



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

POROVNÁNÍ PARAMETRŮ VYBRANÝCH TYPŮ KOMERČNÍCH LITHIUM-IONTOVÝCH BATERIÍ

COMPARISON OF PARAMETERS OF SELECTED TYPES OF COMMERCIAL LITHIUM-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Špina

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2022

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Martin Špina

ID: 186208

Ročník: 2

Akademický rok: 2021/22

NÁZEV TÉMATU:

Porovnání parametrů vybraných typů komerčních lithium-iontových baterií

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou lithium-iontových baterií, zaměřte se na jejich vývoj, technologie a používané materiály. Seznamte se s jejich operačním principem, charakteristickými vlastnostmi, výhodami a nevýhodami. Navrhněte, realizujte a vyhodnoťte experimenty, které ověří katalogové hodnoty výrobců a rozdíly mezi články stejného typu. Články rozdílného typu podrobte cyklování a monitorujte změny důležitých parametrů jednotlivých článků. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 7.2.2022

Termín odevzdání: 25.5.2022

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

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

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Tato práce se zabývá principem funkce lithium iontových baterií, hodnotí jejich charakteristické vlastnosti, vývoj, výhody a nevýhody. Jsou probírány také technologické postupy a používané materiály při jejich výrobě a recyklaci. V praktické části pak bylo provedeno měření kapacit jednotlivých baterií různých typů Li-ion baterií při různých zátěžných proudech. Bylo provedeno také cyklování baterií a vyhodnocení poklesu kapacity a dalších parametrů. Elektrochemická impedanční spektroskopie byla naměřena u článků v neopotřebeném stavu, pro účely porovnání různých druhů baterií a ve stavu po provedení určitého počtu cyklů.

Klíčová slova

Li-ion, Lithium-iontová baterie, historie elektrochemických zdrojů energie, degradace, zrychlené stárnutí, tepelná dekompozice, úbytek kapacity, cyklování baterie, bezpečnost baterií, testování kapacity, různé vybíjecí zátěže, měření elektrochemické impedanční spektroskopie, rychlé nabíjení a vybíjení

Abstract

This thesis deals with operation principles of Lithium-ion battery. It evaluates its characteristics, advantages, and disadvantages. Technological processes and materials used in manufacturing and recycling are also discussed. Practical part of the thesis evaluates initial capacity of given Li-ion cells at different loads. Batteries are then cyclically charged and discharged, and its capacity and other parameters are determined. Electrochemical impedance spectroscopy data are also taken and evaluated for batteries in new-like condition, used batteries and cycled batteries as the capacity fades.

Keywords

Li-ion, Lithium-ion battery, degradation, accelerated aging, thermal runaway, capacity loss, capacity determination, battery cycling, battery safety, rate-capability testing, various C-rate discharge, discharge rate testing, electrochemical impedance spectroscopy measurement, fast charge, and discharge

Bibliografická citace

ŠPINA, Martin. *Porovnání parametrů vybraných typů komerčních lithium-iontových baterií*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/141638>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	Bc. Martin Špina
VUT ID studenta:	186208
Typ práce:	Diplomová práce
Akademický rok:	2021/22
Téma závěrečné práce:	Porovnání parametrů vybraných typů komerčních lithium-iontových baterií

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové 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 této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 25. května 2022

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Aleši Ondrovčíkovi za technickou přípravu baterií na měření a Ing. Martinu Šedinovi odbornou pomoc při práci s měřícím pracovištěm. Poděkování patří také mé rodině a přátelům, kteří mě podporovali při studiu.

V Brně dne: 25.května 2022

podpis autora

Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	10
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	14
SEZNAM TABULEK.....	15
SEZNAM GRAFŮ.....	16
ÚVOD.....	17
1. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ENERGIE	18
2. HISTORICKÝ VÝVOJ BATERÍ.....	20
2.1 PRVOPOČÁTKY ELEKTŘINY A ELEKTROCHEMICKÝCH ZDROJŮ	20
2.1.1 Bagdádská baterie.....	20
2.1.2 Experimenty se statickou a živočišnou elektřinou.....	20
2.1.3 První baterie – Voltův sloup.....	21
2.1.4 Objev elektrolýzy a Daniellův článek.....	21
2.1.5 Leclanchéova, suchá a alkalická baterie	21
2.1.6 Historie sekundárních baterií.....	21
2.2 TYPY PRIMÁRNÍCH BATERÍ.....	22
2.2.1 Výhody.....	22
2.2.2 Nevýhody.....	23
2.3 PRIMÁRNÍ LITHIOVÉ BATERIE.....	23
2.4 TYPY SEKUNDÁRNÍCH BATERÍ	24
2.5 PREDIKCE VÝVOJE BATERÍ	26
3. ÚVOD DO PROBLEMATIKY LITHIUM IONTOVÝCH BATERÍ.....	27
3.1 VÝVOJ LI-ION BATERÍ.....	27
3.2 OPERAČNÍ PRINCIP LI-ION BATERÍ	27
3.3 ZÁKLADNÍ PARAMETRY	28
3.3.1 Kapacita a spolehlivost baterie.....	28
3.3.2 Měrná kapacita baterie	29
3.3.3 Účinnost lithium iontových baterií.....	29
3.3.4 Nábojová účinnost.....	29
3.3.5 Napěťová účinnost.....	30
3.3.6 Energetická účinnost.....	30
3.4 VNITŘNÍ USPOŘÁDÁNÍ LI-ION BATERIE.....	30
3.4.1 Knoflíková baterie.....	31
3.4.2 Válcová baterie	31
3.4.3 Prismatická baterie	32
3.4.4 Sáčková baterie	32
3.5 MATERIÁLY LI-ION BATERÍ	33
3.5.1 Používané katodové materiály	33
3.5.2 Používané anodové materiály	34
3.5.3 Separátory.....	35
3.5.4 Elektrolyt.....	36
3.5.5 Lithné soli pro elektrolyty	37
3.5.6 Látky určené k disociaci lithných solí - rozpouštědla	38
3.6 TECHNOLOGIE LI-ION BATERÍ.....	39
3.6.1 Výroba Li-Ion baterií	39
3.6.2 Recyklace Li-Ion baterií	41
3.7 CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI LI-ION BATERÍ.....	42
3.8 VÝHODY A NEVÝHODY LI-ION BATERÍ	43
3.9 POUŽITÍ LI-ION BATERÍ.....	43
3.9.1 Mobilní zařízení.....	43
3.9.2 Osobní mobilita a jiné trakční aplikace nízkého výkonu.....	44

3.9.3	Trakční aplikace	44
3.9.4	Uložiště energie a zálohovací zdroje	44
4.	DEGRADACE A ŽIVOTNOST LI-ION BATERÍ	45
4.1	KŘIVKA STÁRNUTÍ LI-ION BATERÍ	45
4.2	TVORBA ROZHRANÍ PEVNÉHO ELEKTROLYTU SEI	45
4.3	OXIDACE ELEKTROLYTU	46
4.4	RŮST DENDRITŮ A TVORBA VRSTVY KOVOVÉHO LITHIA	46
4.5	VLIVY NA ŽIVOTNOST LITHIUM IONTOVÝCH BATERÍ	46
4.5.1	Teplota, nabíjecí a vybíjecí proudy	47
4.5.2	Tlak přitlaku	47
4.5.3	Hloubka vybíjení a nabíjení	47
4.5.4	Metoda používání	47
4.5.5	Prodloužení životnosti lithiových baterií	48
5.	BEZPEČNOST LITHIUM IONTOVÝCH BATERÍ	49
5.1	PREVENCE TEPELNÉ DEKOMPOZICE	49
5.2	NABÍJENÍ HLUBOCE VYBITÝCH AKUMULÁTORŮ	49
6.	PROCEDURY A NÁSTROJE POUŽITÉ V PRAKTICKÉ ČÁSTI	50
6.1	ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	50
6.1.1	Rozložení relaxačních časů - DTR	50
6.2	GCPL	51
6.3	EXTRAKCE A ZPRACOVÁNÍ DAT	51
7.	PRAKTICKÁ ČÁST	52
7.1	NÁVRH ŘEŠENÍ A ZVOLENÝ POSTUP PŘI ŘEŠENÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI	52
7.1.1	Fáze měření a příprava experimentu	52
8.	PŘÍSTROJE A BATERIE POUŽITÉ PŘI MĚŘENÍ	56
8.1	BioLogic BCS-815	57
8.2	PANASONIC UR18650SA	58
8.3	PANASONIC UR18650ZT	59
8.4	NX BATTERIES ACL9012-3.3AH	60
8.5	KEEPOWER P1826K 18650 2600MAH	61
8.6	BATERIE JGNE HTCFR LFP 18650	62
8.7	BATERIE SONY US18650VTC5A	63
8.8	BATERIE SAMSUNG SDI INR18650-2500A	64
8.9	BATERIE LG INR18650MH1	65
8.10	SAMSUNG SDI INR18650-20R	66
8.11	SAMSUNG SDI ICR18650-26F	67
8.12	IKEA LADDA	68
8.13	CHEMICKÝ SYSTÉM JEDNOTLIVÝCH TYPŮ BATERÍ	70
9.	PRAKTICKÁ ČÁST – MĚŘENÍ VYBRANÝCH PARAMETRŮ LITHIUM IONTOVÝCH BATERÍ	72
9.1	BATERIE TYPU PANASONIC UR18650SA	72
9.2	BATERIE TYPU PANASONIC UR18650ZT	75
9.3	BATERIE TYPU NX BATTERY ACL 9012-3LFP 26650	78
9.4	BATERIE TYPU KeepPower P1826K	80
9.5	BATERIE TYPU JGNE HTCFR-1800MAH-3.2V	83
9.6	BATERIE TYPU SONY US18650VTC5A	85
9.7	BATERIE TYPU SAMSUNG SDI INR18650-2500A	88
9.8	BATERIE TYPU LG INR18650MH1	90
9.9	BATERIE TYPU SAMSUNG SDI INR18650-20R	91
9.10	BATERIE TYPU LADDA 1900 a LADDA 2450	94
9.11	BATERIE TYPU SAMSUNG SDI ICR18650-26F	96
9.12	TABULKOVÉ ZHODNOCENÍ MĚŘENÝCH KAPACIT BATERÍ STEJNÉHO TYPU	97

9.13	ZHODNOCENÍ MĚŘENÍ KAPACITY BATERÍ STEJNÉHO TYPU	103
9.14	ZHODNOCENÍ Vlivu CYKLOVÁNÍ Různých typů BATERÍ	105
10.	ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	109
10.1	BATERIE PANASONIC UR18650ZT	110
10.1.1	<i>Zobrazení dat EIS pomocí DRT.....</i>	<i>111</i>
10.2	BATERIE SONY US18650VTC5A	112
10.2.1	<i>Zobrazení dat EIS pomocí DRT.....</i>	<i>113</i>
10.3	TABULKOVÉ ZHODNOCENÍ MĚŘENÍ ČÁSTI IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	114
10.4	ZHODNOCENÍ MĚŘENÍ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	115
	ZÁVĚR.....	116
	LITERATURA	118
	SEZNAM PŘÍLOH	123

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

FEKT	Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
VUT	Vysoké učení technické v Brně
Li-Ion	Lithium iontové
DTR	Rozložení relaxačních časů
CF _x	Fluorovaný uhlík
SEI	Vrstva pevného elektrolytu
LFP	Lithium železo fosfát
LCO	Lithium kobalt oxid
NCA	Nikl kobalt hliník
NMC	Nikl mangan kobalt
LTO	Lithium titan oxid
C	Uhlík (grafit)
H	Vodík
O	Kyslík
Si	Křemík
Li	Lithium
I	Jód
ΔV	Mód ukončení nabíjení baterií Ni-MH
PP	Polypropylen
PE	Polyetylen
PVP	Polyvinylpyridine
SVO	Stříbro vanad oxid
MnO ₂	Oxid manganičitý
Li-I ₂	Lithium jódová baterie
DoD	Hloubka vybíjení
SoH	Zdraví baterie (zbývající kapacita)
C-rate	Proud je C-násobek jmenovité kapacity
SoC	Stav nabití baterie
VRB	Vanadiové redoxní baterie
Zn	Zinek
Cu	Měď
Al	Hliník
Br	Brom
Na	Sodík
Cl	Chlór
Ni	Nikl
Co	Kobalt
S	Síra
Ag	Stříbro
Mn	Mangan
MnO ₂	Oxid manganičitý
ZEBRA	Baterie na bázi roztavených solí
PEMC	Palivový článek s protonově propustnou membránou
NAFION	Polymer pro výrobu PEMC membrán

