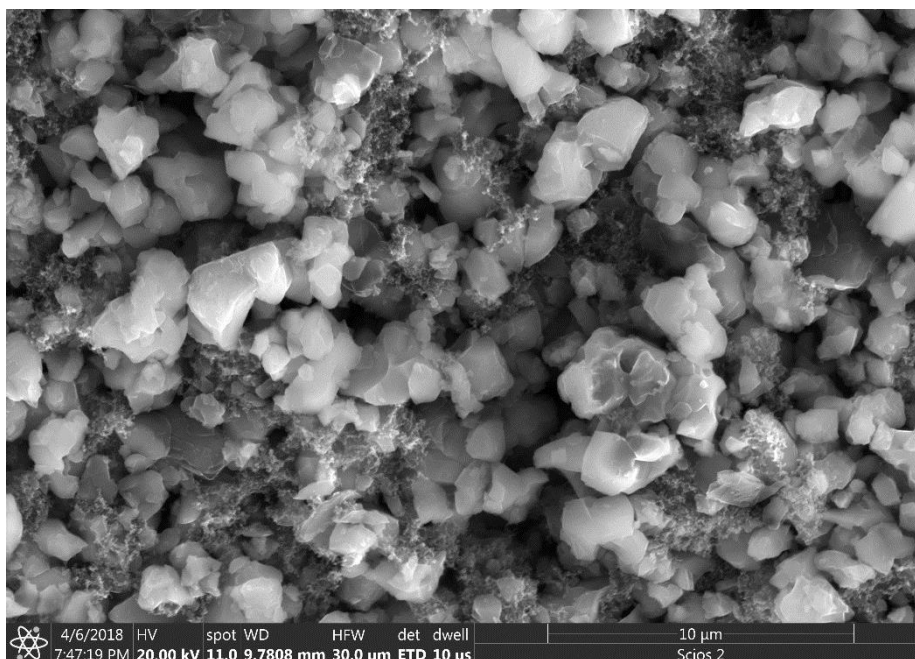


Obr. 5.12 Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu NMC A) Obrázek analyzované oblasti; B) Rozložení kyslíku v ploše; C) Rozložení fluoru v ploše; D) Rozložení kobaltu v ploše; E) Rozložení niklu v ploše; F) Rozložení manganu v ploše

Na Obr. 5.12-A) je zobrazena analyzovaná oblast katodového materiálu zachycená pomocí sekundárních elektronů. Na Obr. 5.12-B) až F) je jasně patrné, že částice materiálu jsou tvořeny kobalem, niklem, manganem, a kyslíkem, dále lze vidět, že částice materiálu obsahují rovněž fluor (pojivo PVDF).

5.6.3 LTO a grafit

Výzkum byl mimo jiné zaměřen na syntézu anod s aktivním materiálem $Li_4Ti_5O_{12}$ a grafitem, které byly následně podrobeny analýze fyzikálních vlastností pomocí SEM a EDS za účelem co nejlepší fyzikální charakterizace.



Obr. 5.13 SEM analýza anodového materiálu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, zorné pole $30\text{ }\mu\text{m}$

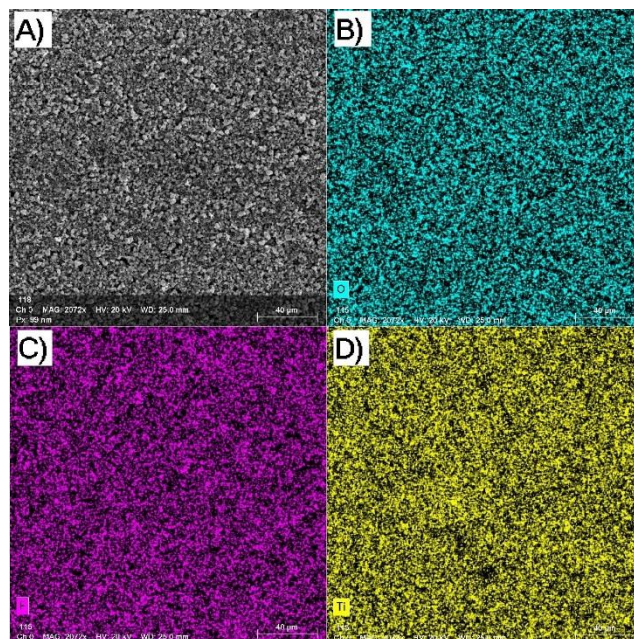
Na Obr. 5.13 lze spatřit strukturu katodového materiálu LTO po jeho syntéze. Při bližším pohledu v zorném poli $30\text{ }\mu\text{m}$ je patrné, že došlo k vytvoření většího počtu menších krystalů o velikosti do $5\text{ }\mu\text{m}$.

Tab. 5.3 Zastoupení jednotlivých prvků vzorku LTO určené pomocí EDS analýzy

Prvek	Atomární procenta %	Chyba %
O	65,02	11,95
Ti	19,73	3,14
F	15,25	14,44

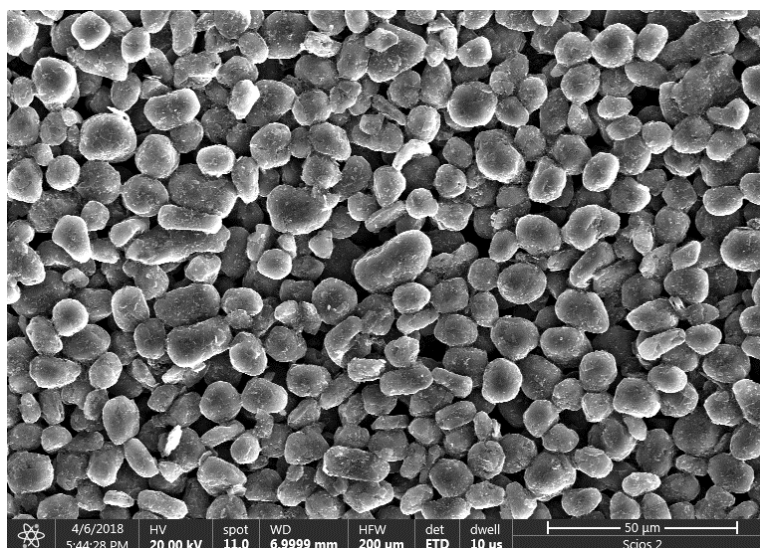
Z provedených prvkových analýz vyplývá, že vzorek obsahuje požadované prvky titan, kyslík a fluor. Poměr atomových procent titanu a kyslíku není však dle výsledků analýzy přesně 5:12, ale 5:16,5. Tato odchylka od předpokladu může být způsobena vyšší chybou měření v případě detekovaného kyslíku.

Obr. 5.14 zobrazuje rozložení jednotlivých prvků v syntetizovaném materiálu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Na Obr. 5.14-A) vidíme obraz zkoumané oblasti zachycený pomocí zpětně odražených elektronů při urychlovacím napětí 20 kV. Tento obraz dává informace o materiálovém kontrastu povrchu vzorku a jak je patrné z jednotného odstínu krystalů je i jejich složení jednotné. Tento předpoklad potvrzují snímky Obr. 5.14-B) až D), na nichž lze spatřit požadovanou jednotnost distribuce titanu, fluoru a kyslíku.



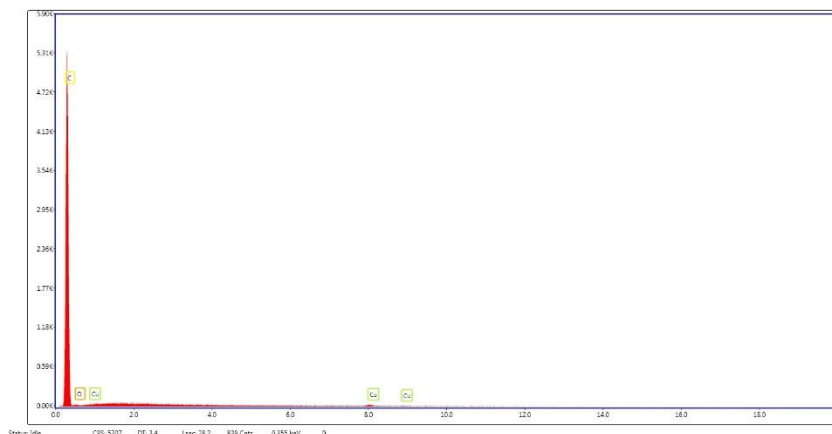
Obr. 5.14 Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A) Obrázek analyzované oblasti; B) Rozložení kyslíku v ploše; C) Rozložení fluoru v ploše; D) Rozložení titanu v ploše.