SOFC	Palivový článek s pevným elektrolytem
AFC	Alkalický palivový článek
PAFC	Palivový článek s na bázi kyseliny fosforečné
SHE	Standardní vodíková elektroda
Ni-MH	Nikl-metalhydridové baterie
Ni-Cd	Nikl-Kadmiové baterie
MnO ₂ /Zn	Oxid manganičitý / zinek
NH ₄ Cl	Chlorid amonný
Ag ₂ O/Zn	Oxid stříbrný / zinek
O ₂ /Zn	Kyslík / zinek
NiOOH/Zn	Hydroperoxid nikelnatý
Na-Ion	Sodný iont
LiWO ₂	Lithium wolfram oxid
Li ₆ Fe ₂ O ₃	Oxid lithnato železnatý
Li+	Kladný lithiový ion
Ti	Titan
Wo	Wolfram
Nb	Niob
Vn	Vanad
Mo	Molybden
LiF	Fluorid lithný
LiCl	Chlorid lithný
LiBF ₄	Lithium tetrafluorborát
LiFSI	Lithium-bis-(fluorsulfonyl)imid
LiAsF ₆	Hexa fluorarseničnan lithný
LiClO ₄	Chloristan lithný
MgAl ₂ O ₄	Materiál se spinelovou strukturou
Li ₂ Mn ₂ O ₄	Materiál na bázi lithia-manganu-oxidu
MnO ₂	Oxid manganičitý
LiPF ₆	Lithium hexafluorofosfát
Li-Pol	Lithium-polymerové baterie
LiFe	Baterie lithium-železo-fosfát
LTO	Baterie lithium-titan-oxid
UPS	Nepřerušitelný zdroj napájení
PbO ₂	Oxid olovičitý
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
PC	Propylen karbonát
EC	Ethylen karbonát
DMC	Dimethyl karbonát
DEC	Diethyl Karbonát
EMC	Ethylmethyl karbonát
LiNiCoO ₂	Katodový materiál na bázi lithia-niklu-kobaltu
Li/Li+	Elektrochemický potenciál atomu a iontu lithia
EC/DMC	Směs ethylen karbonát/dimethyl karbonát
PAN	Polyakrylonitril
PMMA	Poly-methylmetakrylát
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)

LiCoO ₂	Oxid lithno-kobaltitý
LiFePO ₄	Fosforečnan lithno-železnatý
LiMn ₂ O ₄	Oxid lithno-manganitý
Li ₂ S	Síran lithnatý
CID	Automatický přerušovač nabíjení
LiFeYPO ₄	Fosforečnan lithno-železnatý
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Oxid lithno-titaničitý
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
NMC	Materiál nikl-mangan-kobalt-oxid
NCA	Materiál nikl-kobalt-hliník-oxid
LMO	Materiál lithium-mangan-oxid
KOH	Hydroxid draselný
Li	Lithium
Na	Sodík
K	Draslík
Rb	Rubidium
Cs	Cesium
Ag	Stříbro
LIR2032	Označení nabíjecí knoflíkové baterie
CP1254	Označení nabíjecí knoflíkové baterie VARTA
CR2032	Označení nenabíjecí knoflíkové baterie
LiTFSI	Lithium-bis(trifluormetansulfonyl)imid
LCO	Materiál lithium-kobalt-oxid
PET	Polyethylentereftalát
SEI	Pasivační vrstva na rozhraní anody
Li-HV	Lithiové baterie používající vysoké napětí
BMS	Systém managementu baterie
ESS	Uložiště elektrické energie
OZE	Obnovitelné zdroje elektrické energie
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
NCR	Materiál na bázi lithium-nikl-kobalt-hliník
INR	Materiál na bázi lithium-nikl-mangan-kobalt
LFP	Materiál lithium-železo-fosfát
LTO	Materiál lithium-titan-oxid
LAN	Lokální síť
NTP	Normální teplotní podmínky
GCPL	Galvanické cyklování s napětíovou limitací
*.mps	Soubor nastavení BCS-815
Is	Proud baterií
Im	Ukončovací proud
Em	Napětíový limit
tM	Doba potenciostatického režimu
Wi-Fi	Bezdrátová komunikační technologie
BLE	Nízkopříkonová technologie bezdrátové komunikace
PTC	Kladný teplotní součinitel odporu
CID	Zařízení pro přerušování proudu
IPG	Implantovatelný generátor pulzů
ICD	Implantovatelný defibrilátor

Symbols:

U	napětí	[V]
I	proud	[A]
C	kapacita	[Ah]
E	energie	[Wh]
$E_{density}$	Hustota energie	[Wh/kg; Wh/l]
$E_{density,kg}$	měrná energie vzhledem ke hmotnosti	[Wh/kg]
$E_{density,dm^3}$	měrná energie vzhledem k objemu	[Wh/dm ³]
$T_{nab,max}$	dovolená provozní teplota při nabíjení	[°C]
$T_{vyb,max}$	dovolená provozní teplota při vybíjení	[°C]
$C_{density,kg}$	měrná kapacita	[Ah/kg]
$C_{density,l}$	měrná kapacita	[Ah/dm ³]
U_{max}	nabíjecí napětí	[V]
U_{min}	vybíjecí napětí	[V]
I_{vyb}	vybíjecí proud	[A]
I_{nab}	nabíjecí proud	[A]
f	frekvence	[Hz]
Z^*	impedance Z^*	[Ω]
Z	impedance Z	[Ω]
C_{min}	minimální kapacita	[Ah]
E_{nom}	nominální energie	[Wh]
$I_{nab,max}$	maximální nabíjecí proud	[A]
$I_{vyb,max}$	maximální vybíjecí proud	[A]
d, l	rozměry	[mm]
$U_{měř}$	rozsah napětí	[V]
U_{res}	rozlišení napětí	[uV]
$I_{měř}$	rozsah proudu	[mA], [A]
I_{res}	rozlišení proudu	[uA]
t_{res}	časové rozlišení	[ms]
$I_{bankmax}$	proud při paralelizaci osmi kanálů	[A]
avg	průměr	[mm]
t	čas	[h]
C_{ena}	cena	[Kč]
P	příkon	[W]
R_i	vnitřní odpor DC	[Ω]
U_{nom}	nominální napětí	[V]
I_{kon}	ukončovací proud	[A]
DoD	hloubka vybíjení	[%]
T	teplota	[°C]
C_{nom}	nominální kapacita	[Ah]
m	váha	[kg]/ [g]
V	objem	[dm ³]
$P_{density}$	měrný výkon	[W/kg]
I_{IC}	jmenovitý proud	[CA]
t_{ch}	doba nabíjení	[h]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Princip funkce lithium iontových baterií [7].....	28
Obrázek 2 Vnitřní uspořádání válcové li-ion baterie [9].....	30
Obrázek 3 Přehled recyklačních procesů lithium iontových baterií [10].....	41
Obrázek 4 Křivka stárnutí lithium iontových baterií [20].....	45
Obrázek 5 Měřicí zařízení BCS-815	57
Obrázek 6 Baterie UR18650SA	58
Obrázek 7 Baterie UR18650ZT	59
Obrázek 8 Baterie LiFePO4	60
Obrázek 9 Baterie 18650 s nominální kapacitou 2600 mAh.....	61
Obrázek 10 Baterie JGNE 18650	62
Obrázek 11 Baterie US18650VTC5A.....	63
Obrázek 12 Baterie INR18650-2500 A.....	64
Obrázek 13 Baterie LG INR18650MH1	65
Obrázek 14 Baterie SDI INR18650-20R	66
Obrázek 15 Baterie ICR18650 -26F.....	67
Obrázek 16 Baterie LADDA 1900.....	68
Obrázek 17 Baterie LADDA 2450.....	69
Obrázek 18 EIS baterie US18650VTC5A a UR18650ZT při 50 % SoC před a po cyklování	109
Obrázek 19 EIS baterie UR18650ZT při 50 % SoC před a po cyklování.....	110
Obrázek 20 Rozložení relaxačních časů baterie UR18650ZT před a po cyklování.....	111
Obrázek 21 EIS baterie US18650VTC5A při 50 % SoC před a po cyklování	112
Obrázek 22 Rozložení relaxačních časů baterie US18650VTC5A před a po cyklování	113

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Porovnání primárních baterií [3]	22
Tabulka 2 Srovnání primárních lithiových baterií [1][3]	24
Tabulka 3 Porovnání sekundárních baterií [4]	25
Tabulka 4 Porovnání provedení lithium iontových baterií [13]	31
Tabulka 5 Zjednodušená struktura experimentu	53
Tabulka 6 Parametry použité pro měření kapacity na začátku měření a po cyklování	54
Tabulka 7 Parametry měření elektrochemické impedanční spektroskopie	55
Tabulka 8 Parametry použité pro cyklování baterií	55
Tabulka 9 Baterie použité v praktické části	56
Tabulka 10 Parametry měřicího zařízení BCS-815 [30]	57
Tabulka 11 Parametry měřicího zařízení BioLogic VMP3 [30]	57
Tabulka 12 Katalogové hodnoty baterie Panasonic UR18650SA [33]	58
Tabulka 13 Katalogové hodnoty baterie UR18650ZT [32]	59
Tabulka 14 Katalogové hodnoty baterie ACL9012-3.3Ah [38]	60
Tabulka 15 Katalogové hodnoty baterie P1826K [44]	61
Tabulka 16 Katalogové hodnoty baterie HTCFR LFP [42]	62
Tabulka 17 Katalogové hodnoty baterie US18650VTC5A [41]	63
Tabulka 18 Katalogové hodnoty baterie INR18650-2500A [45]	64
Tabulka 19 Katalogové hodnoty baterie INR18650MH1 [39]	65
Tabulka 20 Katalogové hodnoty baterie INR18650-20R	66
Tabulka 21 Katalogové hodnoty baterie ICR18650-26F [47]	67
Tabulka 22 Katalogové hodnoty baterie LADDA 1900 [49] a LADDA 2450 [48]	68
Tabulka 23 Baterie LADDA 2450 [48]	69
Tabulka 24 Naměřené kapacity baterie UR18650SA	97
Tabulka 25 Naměřené kapacity baterie UR18650ZT	98
Tabulka 26 Naměřené kapacity baterie ACL9012-3.3Ah	98
Tabulka 27 Naměřené kapacity baterie P1826K	99
Tabulka 28 Naměřené kapacity baterie HTCFR-1800mAh-3.2V	99
Tabulka 29 Naměřené kapacity baterie US18650VTC5A	100
Tabulka 30 Naměřené kapacity baterie INR18650-2500A	100
Tabulka 31 Naměřené kapacity baterie INR18650MH1	101
Tabulka 32 Naměřené kapacity baterie INR18650-20R	101
Tabulka 33 Naměřené kapacity baterie ICR18650-26F	102
Tabulka 34 Kapacita jednotlivých typů baterií	102
Tabulka 35 Výsledky cyklování různých typů baterií	107
Tabulka 36 Pokles kapacity po cyklování	107
Tabulka 37 Coulombická účinnost jednotlivých typů baterií	108
Tabulka 38 Odhad zbývající životnosti testovaných baterií	108
Tabulka 39 Významné hodnoty EIS baterie UR18650ZT	114
Tabulka 40 Významné hodnoty EIS baterie US18650VTC5A	114