Obdobné pozorování pomocí SEM bylo provedeno i u již nanesené vysušené a zalisované grafitové anody viz Obr. 5.15. Na obrázku je dále jasně patrna vločková struktura syntetizovaného materiálu. Zorné pole použité pro toto pozorování bylo 200 μm . K pozorování byly použity sekundární elektrony při urychlovacím napětí 20 kV.



Obr. 5.15 Struktura povrchu kompletní grafitové elektrody

Vytvořená grafitová elektroda byla dále studována pomocí EDS. Získaná EDS spektra z této oblasti jsou zobrazeny na Obr. 5.16.



Obr. 5.16 EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti

Jak je možno vidět výše, pomocí EDS spekter byla detekována přítomnost uhlíku a velmi malého množství kyslíku a mědi, které tvoří kolektor elektrody. V případě grafitové anody bylo jako pojivo použito CMC (karboxymethylcelulóza). Proto v prvkové analýze nebyl detekován fluor. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 5.4. Protože povrch anody je téměř zcela tvořen uhlíkem, nemělo smysl provádět mapovací analýzu.

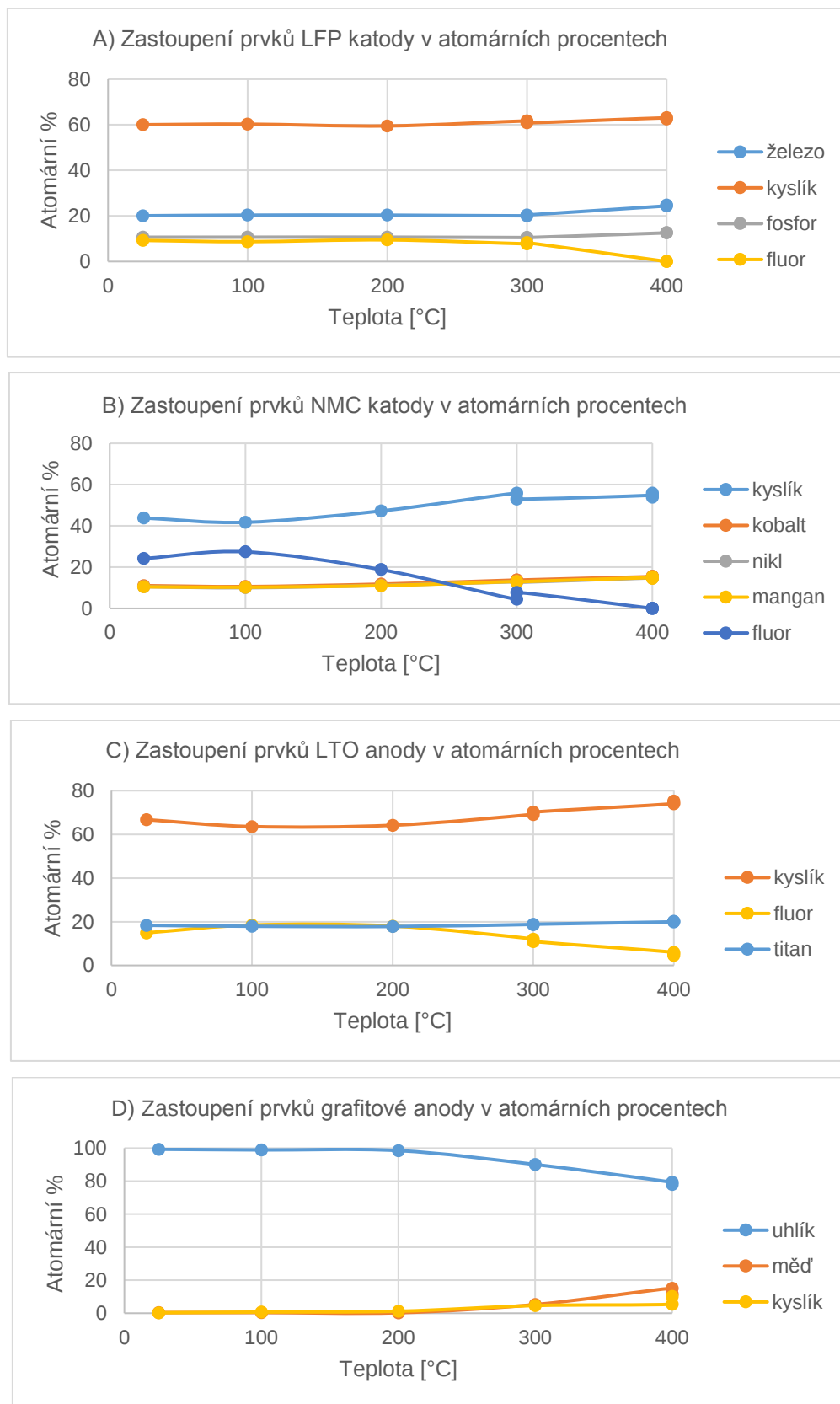
Tab. 5.4 Zastoupení jednotlivých prvků grafitové anody určené pomocí EDS analýzy.

Prvek	Atomární procenta %	Chyba %
C	99,32	3,72
O	0,3	71,53
Cu	0,38	22,45

5.7 EDS analýza vzorků žíhaných ve vysokoteplotní peci

Dalším krokem experimentu bylo žíhání vzorku ve vysokoteplotní peci LAC a následná EDS analýza a mapování. Vzorky elektrodových materiálů byly vždy zahřáty na teploty 100°C, 200°C, 300°C a 400°C po dobu 30 minut ve vzdušné atmosféře. Pro vyšší přesnost byla EDS analýza vzorků žíhaných na 300 °C provedena na dvou různých místech. U vzorků žíhaných na 400 °C poté na třech místech každé elektrody. Velikost zorného pole byla vždy 200 μm a nastavené urychlovací napětí 20 kV. Tato hodnota je dostačující, aby se ve spektru objevily spektrální čáry všech prvků přítomných ve vzorcích a pro veškerá další měření tato hodnota byla konstantní, protože zmíněný parametr ovlivňuje kvantitativní výsledky EDS. Pracovní vzdálenost byla nastavena na hodnotu 15 mm, což je výrobcem doporučená hodnota pro získání nejlepších výsledků EDS analýzy

Obr. 5.17 obsahuje grafy závislostí zastoupení jednotlivých chemických prvků v atomárních procentech na teplotě.



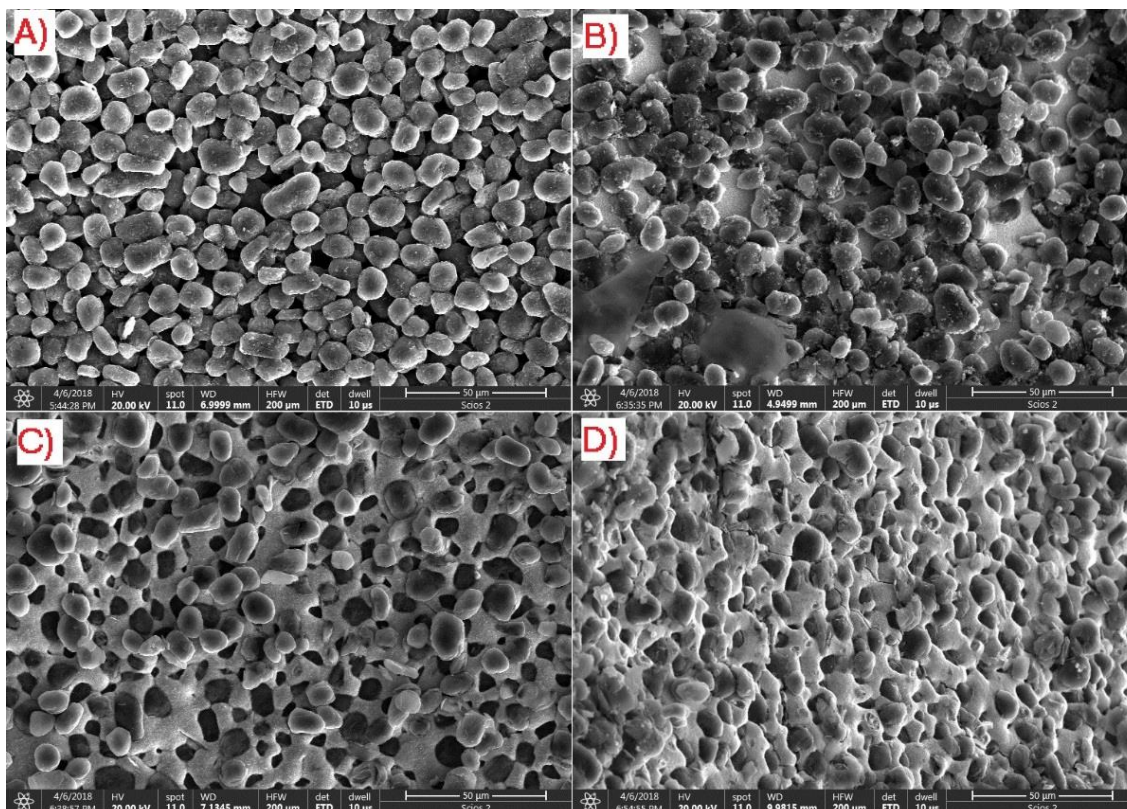
Obr. 5.17 Závislost procentuálního zastoupení jednotlivých prvků na teplotě pro A) LFP katodu; B) NMC katodu; C) LTO anodu; D) grafitovou anodu