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Vybíjecí charakteristika baterie UR18650SA.....	72
Graf 2 Závislost napětí na kapacitě baterie UR18650SA - před a po cyklování.....	73
Graf 3 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie UR18650SA.....	73
Graf 4 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie UR18650SA.....	74
Graf 5 Vybíjecí charakteristika baterie UR18650ZT.....	75
Graf 6 Závislost napětí na kapacitě baterie UR18650ZT - před a po cyklování.....	76
Graf 7 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie UR18650ZT.....	76
Graf 8 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie UR18650ZT.....	77
Graf 9 Vybíjecí charakteristika baterie ACL9012-3.3Ah.....	78
Graf 10 Závislost napětí na kapacitě baterie ACL9012 - před a po cyklování.....	78
Graf 11 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie ACL9012-3.3Ah.....	79
Graf 12 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie ACL9012-3.3Ah.....	79
Graf 13 Vybíjecí charakteristika baterie P1826K.....	80
Graf 14 Závislost napětí na kapacitě baterie P1826K - před a po cyklování.....	80
Graf 15 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie P1826K.....	81
Graf 16 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie P1826K.....	82
Graf 17 Vybíjecí charakteristika baterie HTCFR-1800mAh-3.2V.....	83
Graf 18 Závislost napětí na kapacitě baterie HTCFR18650 - před a po cyklování.....	83
Graf 19 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie HTCFR-1800mAh-3.2V.....	84
Graf 20 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie HTCFR-1800mAh-3.2V.....	84
Graf 21 Vybíjecí charakteristika baterie US18650VTC5A.....	85
Graf 22 Závislost napětí na kapacitě baterie US18650VTC5A - před a po cyklování.....	86
Graf 23 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie US18650VTC5A.....	86
Graf 24 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie US18650VTC5A.....	87
Graf 25 Vybíjecí charakteristika baterie INR18650-2500A.....	88
Graf 26 Závislost napětí na kapacitě baterie INR18650 - před a po cyklování.....	88
Graf 27 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie INR18650-2500A.....	89
Graf 28 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie INR18650-2500A.....	89
Graf 29 Vybíjecí charakteristika baterie INR18650MH1.....	90
Graf 30 Vybíjecí charakteristika baterie INR18650.....	91
Graf 31 Závislost napětí na kapacitě baterie INR18650-20R - před a po cyklování.....	92
Graf 32 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie INR18650-20R.....	92
Graf 33 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie INR18650-20R.....	93
Graf 34 Vybíjecí charakteristika baterie LADDA 1900.....	94
Graf 35 Vybíjecí charakteristika LADDA 2450.....	95
Graf 36 Vybíjecí charakteristika ICR18650-26F.....	96

ÚVOD

Lithium-iontové baterie se dnes nacházejí skoro ve všech aplikacích, jaké si jen lze představit. To klade zvýšené nároky na maximalizaci jejich životnosti, spolehlivosti a v první řadě bezpečnosti při jejich provozu. Teoretickým principem funkce by měly mít lithium iontové baterie nekonečnou životnost, ale prakticky tomu tak není. Cílem této diplomové práce je porovnat různé komerčně dostupné druhy a typy lithium iontových baterií a určit oblast použití a vhodné aplikace. Existuje řada typů, které se liší svým chemickým složením, provedením, vlastnostmi a zamýšlenou oblastí použití. Jednotlivé typy baterií jsou zkoumány podrobněji jak z hlediska charakteristických vlastností, tak i z hlediska stárnutí a ztráty kapacity.

První kapitola diplomové práce je věnována elektrochemickým zdrojům energie. Druhá kapitola se zaměřuje na historický vývoj baterií. V této části se nachází popis nejdůležitějších poznatků, které dále přispěly k rozvoji baterií, tak jak je známe dnes. Popsány jsou zde také primární a sekundární baterie a je zde uveden i další možný vývoj baterií. Třetí kapitola je věnována úvodu do problematiky lithiových baterií. Čtvrtá kapitola se zaměřuje na lithium iontové baterie. Tato kapitola je dále rozčleněna na vývoj, operační princip, vnitřní uspořádání, technologie, charakteristické vlastnosti, výhody a nevýhody, použití, materiály a základní parametry lithium iontových baterií. Pátá kapitola popisuje metody stárnutí s bližším zaměřením na tvorbu SEI vrstvy, oxidaci elektrolytu, růst dendritů a depozici kovového lithia, degradační vlivy a křivku stárnutí lithium iontových baterií. Ve čtvrté kapitole jsou diskutovány vlivy na životnost a životnost lithium iontových baterií. Zmíněna je teplota, tlak přitlaku, hloubka vybíjení a nabíjení, nabíjecí a vybíjecí proudy. Dále jsou v této kapitole uvedeny metody používání a parametry ovlivňující životnost lithium iontových baterií. Pátá kapitola popisuje bezpečnost lithium iontových baterií a je dále rozčleněna na prevenci tepelné dekompozice, nabíjení hluboce vybitých akumulátorů, skladování, provozní napětí, mechanickou stabilitu, ochranné obvody a systémy a transport baterií. Šestá kapitola se věnuje procedurám, které byly použity při měření lithium iontových baterií. Jedná se o elektrochemickou impedanční spektroskopii a galvanické cyklování s napěťovým omezením a rozložení relaxačních časů. Sedmá kapitola je věnována praktické části, kde je popsán návrh a zvolený postup při řešení praktické části. Osmá kapitola popisuje přístroje a baterie, které byly použity při měření v diplomové práci. V kapitole devět jsou proměřeny jednotlivé parametry lithium iontových baterií. Před a po provedení cyklování. Naměřené výsledky jsou vyhodnocovány na základě rozdílnosti jednotlivých baterií stejného typu, ale i mezi jednotlivými a typy baterií. Součástí diplomové práce je také navrhnout, realizovat a vyhodnotit experimenty, které ověří katalogové hodnoty výrobců a rozdíly mezi bateriemi stejného typu. Baterie rozdílného typu byly podrobeny cyklování a dále na nich byly monitorovány změny důležitých parametrů. Desátá kapitola obsahuje zhodnocení elektrochemické impedanční spektroskopie a interpretaci dat pomocí metody zkoumající rozložení relaxačních časů a zhodnocení výsledků. Poslední kapitola obsahuje závěr diplomové práce.

1. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ENERGIE

Elektrochemické zdroje energie využívají nahromaděné chemické energie, která je na elektrodách přeměněna na elektrickou energii. Tato přeměna generuje elektrický proud, který je schopen vykonat práci ve vnějším elektrickém obvodu. V elektrochemických zdrojích energie probíhají současně dvě chemické reakce, oxidační na anodě a redukční na katodě. Při vybíjení elektrochemických zdrojů energie je katoda kladná elektroda a anoda záporná elektroda, při nabíjení sekundárních elektrochemických zdrojů se kladná elektroda stává anodou a záporná katodou. Elektrody a jejich aktivní materiály musí být propojeny prostředím, které obsahuje ionty a umožňuje pohyb kladně nabitých částic – elektrolytem. Zároveň je nutné elektrody baterie od sebe oddělit elektricky buď separátorem nebo fyzicky a zamezit tak vnitřnímu elektrickému zkratu [1].

Proces oxidace na anodě uvolní volné elektrony a začne ji záporně nabíjet. Anoda má nižší výstupní práci elektronů než katoda, a tak mají elektrony tendenci zůstat v kovu. Na druhé straně kladná elektroda podléhá redukční reakci, pro kterou je nutné dodat elektrony. Díky tomu, že katoda má vyšší výstupní práci elektronu oproti anodě, tak mají elektrony tendenci přecházet směrem ven z elektrody. Tyto dvě navzájem závislé reakce zapříčiňují vznik elektromotorického napětí na elektrodách. Použité materiály určují vlastnosti Elektrochemické zdroje energie lze rozlišit na primární a sekundární [1]:

Primární. Chemické reakce jsou nevratné, baterie je nutné po vybití recyklovat. Baterie nelze nabít externím zdrojem. Vhodné pro jednorázové aplikace. Patří sem například baterie na bázi zinku, stříbra, rtuti, alkalické a primární lithiové baterie. Pokus o nabíjení baterie může vést k vytečení, nebo explozi baterie v důsledku vývinu plynu [1].

Sekundární. Chemické reakce jsou vratné po přiložení nabíjecího napětí. Externím zdrojem lze dodat elektrický proud který vyvolá opačnou chemickou reakci, než k jaké došlo během vybíjení. Do této kategorie patří například olověné, niklové, lithium iontové, nabíjecí alkalické a stříbro-zinkové baterie. Nabíjecí proces nikdy nevrátí veškerý elektrodový materiál zpět do původního stavu. To způsobuje postupný pokles kapacity baterie [1].

Elektrochemické sekundární zdroje energie lze rozlišit podle toho, jak je chemická energie uložena. Hlavní typy se dělí na [1]:

- Elektrochemické zdroje s externím zásobníkem – chemické reaktanty pro oxidaci i redukci jsou uloženy mimo samotný elektrochemický článek. U palivových článků se může jednat o tlakové nádrže s vodíkem a kyslíkem, nebo o kapalinové zásobníky na metanol a podobně. U průtokových baterií se může jednat o nádrže obsahující anolyt a katolyt a podobně.
 - Průtokové baterie
 - Vanadové redoxní průtokové baterie využívají nádrže
 - Baterie zinek-brom využívají nádrže i uložení kovu na elektrodách

- Palivové články
 - Alkalické palivové články
 - Palivové články s protonovou membránou
 - Metanolové palivové články
 - Palivové články s elektrolytem z tuhých oxidů
 - Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné
- Hybridní elektrochemické zdroje využívají zásobu reaktantů pro chemické reakce v interním zásobníku a v externím zásobníku. Ten může tvořit například vzduch z okolí, dodávající kyslík pro redukční reakci [1].
 - Baterie zinek-vzduch
 - Baterie hliník-vzduch
 - Baterie lithium-vzduch
- Elektrochemické zdroje s interním zásobníkem [1]
 - Vysokoteplotní
 - Baterie sodík-síra,
 - ZEBRA baterie (Sodík-chlorid nikelnatý)
 - Nízkoteplotní
 - Olověné baterie
 - Niklové baterie
 - Alkalické baterie
 - Lithium iontové baterie

Vlastnosti ideálního elektrochemického sekundárního zdroje [1]:

- Vysoká hustota energie, vysoká hustota výkonu
- Velký rozsah pracovních teplot
- Bez obsahu toxických a ekologicky závadných materiálů
- Snadná a levná recyklace
- Dobrá dostupnost surovin na výrobu
- Tolerance hlubokého vybití a přebíjení,
- Schopnost rychlého nabíjení
- Vysoká účinnost nabíjení a vybíjení
- Žádné samovybíjení a paměťový efekt
- Dlouhá kalendářní i cyklická životnost bez ohledu na hloubku vybití
- Vysoký míra bezpečnosti při provozu i skladování

Pokud je elektrochemický článek vybaven vývody a zapouzdřen v nějakém obalu, tak lze hovořit o baterii nebo bateriovém článku. Dříve se často používal také pojem akumulátor pro označení sekundárních elektrochemických článků. S příchodem lithium iontových baterií se začalo používat označení jedno-člávková baterie. Li-ion baterie totiž mají vysoké nominální napětí, které umožňuje provoz řady zařízení z jednoho bateriového článku [1].

2. HISTORICKÝ VÝVOJ BATERIÍ

Elektrochemické zdroje energie jsou známy velice dlouhou dobu, avšak jejich intenzivní vývoj nastal až v 19. a 20. století a pokračuje dodnes. Elektrická energie výrazným způsobem urychlila rozvoj civilizace. Významné experimenty s elektřinou začaly zhruba před čtyřmi stoletími, zmínky o existenci zařízení připomínající baterií však sahají do mnohem hlubší historie [2].