U vzorků LFP, NMC, LTO dochází k postupnému rozkladu PVDF. Vzorek LFP je stabilní do teploty 300 °C, u vzorku NMC dochází k postupnému odpařování fluoru již od teplot vyšších než 100 °C, vzorek LTO je stabilní do 200 °C. Za vyšších teplot zastoupení fluoru pozvolně klesá. Zároveň je možné pozorovat nárůst obsahu kyslíku u LFP a NMC, což je způsobeno oxidací kovů obsažených v elektrodovém materiálu. NMC je více náchylný k oxidaci v porovnání s LFP díky své vrstevnaté struktuře. V grafitové anodě dochází k poklesu množství uhlíku, v důsledku jeho oxidace a odplynování ve formě CO a CO_2 za vyšších teplot. Fluor zřejmě při vysokých teplotách také reaguje s uhlíkem za tvorby fluoridu uhelnatého, což opět vede k poklesu množství fluoru v elektrodovém materiálu.

Po vyjmutí vzorků z pece bylo pouhým okem vidět, že došlo ke strukturálním a chemickým změnám v elektrodových materiálech. Například na vzorcích, žíhaných na teplotu 400 °C se elektrodový materiál ve formě prášku částečně sesypával z hliníkové podložky. To bylo způsobeno právě rozpadem pojiva PVDF, jehož součástí je fluor. Také materiál LFP se zabarvil do červena, což jak předpokládáme bylo způsobeno oxidací železa, které je součástí materiálu $LiFePO_4$. Grafitová anoda byla úplně zkorodovaná a místy došlo k odhalení měděné podložky.

Pomocí tohoto experimentu byla stanovena rozmezí teplot pro jednotlivé materiály, při kterých dochází ke změnám v procentuálním zastoupení jednotlivých prvků. Pro materiál LFP je toto rozmezí mezi 300 a 400 °C. Z grafu na Obr. 5.17 B) předpokládáme, že k úplnému rozpadu PVDF dojde za teplot vyšších než 300 °C. Z grafu na Obr. 5.17-C) je vidět, že dochází k úplné ztrátě fluoru za teplot nepatrně vyšších než 400 °C. Tyto výsledky byly následně použity v dalším experimentu, ve kterém byly vzorky ohřívány In-situ v komoře elektronového mikroskopu pomocí Hot stage.

Jak bylo zmíněno v kapitole 5.6.1, uhlík není možné detekovat při zahřívání In-situ uvnitř komory mikroskopu. Proto uvádím v této kapitole popis strukturálních změn grafitové anody zahřívání v peci. Na Obr. 5.18 jsou zobrazeny snímky povrchu anody zahřáté na různou teplotu. Použité zorné pole 200 μm , urychlovací napětí 20 kV, obraz získán detekcí sekundárních elektronů.

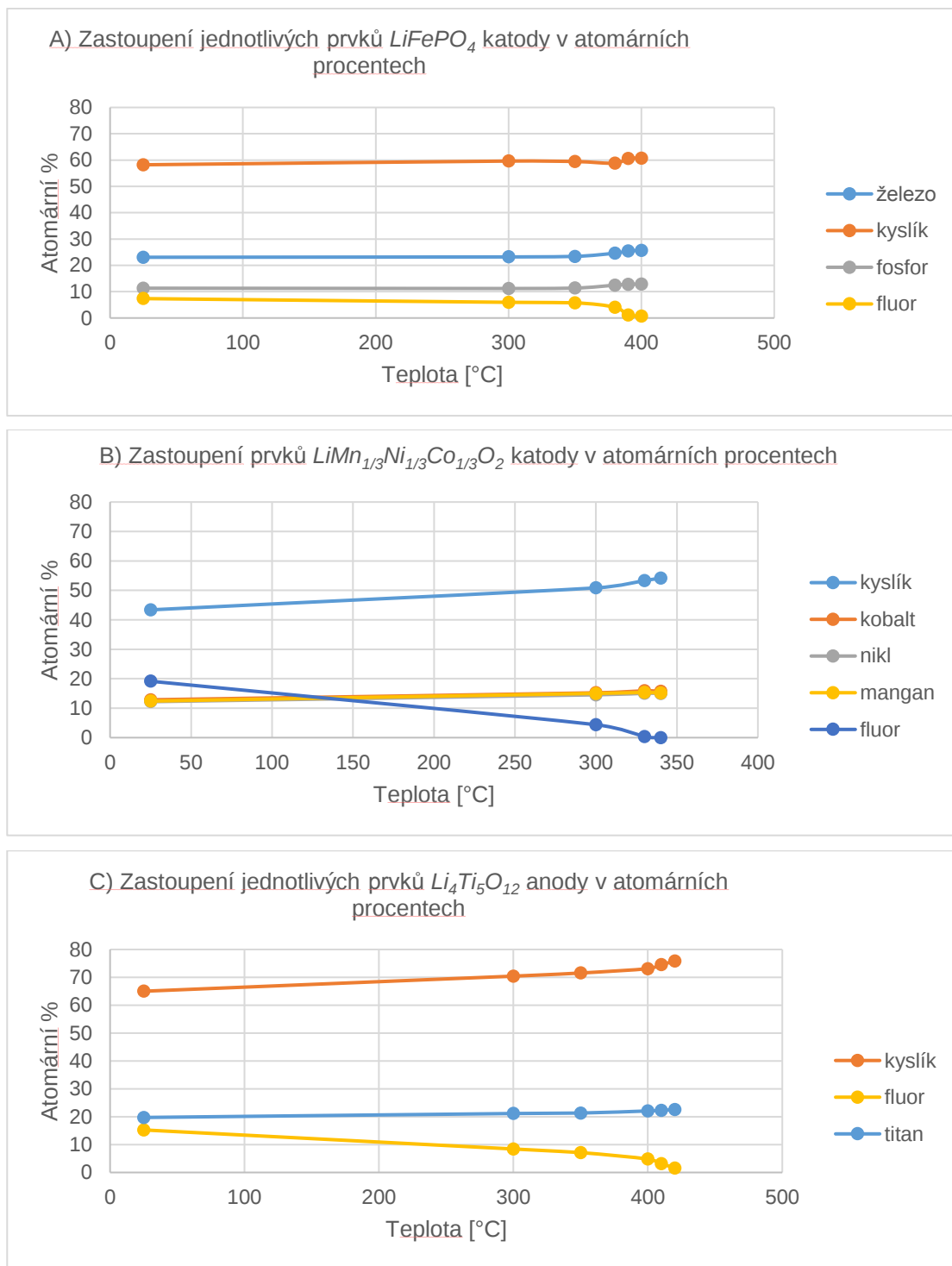


Obr. 5.18 Snímky grafitového anodového materiálu v obraze sekundárních elektronů; A) za pokojové teploty; B) zahřátého na 300°C; C) zahřátého na 400°C; D) zahřátého na 400°C při naklonění stolku o 53°

Z Obr. 5.18 je vidět, že při zvýšení teploty postupně dochází k odhalování měděného substrátu (což potvrzuje EDS analýza, z Obr. 5.17-D). Je patrné, že postupně roste zastoupení mědi v analyzované oblasti a jednotlivé grafitové vločky se objemově zvětšují (to je zvláště patrné na Obr. 5.18-D).

5.8 Pozorování vzorků In-situ v komoře mikroskopu za vysokých teplot

In-situ SEM analýza byla provedena na mikroskopu Apreo Alpha 1 ve společnosti ThermoFisher Scientific. Tlak v komoře mikroskopu byl nastaven na 10^{-1} Pa a komora byla plněna čistým kyslíkem. Povrch vzorku byl nasnímán a byla provedena EDS analýza během zahřívání až do teploty úplného rozpadu PVDF. Pracovní podmínky byly nastaveny na stejné hodnoty jako při analýze vzorků žíhaných v peci. Urychlovací napětí bylo nastaveno na hodnotu 20 kV, pracovní vzdálenost 15 mm. Obr. 5.19 zobrazuje závislosti zastoupení jednotlivých chemických prvků v atomárních procentech na teplotě.