2.1 Prvopočátky elektřiny a elektrochemických zdrojů

2.1.1 Bagdádská baterie

První taková zmínka se datuje do roku 150 našeho letopočtu. Zařízení připomínající baterii bylo objeveno na území Iráku v roce 1936 během výstavby železnice poblíž Bagdádu. Zařízení se skládalo z jílové nádoby naplněné octem, anoda byla tvořena železnou tyčí, katoda byla tvořena měděnou trubkou. Baterie byla asi 15 centimetrů vysoká a měřila 7,5 centimetrů v průměru. Napětí baterie se pohybovalo okolo 0,75 – 1,5 voltu podle použitého elektrolytu. Zařízení nemělo žádné vývody a pravděpodobně sloužilo ke galvanickému pokovování sošek a jiných předmětů zlatem či jinými vzácnými kovy. Přesný účel této baterie však není dodnes známý [2].

2.1.2 Experimenty se statickou a živočišnou elektřinou

Další významný objev se uskutečnil v roce 1660, kdy německý vědec Otto von Guericke objevil možnost, jak získat statickou elektřinu. Při svém experimentu, kdy třel suchou rukou velkou kouli vyrobenou ze síry a tím na ni vytvořil elektrostatický náboj, byl schopen přitáhnout elektrostatickou silou pířka a kousky papíru směrem k nabitě kouli [2]. V roce 1744 Ewald Georg von Kleist vytvořil zařízení na uchování elektrostatického náboje – Leidenskou lahev. Používala se při experimentech s elektřinou jako zásobník energie. Elektrody byly tvořeny vodivým materiálem uvnitř a vně nádoby, dielektrikem bylo sklo nádoby. Vývod byl tvořen kovovou koulí na vršku lahve a vodivým obalem [2]. Další významné objevy provedl Luigi Galvani. V roce 1791 objevil reakci žabích stehýnek při doteku kovového nástroje. Dotýkající se kov svalové hmoty vytvořil elektrochemický článek, který svým napětím stimuloval pohyb svalů [2].

2.1.3 První baterie – Voltův sloup

Alessandro Volta navázal na poznatky Galvaniho, vyzkoušel řadu různých materiálů. Svými objevy vzbudil velký zájem mezi vědeckými kruhy. V roce 1796 svými pokusy určil elektrochemický potenciál známých prvků. Zároveň zkonstruoval první elektrochemickou baterii, která se skládala ze stříbrných a zinkových disků proložených plstí napuštěnou elektrolytem, tyto disky složil na sebe tak, že vznikla baterie, které se říká Voltův sloup. Velká výhoda Voltova sloupu oproti jiným zdrojům energie své doby je schopnost dodat stálý elektrický proud [2].

2.1.4 Objev elektrolýzy a Daniellův článek

Sir Humphry Davy v roce 1800 následně objevuje proces elektrolýzy. Rok 1802 přináší první baterii se zinkovou anodou, měděnou katodou a jako elektrolyt slouží zředěná kyselina sírová. Vynálezcem je William Cruickshank. V roce 1836 anglický chemik John Frederic Daniell vylepšil stávající konstrukci Zn-Cu baterií tak, aby vodík vytvořený na anodě nebyl překážkou v další chemické reakci [2].

2.1.5 Leclanchéova, suchá a alkalická baterie

Tato baterie byla zkonstruována francouzským vědcem Georgem Leclanché v roce 1866. Anoda je zinková a katoda je z oxidu manganičitého smíchaného s uhlíkem. Změnil se také elektrolyt, který tvoří chlorid amonný. Výhoda této baterie oproti Daniellově článku je, že má vyšší napětí (1,4 V). Své použití nachází v telegrafii. Rok 1886 přináší první suchý článek s pastovitým elektrolytem, vynálezcem je Němec Carl Gassner. Alkalická baterie používá stejné materiály elektrod jako Leclanchéova baterie, ale používá zásaditý elektrolyt. Elektrolytem je roztok KOH. Nabízí vyšší měrnou kapacitu, stabilnější napětí a nižší samovybíjení. Poprvé byla alkalická baterie sestrojena Kanadánem Lewisem Urrym kolem roku 1950. Patentována byla v roce 1957 [2].

2.1.6 Historie sekundárních baterií

Vědci se snažili objevit elektrochemický článek, který by bylo možné po vybití nabít externím zdrojem energie. Francouz Gaston Planté v roce 1880 objevil olověnou baterii, historicky první sekundární elektrochemický článek. V roce 1899 švédský vědec Waldemar Junger vytvořil první niklovou nabíjecí baterii s kadmiovou katodou.

Objev nikl metal hydridové baterie se datuje do roku 1967. Dříve byly objeveny niklové baterie, které tvořily přechod mezi palivovými články a bateriemi, protože skladovaly vodík vytvořený při nabíjení v plynné podobě. Byly označovány jako nikl – vodík. S příchodem různých hydridů kovů se začal vodík jímat ve formě chemické sloučeniny. Následný technologický pokrok umožnil v roce 1989 rozšíření a komercializaci Ni-MH baterií v podobě nabíjecích baterií pro použití v domácnostech.

Objev Li-ion baterií byl uskutečněn v roce 1965 v NASA jako experimentální výzkum, který používal anodu z kovového lithia. Na konci 70.let byly zaznamenány pokusy o komercializaci lithium iontových baterií, které využívaly síran titaničitý jako katodu.

Tyto baterie trpěly náhlým vzplanutím díky růstu lithných dendritů z anody. Až s objevem vhodných materiálů schopných akumulovat lithium ve formě vymezených iontů se podařilo tyto problémy odstranit. Nejprve byly objeveny anodové materiály na bázi uhlíku. Následně bylo zjištěno, že grafit, díky své struktuře, vykazuje příznivé vlastnosti pro použití jako materiál anody. První komerční využití našly v zařízeních firmy SONY, která jako první započala jejich masovou výrobu [2].

2.2 Typy primárních baterií

Nelze je opakovaně dobíjet, po úplném vybití jsou bez dalšího využití likvidovány. Mezi primární baterie patří například zinko-uhlíkové, alkalické, zinek-stříbro, lithiové a zinek vzduch. Komerčně se tyto baterie vyrábí jako válcové a knoflíkové baterie. Jedná se o suché baterie, u kterých je separátor smáčen elektrolytem. Primární baterie stále nachází své uplatnění v dětských hračkách, hodinkách a v dalších zařízeních. Jednou z významných oblastí použití je medicínská technika (aktivní implantovatelné pulzní generátory a holtery, defibrilátory, naslouchátka) vojenská technika (navádění raket, komunikační technika, noční vidění) a speciální technika (vzdálený odečet veličin, sonarové bójky, nouzové lokátory, vesmírná technika, těžební zařízení, důlní technika). V následující tabulce je přehled vybraných druhů primárních baterií [3].

Tabulka 1 Porovnání primárních baterií [3]

Typ baterie	Energetická hustota [Wh/kg]	Objemová hustota energie [Wh/l]	Vnitřní odpor	Nominální napětí [V]	Rok uvedení	Chemický název
Zinko-uhlíkové	55-75	120-150	Velký	1,5	1900	Zn – MnO ₂
Alkalické	150-200	500-550	Střední	1,5	1959	Zn – MnO ₂
Zinek-stříbro	100-130	500	Malý	1,55	1930	Zn – Ag ₂ O
Lithiové	300-700	300-1200	Dle typu	1,8-3,6	1970	Li – xx
Zinek-vzduch	400-550	1500	Velký	1,4	1932	Zn-O ₂

2.2.1 Výhody

Do hlavních výhod primárních baterií lze řadit například dlouhou životnost přesahující, u některých typů, až desítky let. Další značnou výhodou oproti sekundárním typům je jejich nízká cena a vysoká hustota energie. Další nespornou výhodou je vyšší míra bezpečnosti v porovnání se sekundárními bateriemi. Například baterie na bázi lithium - jód patří mezi absolutně nejbezpečnější baterie díky absenci kapalného elektrolytu, celá baterie je tvořena látkami v pevném skupenství. Alkalické baterie jsou svým provedením odolnější proti vytečení než baterie zinek-uhlík [3].

2.2.2 Nevýhody

Nevýhodami primárních baterií je jejich jednorázovost, ekologická zátěž, velká cena dodané energie a zpravidla vyšší vnitřní odpor. Zpravidla mívají nezanedbatelný vnitřní odpor, což negativně ovlivňuje množství vyčerpatelné energie v závislosti na vybíjecím proudu. Pulzní zátěž, která může nastat u zařízení jako jsou modemy, digitální fotoaparáty a podobně, může znamenat, že baterie může mít kratší životnost v porovnání se sekundární baterií stejné kapacity [3].

2.3 Primární lithiové baterie

Lithium je velice reaktivní prvek a kov s nejmenší hustotou. Reaktivita je dána nízkou vazebnou energií valenčních elektronů, s tím souvisí i nízká energie potřebná k ionizaci atomů. Lithium vykazuje vysokou měrnou kapacitu, která činí 3,8 Ah/g a vysoké napětí (-3,04 V) vůči standardní vodíkové elektrodě. Li^+/Li . V porovnání s lithiem, zinek, který se používá u řady baterií, má měrnou kapacitu pouze 0,82 Ah/g a napětí Zn^{2+}/Zn 0,762 V [1]. Tyto vlastnosti předurčují použití lithia jako anodu u řady baterií. Vysoká reaktivita s sebou nese řadu problému, které je nutné řešit použitím vhodných materiálů a technických řešení. Elektrolyt musí být tvořen zásadně bezvodými látkami, které netvoří vodíkové vazby. Lithiové primární baterie přišly na trh v osmdesátých letech 20. století. Dnes nachází své použití ve spotřebním zboží, speciálních aplikacích i kritické infrastruktuře [1]. Mezi hlavní speciální aplikace patří kardiostimulátory a defibrilátory, zařízení pro vzdálené odečty, zálohování dat, telemetrické vybavení, nouzové lokátory a další. Mezi hlavní výhody patří vysoká hustota energie, dlouhá životnost a nízké samovybíjení, vysoká spolehlivost, teplotní odolnost a flexibilita provedení. Mezi nevýhody se řadí hlavně vysoká cena, vysoká reaktivita, omezená bezpečnost a obsah lithia omezuje možnosti transportu těchto baterií. Tabulka níže porovnává používané chemické typy lithiových baterií. Baterie lithium-jód mají velice vysoký vnitřní odpor což představuje hlavní nevýhodu, na druhou stranu mají velice vysokou energetickou hustotu vztahenou k objemu, vysokou míru bezpečnosti díky absenci jakéhokoliv kapalného elektrolytu a perfektní spolehlivost díky tomu, že netvoří žádnou pasivační vrstvu. Implantovatelné generátory pulzů (IPG) používají tento typ. Typy pro použití v domácnosti jsou zpravidla tvořeny systémy na bázi Li-MnO_2 a Li-FeS_2 [1]. Hlavní typy primárních lithiových baterií shrnuje tabulka níže [1][3].

Tabulka 2 Srovnání primárních lithiových baterií [1][3]

Typy lithiových baterií	Energetická hustota [Wh/kg]	Nominální napětí [V]	Použití	Chemický systém
Lithium-mangan	300	3	Domácí, průmyslové	Li/MnO ₂
Lithium-fluor	330	3	Průmyslové	Li/CF _x
Lithium-disulfid železa	300	1,8	Domácí, průmyslové	Li/FeS ₂
Lithium-thionyl chlorid	700	3,6	Průmyslové, zdravotnictví	Li/SOCl ₂
Lithium-oxid siřičitý	280	2,8	Vojenské, vhodné pro nízké teploty	Li/SO ₂
Lithium-jód	300	2,8	IPG, zdravotnictví	Li/I ₂
Lithium-SVO	300	3	Zdravotnictví, ICD	Li/AgVO ₅

2.4 Typy sekundárních baterií

Existuje mnoho typů sekundárních baterií, ne všechny se běžně používají. Nejběžnější komerčně dostupné typy shrnuje následující tabulka. Pořadí odshora dolů souvisí s dobou jejich uvedení na trh. Byť jsou olovené baterie nejstarší, tak stále nacházejí řadu uplatnění a zažívají inkrementální vývoj [4]. Ten se orientuje na zlepšování užitečných vlastností a životnosti. Jedním z největších problémů olovených baterií je sulfatace elektrod a jejich koroze. Vývoj a nasazení nových metalurgických složení elektrod a jejich nosičů odstraňuje alespoň částečně tyto nevýhody. Patří k nejspolehlivějším a nejrobustnějším typům baterií. Nikl kadmiové (Ni-Cd) baterie jsou také historicky jedny z nejstarších [4]. Kvůli toxicitě kadmia a jeho sloučenin se od jejich užití upouští. Stále však nachází uplatnění v letecké technice a zálohovacích zdrojích kritických aplikacích. Jejich dlouhá životnost, rozsah pracovních teplot a odolnost patří mezi jejich výhody. Nízká hustota energie, vysoká míra samovybíjení, nízké jmenovité napětí a nutnost provádění pravidelné údržby patří mezi faktory limitující jejich průmyslovou využitelnost. Jejich princip byl objeven již v roce 1899, později v roce 1932 došlo k průlomu v podobě slinovaných elektrod a v roce 1947 byl vyřešen vnitřní plynový cyklus [4].