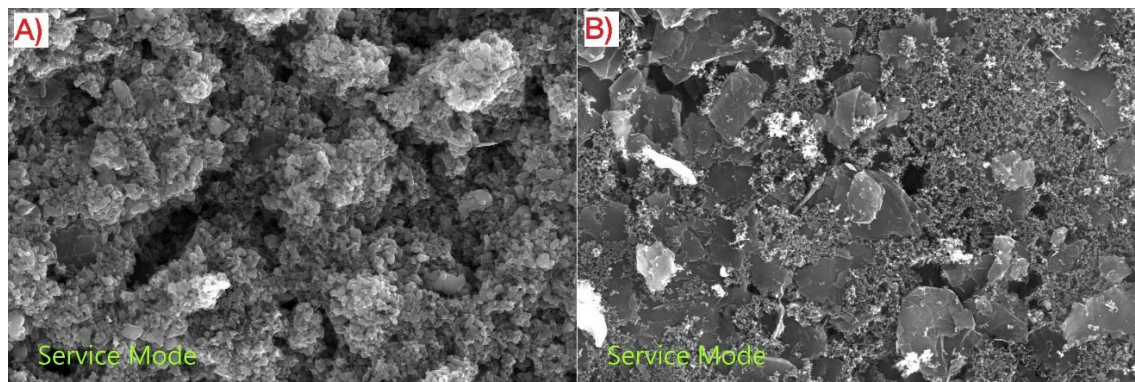
Obr. 5.19 Závislost procentuálního zastoupení jednotlivých prvků na teplotě pro A) LFP katodu; B) NMC katodu; C) LTO anodu

Jak můžeme vidět z Obr. 5.19-A), LFP katoda je stabilní až do teploty 350 °C, následně začíná docházet k rozkladu PVDF a proces pokračuje do teploty 390 °C; v případě NMC katody dochází k rovnoměrnému rozkladu PVDF až do teploty 330 °C, kdy dojde ke ztrátě veškerého fluoru z materiálu katody. LTO anoda rovnoměrně ztrácí fluor do teploty 400 °C, pak v charakteristice dojde k nepatrnému zlomu a při teplotě

420 °C dojde ke kompletnímu rozkladu pojiva. Za teplot, při kterých probíhá rozklad pojiva PVDF, zároveň dochází k oxidaci kovů a uhlíku obsažených v elektrodách, a to se projevuje zvýšením zastoupení kyslíku ve výsledcích EDS analýzy.

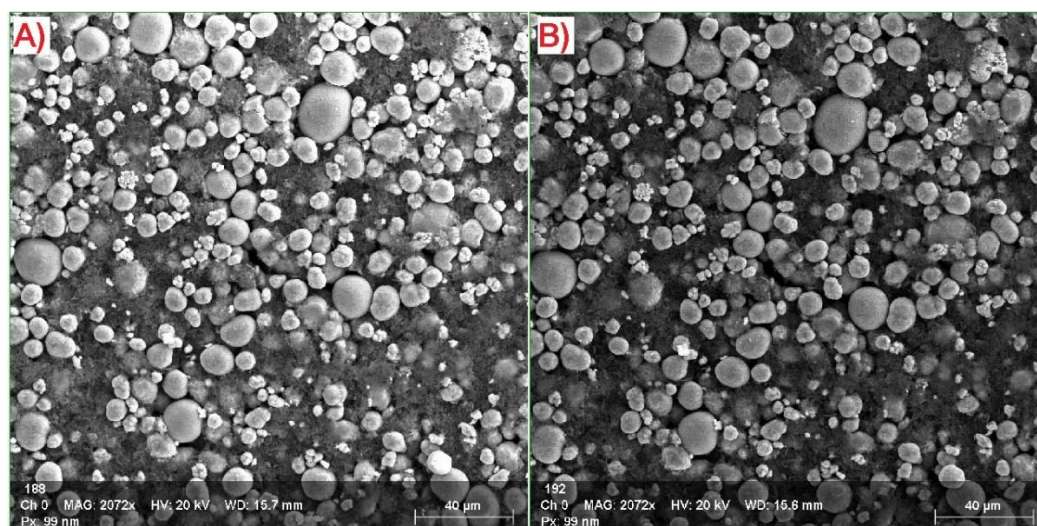
Byly pořízeny snímky povrchu zkoumaných elektrod před a po tepelném namáhání pomocí Hot stage v komoře mikroskopu.

Na Obr. 5.20 jsou zobrazeny snímky povrchu stejného místa LFP katody. Obrázky jsou pořízeny za pokojové teploty a za teploty 400 °C. Lze spatřit, že došlo k výrazné degradaci povrchu katody v důsledku rozpadu PVDF a oxidaci železa.

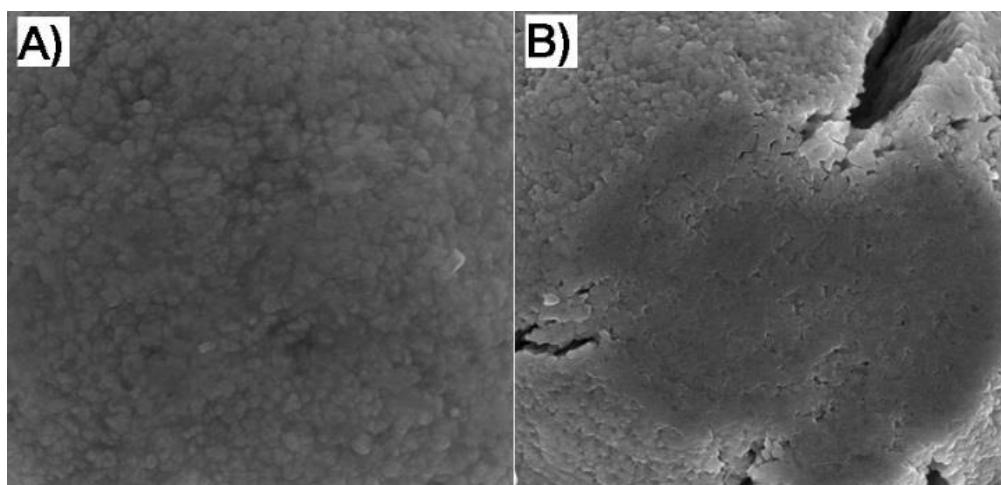


Obr. 5.20 Struktura povrchu kompletní LFP elektrody, zorné pole 50 μ m; A) při pokojové teplotě; B) při teplotě 400°C

Na Obr. 5.21 jsou zobrazeny snímky povrchu stejného místa NMC katody. Obrázky byly pořízeny za pokojové teploty a za teploty 340 °C. Na první pohled se může zdát, že k žádným změnám nedošlo, ale při bližším pohledu (viz Obr. 5.22) si můžeme všimnout, že odpaření fluoru, který je součástí částic aktivního materiálu, způsobilo popraskání těchto částic.

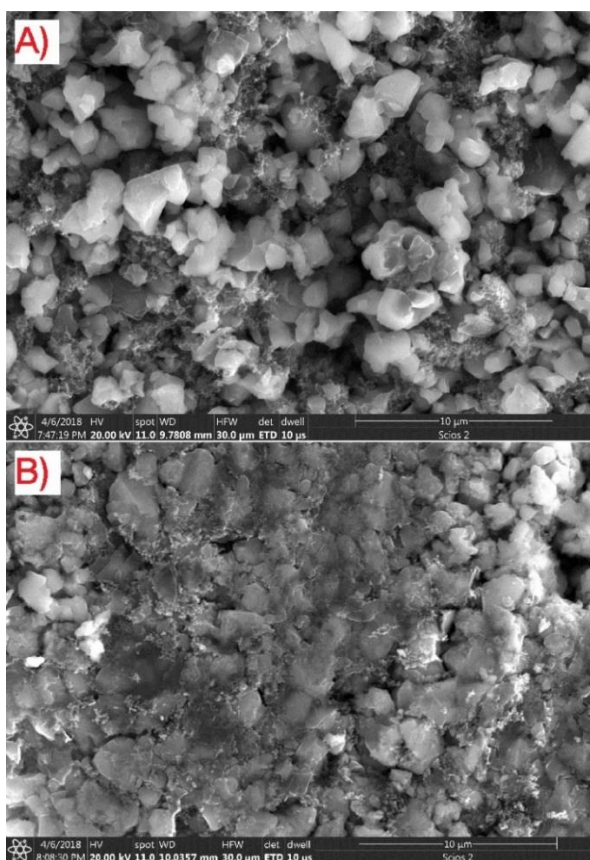


Obr. 5.21 Struktura povrchu kompletní NMC elektrody, zorné pole 200 μ m; A) při pokojové teplotě; B) při teplotě 340°C



Obr. 5.22 Detail částice materiálu NMC, zorné pole 10 μ m; A) teplota 25°C; B) teplota 340°C

Na Obr. 5.23 jsou zobrazeny snímky povrchu stejného místa LTO anody. Snímky byly pořízeny za pokojové teploty a za teploty 420 °C. Jak můžeme vidět, došlo ke spečení jednotlivých krystalů.

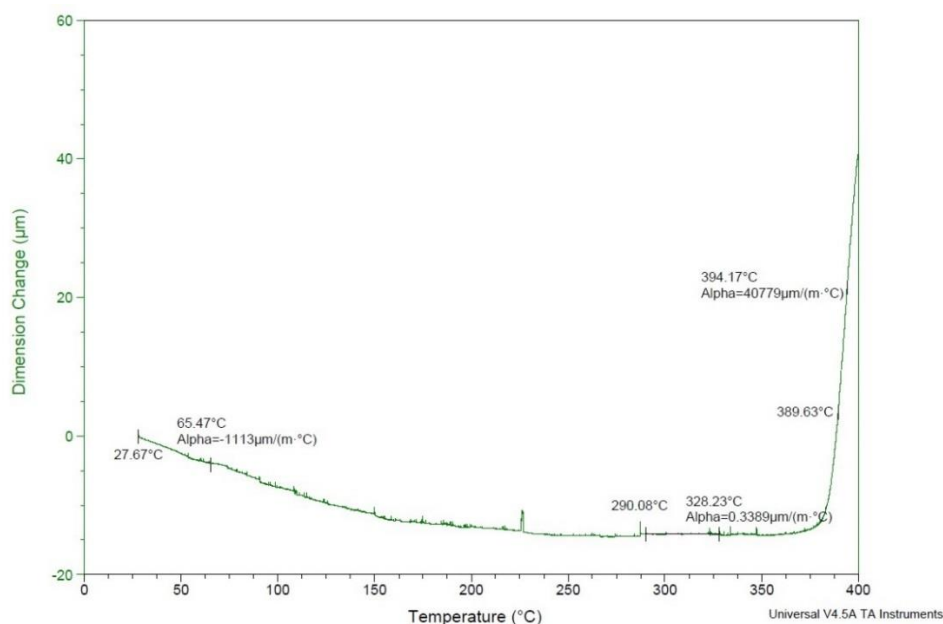


Obr. 5.23 Struktura povrchu kompletní LTO elektrody, zorné pole 50 μ m; A) při pokojové teplotě; B) při teplotě 420°C

5.9 Termomechanická analýza

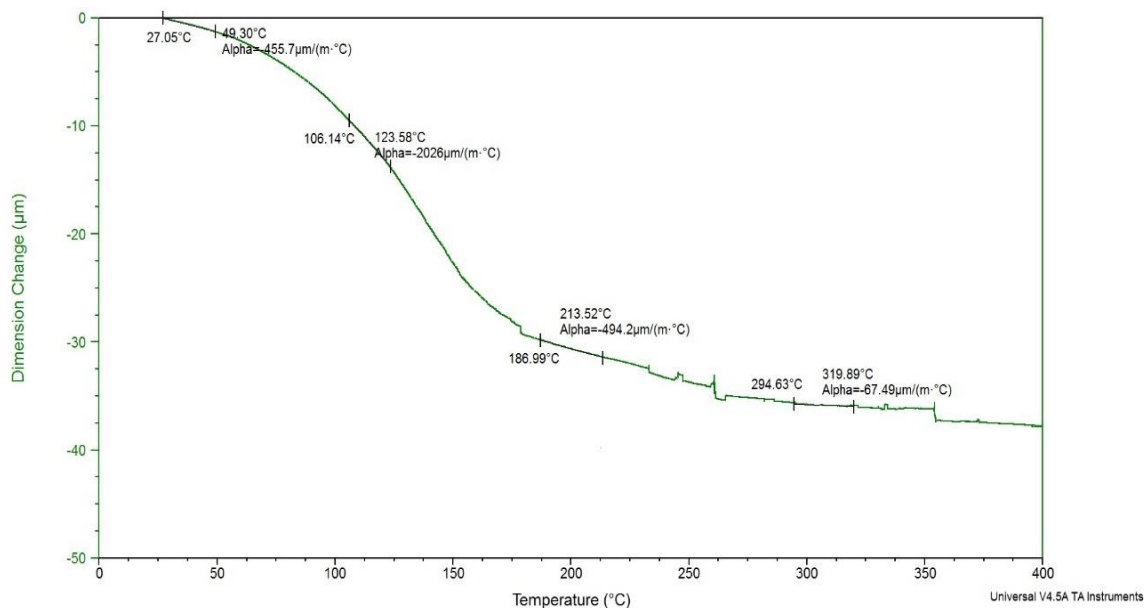
V rámci výzkumu bezpečnosti Li-Ion akumulátorů byla realizována měření sledující teplotní namáhání elektrodových materiálů metodou TMA. Tato měření byla realizována ve spolupráci s ČVUT v Praze. Provedené experimenty spočívaly v TMA analýze, na niž je zaměřena tato práce. Byly testovány všechny elektrodové materiály, a to grafit, LTO, LFP a NMC. Vzorky byly zahřáty až do 400 °C, rychlost ohřevu byla nastavena na 2 °C/min. Ohřev probíhal ve vzdušné atmosféře. Byla měřena závislost změny tloušťky vrstvy aktivního materiálu na teplotě.

Výsledky TMA analýzy materiálu LFP jsou zobrazeny na Obr. 5.24. Jednak jsou patrné oblasti úbytku tloušťky aktivní vrstvy, což je následek odpařování vody při nízkých teplotách (dá se předpokládat až do 250 °C). Dalším jevem je vzestup objemu v důsledku oxidace železa v železnatých sloučeninách na železité, což je potvrzeno EDS analýzou a zvýšením zastoupení kyslíku. Tento jev je patrný při teplotě 370 až 400 °C. V daném teplotním rozmezí dochází zároveň k rozpadu PVDF, je zřejmé, že teploty úbytku pojiva PVDF se překrývají s nárůstem hmotnosti v důsledku oxidace. Snímky pořízené pomocí SEM také dokazují, že došlo k výrazným změnám struktury povrchu elektrody.



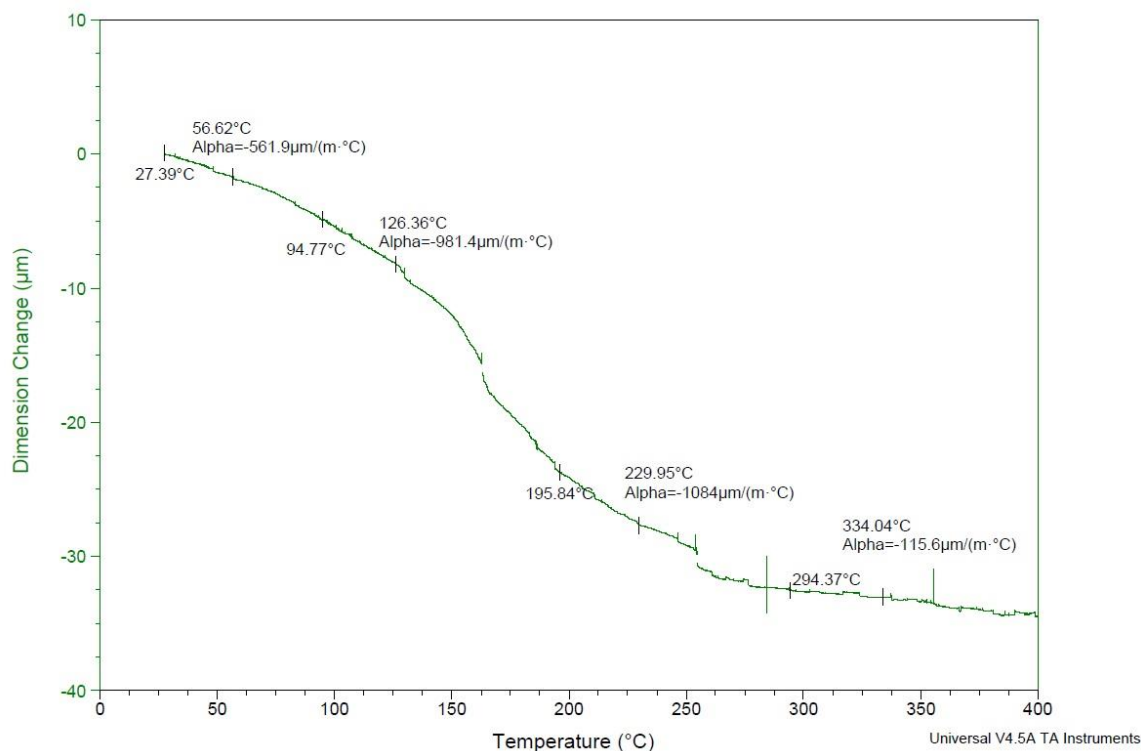
Obr. 5.24 Výsledek termomechanického měření LFP katody