Osmdesátá léta přinesla Ni-Cd se zvýšenou měrnou kapacitou, nevýhodou byl vyšší vnitřní odpor, vysoké samovybíjení a kratší životnost. Dokud nebylo jejich použití legislativně limitováno, tak nacházely použití ve videokamerách, bateriovém nářadí, vysílačkách a podobně. Nikl metal hydridové (Ni-MH) baterie se dostaly na trh až relativně nedávno [4].

Jmenovité napětí je stejné jako u předchozího typu. Hlavní rozdíl je v tom, že vodík, který se vytváří v průběhu nabíjení je uskladněn ve formě hydridu na záporné elektrodě. Vzhledem k jejich dobrým vlastnostem, které jsou vysoká energetická hustota, nízký

vnitřní odpor, nízká toxicita, snadná recyklovatelnost, nízký paměťový efekt a dobrá životnost, se používají dodnes. Hlavní nevýhody vychází z principu funkce a jedná se o citlivost na hloubku vybíjení, intoleranci přebíjení (vyžadují speciální citlivý nabíjecí algoritmus), zvýšené samovybíjení (existují speciální typy s velice nízkým samovybíjením na úkor energetické hustoty) a nízká nábojová účinnost způsobuje vývin množství tepla při nabíjení i vybíjení [4].

Lithium iontové (Li-Ion) baterie jsou vývojově nejnovější a dosahují nejvyšších měrných kapacit i účinností. Díky jejich relativně dlouhé životnosti, nízkému vnitřnímu odporu a malé míře samovybíjení dnes nahrazují jiné typy baterií v řadě aplikací. K jejich nevýhodám patří omezený rozsah pracovních teplot, omezená bezpečnost a vysoká cena, která však neustále klesá [4]. Tyto baterie obsahují řadu reaktivních látek, a kvůli obsahu lithia je jejich transport limitován. Toto omezení se týká hlavně letecké přepravy. Speciální norma UN3480 limituje množství a stav nabití transportovaných baterií a zároveň udává požadavky na obalový materiál a jeho označení. Lithium iontové baterie se vyrábí v řadě různých provedeníh a typech. Kombinace katodového a anodového materiálu určuje vlastnosti výsledné baterie, v tabulce jsou uvedeny tři základní typy baterií a jejich vlastnosti podle použitého katodového materiálu. Materiály s vysokou měrnou hustotou energie zpravidla vykazují omezenou stabilitu [4].

Porovnání sekundárních baterií jejich hlavních parametrů se nachází v tabulce níže [4]:

Tabulka 3 Porovnání sekundárních baterií [4]

Typ baterie	Energetická hustota [Wh/kg]	Objemová hustota energie [Wh/l]	Doba nabíjení [h]	Nominální napětí [V]	Rok uvedení	Chemický název, zkratka
Olověné baterie	30-50	75-105	8-16	2	1890	Pb-A
Nikl kadmiové baterie	45-80	110-140	1-10	1,2	1950	Ni-Cd
Nikl metal-hydridové baterie	60-120	300-420	2-10	1,2	1990	Ni-MH
Li-Ion Kobalt	150-250	450-750	2-4	3,6	1991	LCO
Li-Ion Mangan	100-150	300-450	1-2	3,7	1996	LMO
Li-Ion Fosfát	90-120	270-360	1-2	3,2	1999	LFP

2.5 Predikce vývoje baterií

Množství aplikací stávajících baterií se neustále zvětšuje, to klade nároky na jejich spolehlivost, životnost a energetickou hustotu. Vědci z celého světa se zabývají výzkumem baterií a snaží se vyhovět často protichůdným požadavkům. Výzkum baterií se dělí na dvě kategorie. První směr si klade za cíl posunout stávající poznatky ohledně existujících používaných elektrochemických systémů, ten druhý se pak specializuje na výzkum nových a experimentálních systémů. Inkrementální zlepšování vlastností se týká hlavně lithiových systémů, ale i ostatních systémů. Jako příklad vývojových systémů lze uvést nové olověné systémy používající uhlíkové nanomateriály pro omezení sulfatace baterií v nenabitěm stavu, další oblastí výzkumu je výroba elektrod pro li-ion baterie bez použití rozpouštědel používaných pro nanášení aktivních materiálů na proudové nosiče [5]. Výzkum se také zaměřuje na eliminaci kapalných elektrolytů v těchto bateriích a jejich nahrazením keramickými, polymerními či jinými pevnými druhy. Baterie na bázi kov – vzduch nabízí vysoké hustoty energie a nízkou cenu, výzkum se snaží odstranit základní nedostatky jako je tvorba peroxidu lithia v bateriích lithium-vzduch. Baterie na bázi síry nabízí o třetinu větší energetické hustoty oproti stávajícím li-ion, jejich praktickému využití však brání krátká životnost v důsledku reakce aktivních hmot elektrod s elektrolytem a zároveň nízká elektrická vodivost sírné katody. Li-S systémy jsou v před produkční fázi vývoje. Sodík-iontové baterie by mohly konkurovat nižší cenou oproti svým li-ion předchůdcům, problémem je zde nízká cyklická životnost a velká objemová roztažnost elektrod v nabitěm stavu [5].

3. ÚVOD DO PROBLEMATIKY LITHIUM IONTOVÝCH BATERIÍ

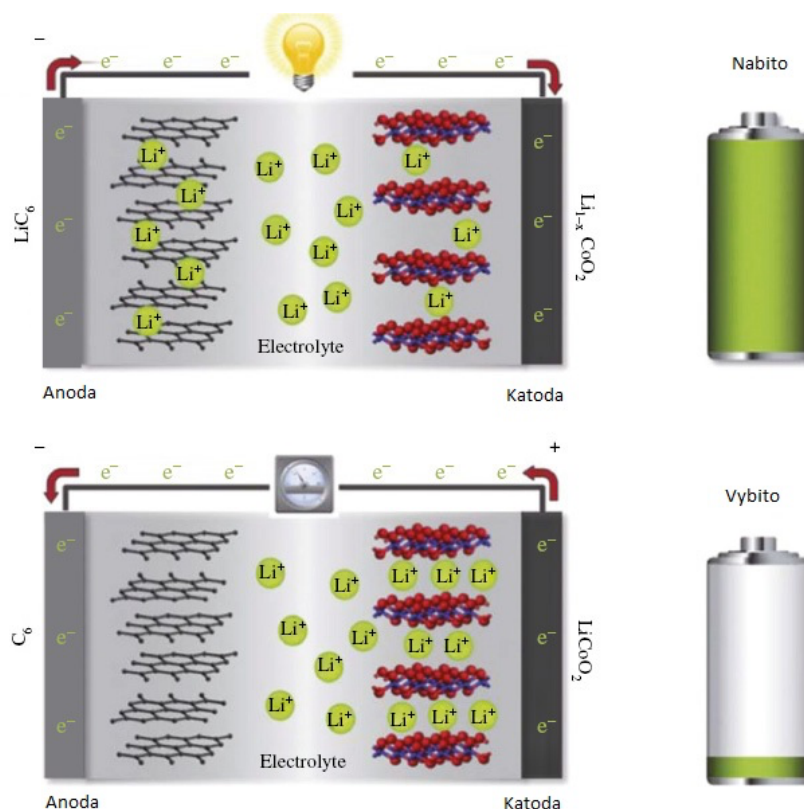
Lithium iontové baterie prošly značným vývojem, jejich fundamentální princip funkce se ale nezměnil. Tato kapitola se zabývá jejich vývojem, principem funkce, základními parametry (účinnost, kapacita a spolehlivost), vnitřním uspořádáním, materiály, technologiemi, charakteristickými vlastnostmi, výhodami, nevýhodami a použitím lithium iontových baterií.

3.1 Vývoj Li-Ion baterií

Počátky lithium iontových baterií navazují na objevy spojené s primárními lithiovými bateriemi. První nabíjecí lithiové baterie používaly anodu tvořenou kovovým lithiem a katodu z vrstevnatého materiálu na bázi síry a titanu, respektive síry a molybdenu. Brzy se však projeví problémy související s nízkou kapacitou a napětím [6]. Problémy také přinesla samotná lithiová anoda, kdy docházelo k tvorbě lithiových dendritů, které způsobily selhání baterie v důsledku vnitřního elektrického zkratu. V určitých případech docházelo i k zahoření baterie. Řešením bylo nahradit anodu z kovového lithia látkou, která dokáže adsorbovat kladné ionty lithia. Uhlík byl prvním materiálem, který se pro tento účel používal, jeho nízká měrná kapacita a špatné interkalační vlastnosti způsobovaly velký vnitřní odpor a s ním spojené nižší nominální napětí baterie. Následně se začal pro materiál anody využívat grafit [6]. Ten výrazně zlepšil nedostatky uhlíku. Profesor John B. Goodenough přichází s objevem katody na bázi LCO a firma SONY na tento materiál dostává patent. Brzy na to SONY uvádí první baterii založenou na tomto materiálu. V roce 1994 stála jedna baterie 18650 deset dolarů a poskytovala kapacitu okolo jedné ampérhodiny. Rok 2001 přináší kapacity lehce pod dvě ampérhodiny a cenu tři dolary. Aktuálně se kapacity pohybují u baterií 18650 až o okolo hodnoty třech a půl ampérhodiny a cena nadále klesá [6].

3.2 Operační princip Li-Ion baterií

Lithium iontové baterie fungují na principu přesunu lithiových iontů z katody na anodu při nabíjení a z anody na katodu při vybíjení. Tento proces je možný díky schopnosti iontů přecházet přes separátor a elektrolyt z jedné elektrody do druhé. Tento proces se nazývá iontová interkalace. K jejich pohybu slouží elektrické napětí, které je na baterii přiloženo při nabíjení a vybíjení [6]. Následující reakce lze vysvětlit na materiálech LCO použitých pro katodu a grafitu použitého na anodě. V průběhu nabíjení se zvyšuje stav lithnatosti anody a vzniká tak LiC_6 . Na katodě probíhá opačný proces a z $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ vzniká LiCoO_2 . Proces vybíjení pak způsobuje na anodě reakci, který mění LiC_6 na C_6 [7].



Obrázek 1 Princip funkce lithium iontových baterií [7]

3.3 Základní parametry

- Nominální napětí je rozdíl potenciálu mezi elektrodami. U lithium iontových baterií se pohybuje v rozmezí od 2,8 V u baterií na bázi titanu, 3,2 V u železo - fosfátové katody po 3,85 V u kobalt-niklové katody [6].
- Kapacita udává, kolik energie je baterie schopná pojmout a vydat. Udává se v ampérhodinách, nebo watthodinách [4].
- Měrná kapacita je kapacita přepočítaná na jednotku objemu nebo hmotnosti. Jedná se o základní parametr, který se pohybuje u li-ion baterií od 60 do 300 Wh/kg, u spotřební elektroniky, kde se klade důraz na co nejmenší váhu a rozměry, se toto rozmezí pohybuje v rozmezí 225-300 Wh/kg [4].
- Vnitřní odpor udává míru odporu proudu tekoucí přes baterii, čím je vyšší, tím je baterie méně spolehlivá, a pokles napětí v zátěži vyšší. Jeho zvyšování snižuje energetickou efektivitu, prodlužuje dobu nabíjení, hlavní důvod předčasného vypínání spotřební elektroniky. Jeho hodnota se udává v ohmech a měří se buď při střídavém napětí (1 kHz), nebo stejnosměrném (DC) [1][11].