TMA analýza NMC katody je zobrazena na Obr. 5.25. Můžeme vidět, že dochází k postupnému zmenšování tloušťky vrstvy aktivního materiálu v důsledku odpařování vlhkosti a pojiva do teploty přibližně 340 °C až 350 °C. Tyto hodnoty korespondují s výsledkem EDS, viz Obr. 5.19 B) a SEM (popraskání aktivního materiálu). Za těchto teplot došlo k úplnému rozpadu pojiva obsahujícího fluor. Z toho lze odvodit, že materiál NMC vykazuje nižší teplotní stabilitu ve srovnání s LFP, neboť u něj dochází ke strukturálním a změnám chemického složení při nižších teplotách.



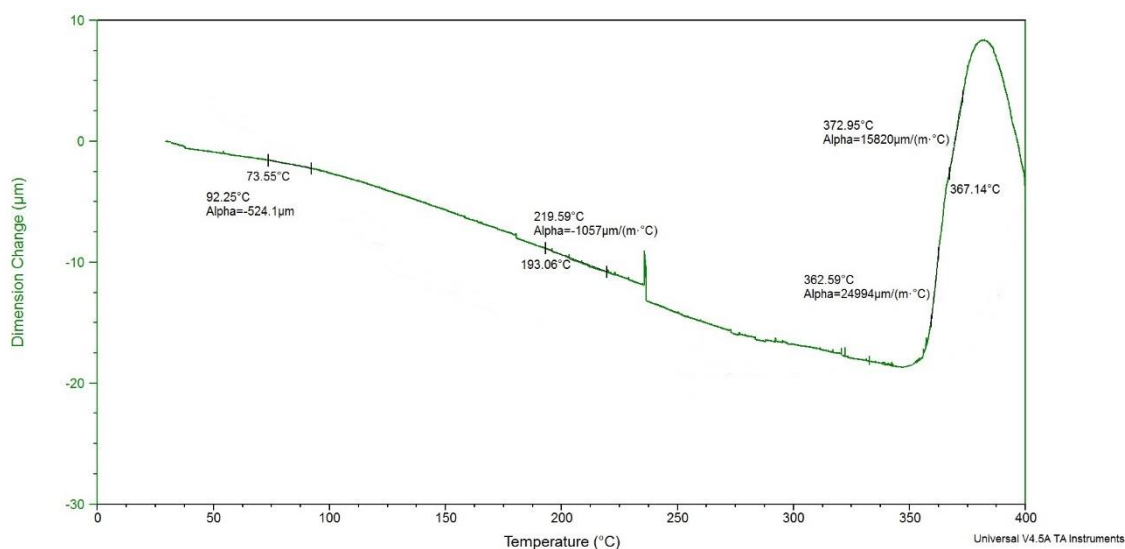
Obr. 5.25 Výsledek termomechanického měření NMC katody

TMA křivky úbytku materiálu LTO v závislosti na teplotě jsou znázorněny na Obr. 5.26. Úbytek tloušťky aktivní vrstvy je způsoben dvěma jevy. Prvním z nich je odpařování molekul vody ze struktury materiálu při nízkých teplotách (lze předpokládat do 200 °C). Druhým jevem je rozpad pojiva PVDF obsahujícího fluor, k čemuž dochází za teplot vyšších než 200 °C, viz Obr. 5.17-C). Tento poznatek byl potvrzen pomocí EDS.



Obr. 5.26 Výsledek termomechanického měření LTO anody

TMA analýza grafitové anody je zobrazena na Obr. 5.27. Z grafu je patrný úbytek aktivního materiálu v důsledku odpařování vlhkosti do teploty 350 °C. Při této teplotě tloušťka aktivní vrstvy klesla o 18 µm. Za teplot od 350 °C do 385 °C došlo k růstu tloušťky vrstvy a tedy ke zvětšení objemu materiálu. Tento jev byl pozorován elektronovou mikroskopií (viz Obr. 5.18). Při dalším zvyšování teploty na 400 °C tloušťka opět klesala. S rostoucí teplotou došlo k poklesu množství uhlíku (viz. Obr. 5.17-D), pravděpodobně v důsledku reakce uhlíku s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého. Předpokládáme, že z toho důvodu došlo ke vzniku píku v TMA křivce na Obr 5.28. Plynné oxidy uhlíku následně opouštějí elektrodu a uvolňují se do okolního prostoru. Z toho můžeme odvodit, že výsledky TMA analýzy jsou v korelaci s již provedenými měřeními pomocí elektronové mikroskopie a EDS.



Obr. 5.27 Výsledek termomechanického měření grafitové anody

Teoretický předpoklad, že LTO má větší teplotní stabilitu než nejpoužívanější anodový materiál grafit, podporují výsledky získané z TMA analýzy. Pomocí TMA analýzy bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou se materiál LTO chová nejstabilněji.

6 ZÁVĚR

Cílem teoretické části diplomové práce bylo seznámení s tématem baterií a zaměřením se zejména na princip funkce lithiium-iontových akumulátorů. V práci byla proto samostatná kapitola věnovaná problematice a terminologii týkající se baterií a jejich dělení na primární a sekundární články. Ve zmíněné kapitole byly rovněž hlouběji popsány některé nejpoužívanější typy jednotlivých druhů článků. Protože se jedná o elektrochemické články, byly pro jednotlivé články popsány i elektrochemické reakce v nich probíhající během nabíjení a vybíjení článku.

Následující kapitola byla věnována rozboru typů lithiových baterií, a to zejména lithiium-iontovým akumulátorům. V dané kapitole je hlouběji vysvětlen princip funkce a složení lithiium-iontových akumulátorů. Tato kapitola vyúsťuje v hlubší rozbor perspektivních systémů založených na lithiium-iontových akumulátorech s katodovými materiály LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ a anodovými materiály $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a grafitem.

Pro experiment byly zvoleny tři metody: rastrovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie a termomechanická analýza. Tyto metody jsou popsány v teoretické části práce.

V praktické části byly nejdříve připravené elektrody z vybraných materiálů, a to LFP, NMC, LTO a grafit, tedy dva typičtí zástupci materiálů pro kladnou a zápornou elektrodu. Struktura a složení těchto materiálů byly následně studovány pomocí SEM a EDS. EDS analýza potvrdila přítomnost požadovaných chemických prvků v procentuálním zastoupení odpovídajícím teoretickým předpokladům u všech připravených vzorků. Zároveň bylo potvrzeno pomocí mapovací analýzy, že došlo k rovnoměrnému rozložení chemických prvků v objemu každé elektrody.

Následně byly vzorky umístěny do vysokoteplotní pece a byly žíhány na teploty 100, 200, 300 a 400 °C. Výzkum byl zaměřen na studium teplotní odolnosti vybraných materiálů pouze do 400 °C, protože naším cílem bylo určení teplotního rozmezí, ve kterém začíná docházet k rozkladu nejméně tepelně odolných složek elektrody. Veškeré takto připravené vzorky byly podrobeny EDS a mapovací analýze. Bylo zjištěno, že u elektrod obsahujících pojivo PVDF (LFP, NMC a LTO) dochází k snižování zastoupení fluoru, což svědčí o rozpadu tohoto pojiva. K úplnému rozpadu pojiva PVDF u materiálu LFP a NMC došlo v teplotním rozmezí 300 až 400 °C, u materiálu LTO i při teplotě 400 °C zůstalo zhruba třetinové množství fluoru oproti původnímu. Grafitová elektroda po zahřátí na 400 °C vykazovala výraznou degradaci, došlo ke změnám struktury povrchu a místy k odhalení měděné podložky.

Další experimenty byly provedeny ve společnosti ThermoFisher Scientific a spočívaly v provedení In-situ pozorování elektrodových materiálů během procesu jejich rozpadu při ohřevu pomocí Hot stage. Nejprve byla provedena kalibrace Hot stage a její úprava pro umožnění experimentu. Byly provedeny EDS a mapovací analýza materiálů LFP, NMC a LTO za pokojové teploty a teploty 300 °C a dále s jemnějším krokem až do úplného rozpadu PVDF. Tyto teploty pro LFP, NMC a LTO byly 390 °C, 330 °C a 420 °C resp. Také byly pořízeny obrázky povrchu elektrodových materiálů před a po ohřevu za účelem pozorování strukturálních změn působením teploty. Takto vzniklá In-situ SEM studie se dá považovat za velmi unikátní.