3.3.1 Kapacita a spolehlivost baterie

Kapacita je hlavní ukazatel zdraví baterie. S jejím poklesem se zvyšuje vnitřní odpor. Se zvyšujícím se vnitřním odporem se snižuje schopnost dodat požadovaný výkon, dochází

k poklesu napětí a tím k vypnutí zařízení. Aby se předešlo vypnutí, software uměle omezuje spotřebu energie a tím snižuje komfort a spolehlivost zařízení. Moderní trendy navíc směřují k omezování množství kobaltu v katodě, což vede ke snížení iontové mobility za snížených teplot, a tedy ještě časnějšímu vypínání napájeného zařízení. Stejný problém se může projevit i u elektromobilů [8].

Výrobci baterií označují své baterie určitým rozsahem kapacit, které by měly baterie mít. Díky výrobním odchylkám a variabilitě aktivních materiálů neexistují dvě baterie, které by měly úplně stejné vlastnosti. Výrobce udávané hodnoty se vždy pojí s novou baterií. Minimální kapacita udává reálnou minimální změřitelnou kapacitu za definovaných podmínek. Pokud je kapacita baterie nižší, může se jednat o vadnou baterii. Nominální a typická kapacita popisuje dosažitelnou kapacitu za standardních podmínek, je vyšší než minimální a jedná se o statisticky nejzastoupenější kapacitu ve vzorku určitého počtu baterií. Maximální kapacita není udávána výrobcem a jedná se o dosažitelnou kapacitu za ideálních podmínek, kterými jsou optimální vybíjecí teplota a nízké vybíjecí proudy [8].

3.3.2 Měrná kapacita baterie

Měrná kapacita je údaj vztažený k fyzickým vlastnostem výsledné baterie. Rozlišujeme měrnou kapacitu vztaženou na hmotnost a na objem. Je ovlivněna vlastnostmi aktivních materiálů, jejich uspořádání a využití na atomární úrovni, ale i na uspořádání bateriových článků v baterii. Zároveň představuje veličinu umožňující srovnat navzájem odlišné baterie [11].

3.3.3 Účinnost lithiium iontových baterií

Účinnost baterií se řeší hlavně z hlediska ztrát a životnosti. Energie rozhodně není zadarmo a ztracenou energii ve formě ztrátového tepla je nutné odvést, což zvyšuje nároky na konstrukci baterie a její management. Nelze přehlédnout ani závislost účinnosti baterie na teplotě, stavu nabití, stáří a proudu tekoucího baterií [12].

3.3.4 Nábojová účinnost

Měřítka toho, kolik náboje lze z baterie vybit oproti tomu, kolik je ho potřeba do baterie dobít, se nazývají nábojová nebo také faradická účinnost. Lithium-iontové baterie mají velmi vysokou nábojovou účinnost, hlavně v porovnání s ostatními druhy baterií. Nedochozí v nich totiž ke klasickým redoxním reakcím tak, jako je tomu v olověných a niklových bateriích. Zajímavé je, že s prvními několika nabíjecími/vybíjecími cykly se zvyšuje a pak zůstává v průběhu životnosti téměř stejná, ke konci životnosti pak klesá. **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Konzistentnost hodnoty nábojové účinnosti značí, že se jedná o kvalitní článek. Pro trakční účely je také důležité, aby všechny články v sérii tvořící baterii měly ideálně stejné parametry. Pro srovnání olověné baterie dosahují hodnot až 90 %. Nejlepší výsledky jsou dosahovány obecně u všech typů baterií, když jsou provozovány v rozmezí 30 % až 70 % stavu nabití [12].

3.3.5 Napěťová účinnost

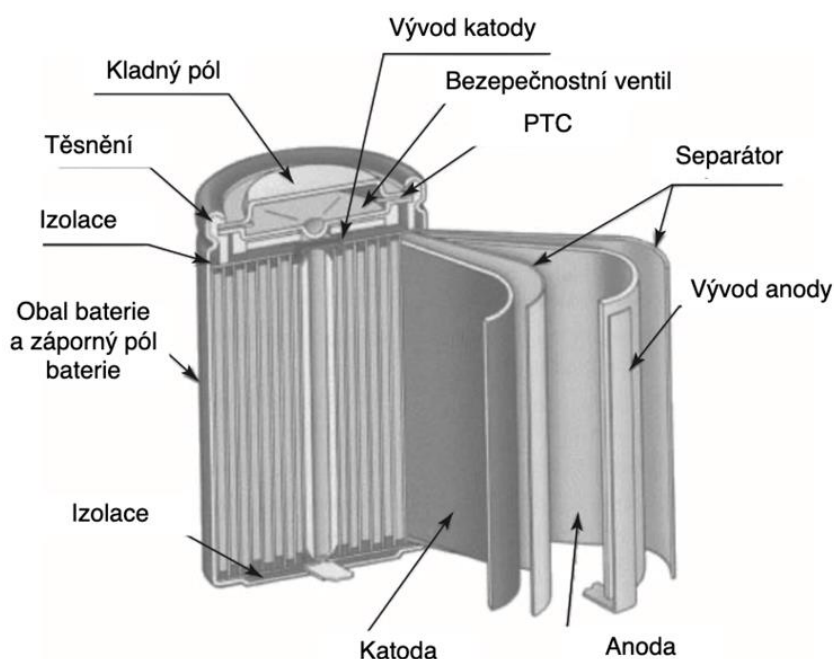
Napěťová účinnost je poměr mezi středním vybíjecím napětím baterie a středním nabíjecím napětím. Ztráty pramení z toho, že nabíjecí napětí je vždy vyšší než udávané vybíjecí napětí. To je kvůli nutnosti překonat potenciálovou bariéru a umožnit tak průběh chemických reakcí v baterii [12].

3.3.6 Energetická účinnost

Energetická účinnost je parametr, který zohledňuje množství energie, které lze vybit v porovnání s množstvím energie, kterou je nutno dodat do baterie. Zatím co nábojová účinnost li-ion baterií dosahuje hodnot přes 99 %, energetická účinnost je nižší a silně závisí na rychlosti vybíjení a nabíjení **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**[12].

Při proudech okolo 0,05C (rozumíme například proud 5A tekoucí baterií o kapacitě 100 Ah) dosahuje tato účinnost hodnoty okolo 99 %. Při proudech okolo 0,5 C dosahuje asi 97 %. S proudy okolo 1 C a vyššími dochází k jejímu rychlému poklesu **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**[8].

3.4 Vnitřní uspořádání Li-Ion baterie



Obrázek 2 Vnitřní uspořádání válcové li-ion baterie [9]

Lithium iontové baterie jsou dostupné v mnoha různých provedeních, sdílí však společné konstrukční rysy, materiály a prvky. Každý elektrochemický systém lithium iontové baterie určený pro normální použití musí být dokonale hermeticky uzavřen do nějaké nádoby. Uvnitř se nachází vlastní elektrodový elektrochemický systém, jehož součástí jsou proudové sběrače, aktivní materiály, separátor a elektrolyt. Proudové sběrače jsou tvořeny fóliemi, na kterých je nanesen aktivní materiál. Katoda používá hliníkovou fólii

kvůli odolnosti vůči elektrochemické korozi. Ze stejného důvodu používá anoda fólii měděnou. Výběr materiálů souvisí s napěťovými potenciály. Elektrody jsou proloženy separátorem a svinuty do svitku [9]. Ten je vhodně mechanicky upraven, například lisováním, opatřen vývody a vložen do vhodného obalu. Ten může být válcový, prismatický, knoflíkový nebo sáčkový. Tabulka shrnující hlavní vlastnosti mechanických provedení lithium iontových baterií [13]:

Tabulka 4 Porovnání provedení lithium iontových baterií [13]

Konstrukce	Nominální napětí [V]	Nominální kapacita [Ah]	Hustota energie	Životnost	Vlastnosti
Válcová baterie 18650	2,4-3,7	1,2-3,5	Velká	Velká	Velká životnost
Knoflíková baterie	3-3,6	0,01-0,1	Střední	Velká	Malé provedení
Sáčková baterie	2,4-3,7	0,1-100	Velmi vysoká	Dle konstrukce	Citlivé na přítlak
Prismatická baterie	2,4-3,7	1-1000	Velká	Velká	Objemově efektivní

3.4.1 Knoflíková baterie

Knoflíkové baterie se dnes používají pro řadu aplikací, které zahrnují spotřební elektroniku i průmyslové aplikace. Vyrábí se v řadě chemických systémech, které zahrnují lithiové, zinkové, stříbrné a další typy. Knoflíkové baterie byly dlouhou dobu vyráběny jako primární baterie [14]. Později se vyvinuly nabíjecí typy pro použití ve výpočetní technice na bázi lithia a vanadu. Trend miniaturizace vytvořil poptávku po miniaturních nabíjecích lithium iontových bateriích v knoflíkovém provedení. Energetické hustoty nejsou tak vysoké jako u válcových a jiných baterií, největší rozdíl energetických hustot je v porovnání primární a sekundární varianty stejné baterie. Z porovnání primární baterie CR2032 a její nabíjecí varianty LIR2032 vyplývá, že primární baterie nabízí zhruba pětinasobnou kapacitu, u sekundární baterie je také vyšší nominální napětí. Knoflíkové baterie mají omezené možnosti integrace bezpečnostních prvků kvůli jejich malému provedení [15].

3.4.2 Válcová baterie

Válcové baterie představují nejběžnější typ baterie kvůli svým dobrým vlastnostem a mechanické stabilitě. Válcová nádoba dobře odolává objemovým změnám a udržuje tak dobrý přítlak elektrod po celou dobu životnosti baterie. Hlavní nevýhoda spočívá v jejich omezené schopnosti vyplnit prostor, teoreticky lze dosáhnout až 78 % účinnosti. Hmotnostní hustota energie je nižší než u sáčkových provedení, pokud je použitý stejný chemický systém, vysoká hustota obalového materiálu zvyšuje celkovou hmotnost. Obal

je vyroben z poniklovaného plechu, víčko článku zpravidla obsahuje řadu bezpečnostních prvků. Některé baterie jsou vybaveny kroužkem u kladného pólu uvnitř jež je vyroben z materiálu, který při zahřátí zvyšuje skokově svůj elektrický odpor. Tím v případě externího zkratu chrání baterii před dalším zahříváním, protože proud je touto ochranou omezen na bezpečnou úroveň. Další významný ochranný prvek je přerušovač proudu tekoucí baterií, nazývá se zkratkou CID (nouzový přerušovač proudu) a plní funkci záchranného odpojení baterie od zdroje. Pokud dojde k přebíjení, uvnitř baterie se začnou tvořit plyny, které postupem času překročí bezpečnou úroveň, kdy dojde k odtržení tenkého kontaktu z důvodu vypnutí hliníkové membrány. Fyzicky je tak přerušena cesta kudy může elektrický proud téct, přebíjení je přerušeno. Membrána tohoto systému je také posledním prvkem ochrany, plní totiž přetlakového ventilu v případě, že je tlak uvnitř baterie natolik velký, že by hrozila exploze tak dojde k porušení těsnosti tohoto jednorázového přetlakového ventilu [14].

3.4.3 Prismatická baterie

Prismatická baterie je velice používaným typem, protože neklade nároky na velkou fyzickou tloušťku zařízení, které je baterií napájeno, to umožnilo rozvoj mobilních telefonu, notebooků a dalších mobilních zařízení. Vnitřní struktura se může skládat ze smotku elektrod a separátoru do plochého tvaru, nebo jsou elektrody skládány na sebe a prokládány separátorem a následně vloženy do pouzdra baterie. Tento typ mechanického provedení nenabízí stejné bezpečnosti prvky jako baterie válcové, ale jsou zpravidla opatřovány přetlakovým jednorázovým ventilem. Materiál pouzdra může být tvořen ocelí, hliníkem nebo jiným materiálem, který je schopný splnit mechanické požadavky na zapouzdrění baterie. Životnost tohoto typu je kratší, nebo srovnatelná s válcovými články. Kratší životnost je spojena s mechanickým uspořádáním elektrodového systému. Jejich výroba je náročnější, protože nestačí materiál pouzdra zalisovat do sebe, jako u válcových baterií, ale většinou musí být materiál svařen (například laserovým svařením) [14].