Posledním experimentem bylo provedení TMA analýzy výše zmíněných materiálů. Byla měřena závislost změn tloušťky vrstvy aktivního materiálu na teplotě. U všech vzorků docházelo k úbytku tloušťky v důsledku odpaření vlhkosti do teplot přibližně 200 °C. Následný průběh TMA křivek je více pozvolný a pokles tloušťky je způsoben rozpadem PVDF. Tento jev je stíněn u LFP katody v důsledku oxidace železa, kvůli čemuž v TMA křivce došlo ke vzniku píku za teplot vyšších než 380 °C. U grafitové anody také došlo k nárůstu tloušťky za teplot vyšších než 350 °C, vrchol píku je při teplotě 380 °C. Tento jev, jak předpokládáme, je způsoben teplotní expanzí pojiva a reakcí uhlíku s kyslíkem, což vede k tvorbě oxidů uhlíkatého. Tyto oxidy uhlíku následně opouštějí elektrodu a uvolňují se do okolního prostoru.

Po všech provedených experimentech a analýzách můžeme usoudit, že katodový materiál LFP vykazuje vyšší teplotní stabilitu v porovnání s NMC, což je dáno olivínovou strukturou tohoto materiálu. Oba tyto materiály jsou lepší z hlediska požární bezpečnosti oproti v současné době nejpoužívanějšímu katodovému materiálu LiCoO_2 .

Zkoušky také prokázaly vyšší teplotní stabilitu materiálu LTO oproti grafitu. Tohle je jeden z důvodů, proč je materiál LTO považován za jednu z alternativ ke grafitu jako anodovému materiálu v lithium-iontových bateriích.

Jako nejvhodnější varianta z hlediska teplotní odolnosti se jeví použití článků s LTO anodou a LFP katodou, ale nevýhodou je pak menší napětí a tím menší energetická hustota. Pro zlepšení elektrochemického výkonu lze použít tenký uhlíkový povlak.

LITERATURA

- [1] MAREK, J., STEHLÍK, L.: *Hermetické akumulátory v praxi*. Praha: INEL, 2004, ISBN 80-86230-34-1.
- [2] CHU, B.: *Selecting the Right Battery System For Cost-Sensitive Portable Applications While Maintaining Excellent Quality* [online]. Microchip Technology Inc., 2007, Dostupné z: <http://ww1.microchip.com/downloads/en/AppNotes/01088a.pdf>
[cit. 19.8.2017].
- [3] MATTHEY, J.: *Automotive Lithium-Ion Batteries: State of the art and future developments in lithium-ion battery packs for passenger car application* [online]. Johnson Matthey Technol. Rev, 2015, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1595/205651315X685445>
[cit. 19. 8. 2017].
- [4] REDDY, T., LINDEN D.: *Linden's handbook of batteries*. 3rd ed. 1454s, New York: McGraw-Hill, 202, ISBN 0-07-135978-8.
- [5] VANĚK, J. KŘIVÍK, P. *Obnovitelné zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skripta, 2014, 198 s.
- [6] VANĚK, J., KŘIVÍK, P., NOVÁK, V.: *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skripta, 2006, 146 s.
- [7] NILSSON, J.: *Low temperature Li-Ion battery ageing* [online]. Uppsala Universitet, 2014, Dostupné z: <https://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:805776/FULLTEXT01.pdf>
[cit. 27. 8. 2017].
- [8] BRUCE, P.: *Solid-state chemistry of lithium power sources* [online]. Chem-Comm, 1997, Dostupné z: www.columbia.edu/cu/chemistry/groups/gibney/Paper5.pdf
[cit. 27. 8. 2017].
- [9] AZEEZ, F.: *Transport Properties of Lithium Bis(oxalato)borate-based Electrolyte for Lithium-Ion Cells* [online]. North Carolina State University, 2005, Dostupné z: <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/2016/1/etd.pdf>
[cit. 30. 8. 2017].
- [10] HASSOUN, J. et al.: *A lithium-ion battery based on a graphene nanoflakes ink anode and a lithium iron phosphate cathode* [online]. 2014, Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1403/1403.2161.pdf>
[cit. 30. 8. 2017].
- [11] KIM, S. et al.: *Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries* [online]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, Dostupné z: http://web.mit.edu/ceder/publications/2012_Kim_Na_review.pdf

- [cit. 27. 8. 2017].
- [12] *Graphite Electrode Elastic Properties upon Li Intercalation* [online]. Materials Design, 2010, Dostupné z:
www.materialsdesign.com/system/files/appnotes/Anode_Mod_App_Note.pdf
 [cit. 30. 8. 2017].
- [13] PERSSON, K. et al.: *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon* [online]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, Dostupné z:
<http://arxiv.org/pdf/1108.0576.pdf>
 [cit. 30. 8. 2017].
- [14] NORDH, T.: *Li₄Ti₅O₁₂ as an anode material for Li ion batteries In-situ XRD and XPS studies* [online]. Upsalla Universitet, 2013, Dostupné z:
<https://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:609075/FULLTEXT01.pdf>
 [cit. 30. 8. 2017].
- [15] SUN, X., RADOVANOVIC, P., CUI, B.: *Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries* [online]. The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique, 2015, Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/270904399_Advances_in_spinel_Li_4_Ti_5_O_12_anode_materials_for_lithium-ion_batteries
 [cit. 30. 8. 2017].
- [16] NITTA, N., YUSHIN, G.: *High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles* [online]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013, Dostupné z:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ppsc.201300231/pdf>
 [cit. 30. 8. 2017].
- [17] PRADEEP, V.: *Study of Silicon Oxycarbide (SiOC) as Anode Materials for Li-Ion Batteries* [online]. University of Trento, 2013, Dostupné z:
http://eprints-phd.biblio.unitn.it/1112/1/PhD_Thesis_Vallachira_Pradeep.pdf
 [cit. 30. 8. 2017].
- [18] SANIAGO, E. et al. *Structural and electrochemical properties of LiCoCO₂ prepared by combustion syntesis*. Soled State Iconics, 2003, Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273802007658>
 [cit. 2.9.2017]
- [19] KAZDA, T.: *Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů*. (Doctoral thesis). Brno: Vysoké učení technické v Brně - Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015.
- [20] JULIEN, Christian M. et al.: *Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries* [online]. Inorganics, 2014, ISSN 2304-6740, Dostupné z:
<http://www.mdpi.com/2304-6740/2/1/132>
 [cit. 2. 9. 2017].
- [21] KRŠŇAK, J.: *Studium vlastností katodového materiálu pro Li - ion články v závislosti na*

- struktúre aktivní vrstvy*. (Diplomová práce). Brno: Vysoké učení technické - Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014.
- [22] NITTA, N. et al.: *Li-Ion battery materials - present and future* [online]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040> [cit. 2. 9. 2017].
- [23] PADHI, A.; NANJUNDASWAMY, K.; GOODENOUGH, J.: *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Journal of the Electrochemical Society 1997, 144 (4).
- [24] TARASCON, J.-M.; ARMAND, M., *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature 2001, 414 (6861), 359-367.
- [25] OKADA, S. et al.: *Cathode properties of phospho-olivine LiMPO_4 for lithium secondary batteries*. Journal of Power Sources 2001, 97-98 (0), 430-432.
- [26] YUAN, L. et al.: *Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science 2011, 4 (2), 269-284.
- [27] WHITTINGHAM, M. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Chemical Reviews 2004 (104), pp. 4271-4301. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020731c>.
- [28] MOSELEY, P., GARCHE, J.: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2014.
- [29] PORŠ, Z.: *Palivové články*. [online] Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a.s. Divize jaderné bezpečnosti a energetiky, 2002. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf> [cit. 23.8.2017].
- [30] FEI. *Technické parametry mikroskopu Helios G4 UX*. [online]. Dostupné z: <https://www.fei.com/document/Helios-G4-UX-materials-science-datasheet/> [cit. 3.10.2017]
- [31] JEOL. *Technické parametry mikroskopu JSM 7500F* [online]. Dostupné z: http://labsoft.pl/wordpress/wp-content/uploads/2013/08/magellan_ds.pdf [cit. 3.10.2017]
- [32] GOLDSTEIN, J. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer, 2003. xix, 689 s. ISBN 0-306-47292-9.
- [33] KUBÍNEK, E., ŠAFAŘOVÁ, K., VŮJTEK, M., *Elektronová mikroskopie*, (přednáška, pdf, 57 MB) [online]. [cit. 2015-10-03] Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf> [cit. 3.10.2017]
- [34] FRANK L., JIRÁK J., REK A., ROZSIVÁLOVÁ Z.: *Speciální diagnostika*. Brno. 79s. Skripta. Vysoké učení technické v Brně.
- [35] RAVET N., ABOUIMRANE A., AMAND M.: *On the electronic conductivity of phospho-olivines as lithium storage electrodes*. Nat. Mater., 2, 702 ~2003. Dostupné z