3.4.4 Sáčková baterie

Sáčková, nebo také pouch baterie je revoluční z hlediska maximalizace objemové a hmotnostní energetické hustoty. Díky absenci klasického obalového materiálu je tato baterie lehčí a menší. Elektrodový systém je zataven v kapse z metalizovaných plastových folií a opatřen vývody, které jsou následně bodovým svarem připojeny k dalším bateriovým článkům nebo k systému managementu baterie. Elektrodový systém pro svou bezchybnou funkci potřebuje dostatečný přítlak ke své správné funkci. Ten je zajištěn montáží v bateriovém modulu a podobně. Pokud je tento typ baterie použit samostatně bez přítlaku, tak je důležité prvotní slisování všech komponent ve výrobě, tak aby byl kontakt elektrod a elektrolytu co nejlepší. V průběhu života baterie se mohou v baterii vyvíjet plyny, které postupně článek nafouknou a zhorší jeho vlastnosti. Výrobci používající pouch baterie pro mobilní telefony a jiné aplikace musí počítat s určitou mírou

nafouknutí baterie. Míra vývinu plynu se přímo odvíjí od stability všech použitých aktivních materiálů, elektrolytů, ale také míry vlhkosti, která je schopna se dovnitř obalu v průběhu životnosti dostat. Pouch baterie nedisponují žádnými ochrannými prvky, případný přebytek tlaku plynu uvnitř baterie rozlepi, nebo odtrhne svařené folie od sebe a tím je umožněno vyrovnání těchto tlaků [14].

3.5 Materiály Li-Ion baterií

Lithium iontové baterie jsou tvořeny řadou komponent, které se podílejí na bezchybném provozu lithium iontových baterií. Každá komponenta má jiné chemické složení, funkci, nároky na stabilitu a trvanlivost. Díky komplexnosti jejich materiálových vlastností je nutné se jimi zabývat jednotlivě.

3.5.1 Používané katodové materiály

Aktivní materiál katody je určující z hlediska vlastností baterie. Existuje celá řada proprietárních směsí. Výrobci používají katody na bázi sloučenin lithia, kobaltu, manganu, železných fosfátů, titanu, niklu a hliníku. Každý materiál má odlišné vlastnosti, měrnou kapacitu a napěťový potenciál [17].

3.5.1.1 Lithium kobalt oxid – LiCoO_2 – LCO -

Jedna z nepoužívanějších variant katodového materiálu. Nabízí dobrou energetickou hustotu a uspokojivou výkonovou hustotu. Dobrý je také teplotní rozsah nízkých teplot kdy materiál podporuje interkalaci lithiových iontů, při vyšších teplotách však dochází k jeho zrychlené degradaci. Struktura tohoto materiálu je vrstvená. Životnost je omezená, zpravidla lze dosáhnout životnosti okolo 500 nabíjecích cyklů. Při vysokých proudech se mění tloušťka SEI vrstvy a dochází k pokovování anody. Praktický limit proudu je 1C. Dnes se již od použití pouze kobaltových katod upouští a kobalt se používá jako příměs v kombinaci s niklem, hliníkem, manganem a podobně. Energetická hustota se pohybuje okolo 150–200 Wh/kg. Teplotní stabilita je do zhruba 150 stupňů Celsia, s mírou nabití stoupá náchylnost k tepelné dekompozici **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Gravimetrická hustota materiálu lithium kobalt je 550 Wh/kg. Teoretická kapacita materiálu lithium kobalt je 274 mAh/g. Oproti lithiu má tento materiál napětí 3,88 V [9].

3.5.1.2 Lithium mangan oxid – LiMn_2O_4 – LMO

Manganové aktivní materiály se používají od roku 1996. Má spinelovou strukturu, lithiové ionty se mohou pohybovat třemi směry, to vede k vysoké iontové mobilitě. Hlavní použití se nacházelo u bezdrátového nářadí a aplikacích, kde se obecně požadoval velký výkon. Hojně se tato technologie používala v řadě elektrických vozidel. Díky omezenému potenciálu rozvoje a zlepšování vlastností se od jeho použití pozvolna upouští a nachází uplatnění jako příměs v dalších katodových materiálech. Měrná kapacita je nižší než u kobaltu a dosahuje zhruba 150 Wh/kg. Teplotní stabilita je vyšší než u LCO, prakticky asi 250 st. Celsia. Životnost činí 300-700 nabíjecích cyklů **Chyba!**

Nenalezen zdroj odkazů.. Teoretická kapacita materiálu lithium mangan je 285 mAh/g. Teoretická kapacita materiálu se zmenší na 148 mAh/g pokud se uvaží přiměřené napětí materiálu. Gravimetrická hustota energie se u materiálu lithium mangan pohybuje okolo 480 Wh/kg [9].

3.5.1.3 Lithium nikl mangan kobalt oxid – LiNiMnCoO_2 – NMC

Jedná se o materiál, který spojuje výhody čistě kobaltové a manganové katody. Články s touto katodou mohou být koncipovány pro vysoké výkony, nebo jako články s vysokou měrnou energetickou hustotou. V současnosti je tlak na snižování obsahu kobaltu v tomto složení katodového materiálu. Energetická hustota se pohybuje mezi 150–220 Wh/kg. Životnost se pohybuje mezi 1000-2000 nabíjecích cyklů **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Teoretická kapacita materiálu lithium nikl mangan kobalt je rovna 280 mAh/g. Gravimetrická hustota energie je u tohoto materiálu 630 Wh/kg [9].

3.5.1.4 Lithium železo fosfát – LiFePO_4 – LFP

Tato varianta dnes nabízí zajímavou alternativou pro náhrady olověných akumulátoru. Jejich nižší nominální napětí snižuje měrnou kapacitu v porovnání s jinými druhy katodových materiálů. Výměnou za to nabízí zvýšenou bezpečnost, dlouhou životnost a velmi nízký vnitřní odpor. Nevýhodou je vyšší samovybíjení. Cena tohoto systému postupně klesá. Energetická hustota se pohybuje mezi 90 a 120 Wh/kg. Životnost se pohybuje mezi 2000–5000 nabíjecími cykly **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Teoretická kapacita materiálu lithium železo fosfát je roven 170 mAh/g. Materiál má oproti lithiu napětí 3,4 V. Gravimetrická hustota energie se u tohoto materiálu pohybuje okolo 500-550 Wh/g [9].

3.5.1.5 Lithium nikl kobalt hliník – LiNiCoAlO_2 – NCA

Tato katoda přišla na trh v roce 1999 a představuje volbu, která přináší vysokou měrnou kapacitu, dlouhou životnost a uspokojivý měrný výkon. Její aplikace byla původně pro speciální použití. Přídavek hliníku zvyšuje stabilitu katody. Teplotní dekompozice hrozí od teplot na 150 st. Celsia, vysoká míra nabízí ji podporuje. Měrná energetická hustota se pohybuje mezi 200-260 Wh/kg [9]. Nabíjecí a vybíjecí proudy je dobré omezit na 1C. Cyklická životnost se počítá na 500 cyklů [21]**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..**

3.5.2 Používané anodové materiály

Anodový aktivní materiál slouží k uchování lithiových iontů při procesu nabíjení, při vybíjení jsou tyto ionty přemísťovány zpět na katodu. V dobách začátku Li-Ion baterií se používal pouze čistý uhlík vyrobený ze sazí. Následně se začal používat grafit, který zlepšil stabilitu napětí při vybíjení – vybíjecí křivka je plošší s menším sklonem. Zajímavou variantou jsou dnes používané směsi grafitu a křemíku (5%). Křemík má schopnost uložit více iontů lithia, ale tím že trpí značnou objemovou nestabilitou tak se jeho použití zatím limituje na relativně malé poměry vůči grafitu [21][23].

3.5.2.1 Anodový materiál $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – LTO – Lithium titanát oxid

Tento anodový materiál představuje zajímavou alternativu ke grafitu. U materiálu lithium titan nedochází ke tvorbě SEI vrstvy a tím je tak ušetřen materiál elektrolytu. Měrná kapacita je však nízká a dosahuje prakticky hodnot 50-80 Wh/kg v komerčních článcích. Nominální napětí je také nižší a činí pouze 2,4 V. Podporuje vysoké vybíjecí a nabíjecí proudy. Cyklická životnost je zatím těžko překonatelná a činí 3-7 tisíc cyklů **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Nízká kapacita, a naopak vyšší cena omezuje použití tohoto materiálu. Oproti Li/Li^+ dosahuje napětí 1,5 V. Teoretická kapacita materiálu lithium titan je rovna 175 mAh/g [23].

3.5.2.2 Grafit

Rok 1977 přinesl první lithiovanou anodu z grafitu. První pokusy o její využití narazily na problémy interakce elektrolytu a grafitových vrstev. Docházelo tak k nevratným změnám ve struktuře grafitu. Molekuly elektrolytu interkalovaly do mezivrstevního prostoru. Poprvé byl použit elektrolytický roztok obsahující ethylenkarbonát (CE) v lithium iontových bateriích. Utvoří se vrstva SEI na povrchu anody. Tato SEI vrstva vzniká díky recipročnímu působení anody a elektrolytu. Oproti Li/Li^+ dosahuje napětí 0,1-0,2 V. Pokud je uvažován přenos jednoho lithného iontu, teoretická kapacita vychází na 372 mAh/g [21][23].

3.5.2.3 Křemík

Křemík dnes nachází uplatnění jako přísada do grafitových aktivních materiálů anody. Nabízí totiž velmi vysokou měrnou kapacitu, která značně převyšuje kapacitu grafitu. Teoreticky tato hodnota dosahuje 3579 mAh/g. Hlavní překážka k jeho rozšíření je enormní objemová roztažnost v nabitěm stavu. Materiál může nabývat až čtyřnásobku svého původního objemu. Proto je nutné jeho povrch opatřit vodivou vrstvou, která je schopná odolat silnému mechanickému namáhání v průběhu celé životnosti lithium iontové baterie. Jeho napětí Li/Li^+ je zhruba 0,37 V. Tato hodnota je větší v porovnání s grafitem [21][23].

3.5.3 Separátory

Separátor je kritická komponenta oddělující elektrody proti vzájemnému zkratu. Musí mít dostatečně velké póry, aby umožnil průchod lithiových iontů. Musí však odolat případnému tepelnému namáhání a růstu dendritů. Požaduje se chemická odolnost a časová stálost, ale také mechanická pevnost. Dále je požadován minimální elektrolytický odpor, dobrá elektrická nevodivost, rovnoměrnost a snadná smáčivost v elektrolytu. Separátor by měl být co možná nejtenčí, aby nezvyšoval vnitřní odpor baterie. Často se vyrábí jako třívrstvý sendvič z vrstev s různou teplotou tavení.

Hodně zastoupený je systém PP/PE/PP, kde se jedná o vrstvu polyetylenu opatřenou oboustranně krycími vrstvami polypropylenu. Polyetylen se taví při nižší teplotě (135 stupňů Celsia) než polypropylen (165 stupňů Celsia). Když dojde k nadměrnému zvýšení teploty baterie, například v důsledku externího zkratu, vnitřní vrstva se roztaví, póry se uzavřou a průchod iontů je zamezen [21].