- <https://sci-hub.io/10.1038/nmat1009a>
[cit. 11.10.2017]
- [36] House of Batteries. *Building safer Li-Ion batteries*. Dostupné z
<http://www.houseofbatteries.com/articles.php?id=27>
[cit. 11.10.2017]
- [37] BRODD, R.: *Batteries for sustainability: selected entries from the Encyclopedia of sustainability science and technology*. New York: Springer-Verlag New York, 2013, vi, 513 pages.
- [38] Tisková zpráva VUT v Brně. *Bezpečnost lithiových baterií*
[cit. 11.10.2017]
[https://www.vutbr.cz/en/news-f19528/\(no-title\)-d44165/bezpecnost-lithiovych-baterii-doc-p36738](https://www.vutbr.cz/en/news-f19528/(no-title)-d44165/bezpecnost-lithiovych-baterii-doc-p36738)
- [39] POLANSKÝ, R.: *Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy*. Dostupné z
<http://www.elektrorevue.cz/file.php?id=200000214-e6c1de8b5b>
[cit. 11.10.2017]
- [40] ČUDEK, P. *Scintilační detektor sekundárních elektronů pro ESEM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 137 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Josef Jiráček, CSc..
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=113724
[cit. 11.10.2017]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Složení válcovitého zinko-uhlíkového článku [4]	12
Obr. 2.2 Složení válcovitého alkalického článku s MnO_2 [5]	13
Obr. 2.3 Složení prizmatického nikl-metalhydridového článku [6]	17
Obr. 3.1 Nabíjení a vybíjení v lithium-iontové baterii [3]	18
Obr. 3.2 Konstrukce válcového (vlevo) a pytlíkového (vpravo) Li-Ion článku [3]	20
Obr. 3.3 Struktura grafitu s difuzním koeficientem [13]	23
Obr. 3.4 Proces produkce nanovláken z grafenu [10]	24
Obr. 3.5 konfigurace LTO: Spinel (vlevo) a kamenná sůl (vpravo) [15]	24
Obr. 3.6 Krystalová struktura vrstvených, spinelových a olivínových sloučenin [20] ...	26
Obr. 3.7 Olivínová struktura $LiFePO_4$ v projekci [001], ukazující oktahedron FeO_6 , tetrahedron PO_4 a jednorozměrné tunely, ve kterých se nacházejí ionty lithia. [23]	29
Obr. 3.8 Transformace struktury $LiFePO_4$ a $FePO_4$ během nabíjení/vybíjení	29
Obr. 4.1 Principiální schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [32]	31
Obr. 4.2 A) Signály uvolňující se ze vzorku při interakci PE s povrchem pevné látky; B) Schématické zobrazení rozptylu primárního svazku v pevné látce s vyjádřením excitačního objemu pro některé signály	32
Obr. 4.3 Energiové spektrum signálních elektronů (SE – sekundární elektrony, BSE – zpětně odražené elektrony, AE – Augerovy elektrony, LLE – nízkoztrátové zpětně odražené elektrony) [40]	33
Obr. 4.4 Vznik charakteristického rentgenového záření [34]	34
Obr. 4.5 Spektrum rentgenového záření	34
Obr. 5.1 Vysokoteplotní žhací pec LAC	38
Obr. 5.2 A) Hot stage zapojená uvnitř komory SEM; B) pohled na Hot stage shora	39
Obr. 5.3 Schématické zobrazení Hot stage a EDS detektoru	39
Obr. 5.4 Spektroskopická měření pořízená při teplotách: A) 370 °C; B) 380 °C; C) 390 °C; D) 400 °C	40
Obr. 5.5 Snímky hliníkové fólie v obraze sekundárních elektronů při teplotě A) 500 °C, B) 640 °C, C) 650 °C, D) 660 °C, E) 670 °C, F) 680 °C, G) 700 °C	41
Obr. 5.6 Diskové LFP katody	42
Obr. 5.7 Struktura povrchu kompletní elektrody připravené ze syntetizovaného katodového materiálu LFP. Velikost zorného pole 50 μm	42
Obr. 5.8 EDS spektrum naměřené z vybrané oblasti	43
Obr. 5.9 Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených u elektrody LFP:	

A)Analyzovaná oblast; B) Rozložení uhlíku v ploše; C) Rozložení fluoru v ploše; D) Rozložení kyslíku v ploše; E) Rozložení železa v ploše; F) Rozložení fosforu v ploše	44
Obr. 5.10 Struktura připravené elektrody NMC, použité zorné pole 200 μm ; B) Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu NMC, použité zorné pole 50 μm , použité urychlovací napětí 20 kV	45
Obr. 5.11 EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti.....	45
Obr. 5.12 Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu NMC A) Obrázek analyzované oblasti; B) Rozložení kyslíku v ploše; C) Rozložení fluoru v ploše; D) Rozložení kobaltu v ploše; E) Rozložení niklu v ploše; F) Rozložení manganu v ploše	46
Obr. 5.13 SEM analýza anodového materiálu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, zorné pole 30 μm	47
Obr. 5.14 Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ A) Obrázek analyzované oblasti; B) Rozložení kyslíku v ploše; C) Rozložení fluoru v ploše; D) Rozložení titanu v ploše.	48
Obr. 5.15 Struktura povrchu kompletní grafitové elektrody	48
Obr. 5.16 EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti.....	49
Obr. 5.17 Závislost procentuálního zastoupení jednotlivých prvků na teplotě pro A) LFP katodu; B) NMC katodu; C) LTO anodu; D) grafitovou anodu	50
Obr. 5.18 Snímky grafitového anodového materiálu v obraze sekundárních elektronů; A) za pokojové teploty; B) zahřátého na 300°C; C) zahřátého na 400°C; D) zahřátého na 400°C při naklonění stolku o 53°	52
Obr. 5.19 Závislost procentuálního zastoupení jednotlivých prvků na teplotě pro A) LFP katodu; B) NMC katodu; C) LTO anodu	53
Obr. 5.20 Struktura povrchu kompletní LFP elektrody, zorné pole 50 μm ; A) při pokojové teplotě; B) při teplotě 400°C	54
Obr. 5.21 Struktura povrchu kompletní NMC elektrody, zorné pole 200 μm ; A) při pokojové teplotě; B) při teplotě 340°C	54
Obr. 5.22 Detail částice materiálu NMC, zorné pole 10 μm ; A) teplota 25°C; B) teplota 340°C	55
Obr. 5.23 Struktura povrchu kompletní LTO elektrody, zorné pole 50 μm ; A) při pokojové teplotě; B) při teplotě 420°C	55
Obr. 5.24 Výsledek termomechanického měření LFP katody	56
Obr. 5.25 Výsledek termomechanického měření NMC katody.....	57
Obr. 5.26 Výsledek termomechanického měření LTO anody	57
Obr. 5.27 Výsledek termomechanického měření grafitové anody	58

SEZNAM TABULEK

Tab. 3.1 Vlastnosti některých rozpouštědel používaných pro elektrolyty v lithiových bateriích.....	22
Tab. 3.2 Vypočtené hodnoty Youngova modulu a Poissonova poměru [12]	23
Tab. 3.3 Charakteristika katodových materiálů	26
Tab. 5.1 Zastoupení jednotlivých prvků vzorku LFP určené pomocí EDS analýzy.	43
Tab. 5.2 Zastoupení jednotlivých prvků vzorku NMC určené pomocí EDS analýzy	46
Tab. 5.3 Zastoupení jednotlivých prvků vzorku LTO určené pomocí EDS analýzy.....	47
Tab. 5.4 Zastoupení jednotlivých prvků grafitové anody určené pomocí EDS analýzy.	49

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Li-Ion	lithium-iontový
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
EDS	energiovo-disperzní spektroskopie
NMC	$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$
LFP	$LiFePO_4$
LTO	$Li_4Ti_5O_{12}$
SEI	Solid Electrolyte Interface
PE	primární elektrony
RTG	rentgenové záření
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
PVDF	polyvinylidenfluorid
TGA	termogravimetrická analýza