3.5.4 Elektrolyt

Úkolem elektrolytu u lithium iontových baterií je řízení lithných iontů mezi elektrodami. Díky elektrolytu lze u baterie posoudit nejenom kapacitu, ale také životnost z pohledu cyklů a bezpečnost. Elektrolyt může být buď v kapalném, gelovém, nebo pevném formě. Většina komerčních baterií však používá kapalně a gelové elektrolyty. O příchodu pevných elektrolytů se mluví již dlouho, avšak žádná komerčně dostupná varianta se neobjevila. Nejdražší součástí při výrobě baterií je elektrolyt a elektrodový materiál. Elektrolyt se skládá ze směsi organických rozpouštědel, lithných solí a aditiv. Nejčastějším elektrolytem je v organickém rozpouštědle rozpuštěná lithná sůl LiPF_6 . Díky hořlavosti rozpouštědel je zde jisté bezpečnostní riziko požáru, pokud dojde k poškození baterie. Elektrolyt Li-Ion baterií musí odolat působení teplot, elektrickému poli, tlaku a podobně. Kombinovaná rozpouštědla slouží pro dosažení požadovaných vlastností elektrolytu. Jedna složka tohoto kombinovaného rozpouštědla má vysokou relativní permitivitu a je viskózního charakteru. Jedná se například o ethylen karbonát. Druhá složka tohoto kombinovaného rozpouštědla má nízkou relativní permitivitu a je slabě viskózního typu. Jedná se například o dimethyl karbonát nebo o ethylmethyl karbonát. Elektrolyt se dělí dle hlavních typů na kapalně, gelové a pevné [21].

Kapalné elektrolyty

Kapalné elektrolyty jsou směsí organických rozpouštědel a lithných solí. Vlastnosti výsledné baterie a zejména širší teplotní rozsah, snížení hořlavosti, větší stabilitu elektrolytu zabezpečují další složky. Fluorované a fosfor obsahující molekuly tvoří významnou skupinu příměsí. Elektrolyt je nedílná součást baterie, která se podílí na její bezpečnosti. Používají se rozpouštědla, která omezují riziko požáru a exploze, pokud dojde k selhání či poškození baterie. Jedná se o rozpouštědla, jež mají vysoký bod vzplanutí. Iontové kapaliny jsou další možností volby pro hořlavé kapalně elektrolyty. Výhodou těchto iontových kapalin je nehořlavost, vysoká teplotní stabilita, dobrá rozpustnost lithných solí a také nízký tlak par. Oproti lithiu mají širší potenciálové okno a to 5,3 V. Mnohem vyšší viskozita a snížená iontová vodivost je omezením pro použití těchto iontových kapalin. Netvoří na anodě odolnou vrstvu pevného elektrolytu, a proto se používají aditiva (vinyl karbonát) díky kterým lze stimulovat tvorbu této vrstvy [21].

Pevné a gelové elektrolyty

Pevné elektrolyty používají pevné prostředí, kterým mohou lithné ionty přecházet. Může se jednat o speciální keramiky, polymery a další iontově vodivé látky pevného skupenství.

U těchto látek je problém s nízkou iontovou vodivostí za normálních teplot. To lze řešit zvýšením teploty elektrolytu na 40-100 stupňů Celsia, přidavkem gelového či jiného elektrolytu, který se zasákne do pórů a zlepší míru iontové vodivosti. Nevýhoda pevných elektrolytů na bázi organických rozpouštědel a lithných solí je objemová nestálost. Baterie na bázi pevného elektrolytu nemusí obsahovat separátor, protože pevný elektrolyt odděluje elektrody baterie. Gelové elektrolyty jsou tvořeny zpravidla polymerním materiálem (PMMA, PAN, PVDF), změkčovadly a aditivy pro zlepšení iontové vodivosti, zvýšení stability, rozšíření elektrochemického potenciálového okna a podobně. Polyethylen oxid s rozpuštěnou lithnou solí je jeden ze zástupců pevného elektrolytu. Pevné elektrolyty poskytují výrobní flexibilitu, baterie se dají vyrobit v lehčím a tenčím provedení. Další významnou výhodou je zvýšený míra bezpečnosti, kapalný elektrolyt se významnou mírou podílí na hořlavosti produktů tepelné dekompozice baterie. Zároveň u pevných elektrolytů odpadá extermické teplo doprovázející rozpad kapalných elektrolytů [21].

3.5.5 Lithné soli pro elektrolyty

Lithium je nejlehčí známý prvek, má velice nízkou hustotu a výstupní práci elektronů. Tento prvek nachází uplatnění ve farmaceutickém průmyslu, sklářství, metalurgii a dalších odvětvích. Lithium po reakci s kyselinami, halogeny a dalšími látkami tvoří lithné soli. Jsou zpravidla špatně rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v jiných polárních rozpouštědlech. V lithium iontových bateriích se používají rozpuštěné v organických rozpouštědlech. Lithné soli mohou být organické anebo anorganické. Jedná se o produkty lithiových sloučenin s kyselinami. V elektrolytech lithium iontových bateriích se používá hodně solí obsahující lithium, ale použít nelze všechny tyto soli. Jedná se například o LiF a LiCl, které mají omezenou rozpustnost [21].

Lithná sůl Lithium - hexafluorofosfát – LiPF₆

Hlavní nevýhodou této lithné soli je navlhavost, která způsobuje hydrolýzu a ta vede až k degradaci baterie. Tato lithná sůl je nejpoužívanější v elektrolytech lithium iontových baterií. Tepelná dekompozice začíná už při 85°C [21].

Lithná sůl - Lithium tetrafluorborát – LiBF₄

Lithná sůl lithium tetrafluorborát není tak náchylná na hydrolýzu jako lithná sůl lithium hexafluorofosfát. Tato lithná sůl je také teplotně stabilnější a má lepší pasivační účinky na proudový kolektor katody. Lithná sůl lithium tetrafluorborát má nižší iontovou vodivost a hůře tvoří vrstvy pevného elektrolytu. Proto není tak využívána [21].

Lithná sůl - Lithium-bis(trifluormetansulfonyl)imid – LiTFSI

Tepelná dekompozice tohoto materiálu nastává až při relativně vysokých teplotách 234 stupňů Celsia. Má celkově dobré vlastnosti jako je stabilita a iontová vodivost, při kontaktu s elektrolytem tvoří kvalitní vrstvu přechodu pevného elektrolytu. Používá se

také jako jedna z přísad iontových kapalin. Má ale také velkou nevýhodu, která spočívá v silně oxidačních účincích vůči hliníku, který slouží jako proudový sběrač katody. Nedochází tedy k vytvoření vrstvy, která chrání kov před další korozí, tato vrstva se nazývá pasivační. Vhodné přísady mohou tuto nevýhodu eliminovat [21].

Lithná sůl - Lithium-bis-(fluorsulfonyl)imid – LiFSI

Tato lithná sůl disponuje stejnými elektrochemickými vlastnostmi i tepelnou stabilitou jako lithná sůl lithium-bis(trifluormetansulfonyl)imid. Tato lithná sůl vykazuje řadu dobrých vlastností, například nedochází k ovlivnění pasivační vrstvy hliníkového sběrače proudu a také vykazuje vůbec nejvyšší iontovou vodivost oproti jiným lithným solím. Příměsi i v malém množství způsobují zásadní narušení pasivační vrstvy. Je tedy nutné tuto lithnou sůl vyrábět v čisté formě. LiAsF_6 a LiClO_4 se pro jejich vysokou toxicitu komerčně nevyužívají. Tyto lithné soli se používají pouze pro laboratorní účely [21].

3.5.6 Látky určené k disociaci lithných solí - rozpouštědla

Rozpouštědla jsou vůči solím inertní. Tyto dvě látky spolu nereagují jinak než disociací lithné soli. Voda je nejvíce používané rozpouštědlo v přírodě. Anorganická rozpouštědla se dříve považovala za bezvodá rozpouštědla. Zahušťovací proces je výsledkem disociace molekul cizí látky a projevu vlastností rozpouštědla. Amoniak, alkoholy, voda a látky tvořící vodíkové vazby se řadí do protických rozpouštědel. V elektrolytech lithium iontových baterií se používají aprotická rozpouštědla. U těchto rozpouštědel nedochází k nežádoucí reakci s komponenty elektrodového systému. Do aprotických rozpouštědel patří obecně organická rozpouštědla netvořící vodíkové vazby, například pyridin, acetonitril a ethylacetát. Vhodné rozpouštědlo by mělo mít tyto důležité vlastnosti [21]:

- vysokou relativní permitivitu,
- malou molární hmotnost a viskozitu (zajištění vysoké pohyblivosti iontů),
- dobrou rozpustnost pro anionty a kationty,
- chemickou stálost vůči elektrodovému systému,
- dostupnost,
- nízkou cenu,
- nízkou toxicitu,
- snadnou odbouratelnost,
- teplotní rozsah kapalného stavu minimálně -50 do $+50$ °C,
- a nízký tlak par do maximální pracovní teploty (nebezpečí exploze a zamezení ztrát)

3.5.6.1 Rozpouštědla používaná v lithium iontových bateriích

Rozpouštědlo lithných solí použité v elektrolytech lithium iontových baterií musí splňovat následující požadavky [21]:

- Dostatečná odolnost vůči napěťovým potenciálům
- Velký polární moment

- Nízký tlak par
- Výborné elektrické izolační vlastnosti

Výše zmíněným požadavkům vyhovují látky na bázi organických esterů uhličitých kyselin.

Rozpouštědlo propylen karbonát – PC

Toto rozpouštědlo organického charakteru použila poprvé do svých baterií japonská firma Sony, brzy se však přišlo na zásadní nevýhodu této látky, její vlastnosti způsobovaly rozklad na anodě a její následné vmezeření do mezi vrstevního prostoru grafitových vrstev, které tím ničila a bránila v další interkalaci lithných iontů. Tyto baterie tak vykazovaly výrazný a rychlý pokles kapacity. Jeho velkou výhodou je nízká teplota zamrznutí, pro použití v bateriích má nízkou viskozitu [21].

Rozpouštědlo ethylen karbonát – EC

Jedná se o rozpouštědlo se stejnou viskozitou jako má rozpouštědlo PC. Ethylen karbonát má větší permitivitu než nejběžnější protické rozpouštědlo - voda. Bod tuhnutí tohoto rozpouštědla je příliš velký (36 °C) a proto se ve své čisté formě nenašel uplatnění. Výzkum však ukázal, že pokud je smíchán s PC, tak dojde k vytvoření SEI vrstvy během formování baterie. Anoda je touto vrstvou chráněna před negativními fyzikálními vlivy [21].

Rozpouštědla ethylmethyl karbonát – EMC, diethyl karbonát – DEC, dimethyl karbonát -DMC

Všechna tato rozpouštědla se řadí do přímo molekulových karbonátů. Tyto látky mají pouze přímou a menší molekulu a bod zamrznutí je hlubší oproti cyklickým karbonátům. Iontová konduktivita je vyšší než u cyklických karbonátů, zároveň vykazují větší tekutost a permitivitu [21].

3.6 Technologie Li-Ion baterií

Při výrobě lithium iontových baterií jsou používány pokročilé technologie a komplikované postupy. Kvalita vstupních materiálů určuje výsledné vlastnosti baterií, stejně tak jako každý výrobní krok. Vzhledem ke komplexnosti těchto procedur je tato kapitola věnována technologiím a postupům používaných ve výrobě lithium iontových baterií i jejich recyklaci.

3.6.1 Výroba Li-Ion baterií

Výroba lithium iontových baterií začíná výrobou bateriových článků, z nich se pak sestavují bateriové moduly. Na závěr jsou tyto moduly sestaveny do sestavy, která tvoří funkční celek, zpravidla také obsahuje ochrany, systém managementu baterie, elektrické přívody a konektory, chlazení a další podpůrné prvky k jejímu fungování .

Výroba samotných bateriových článků se dá shrnout do třech základních kroků, kterými jsou příprava elektrodových materiálů a elektrod, složení elektrodového systému do

požadovaného tvaru a elektrochemická aktivace. Příprava a výroba cylindrických, prizmatických, knoflíkových a pouch baterií vždy sdílí první a poslední krok. Prvním krokem ve výrobě lithium iontových baterií je chemická příprava anodových a katodových aktivních materiálů. Katodové materiály jsou sloučeniny přechodných prvků, lithia a kyslíku. Jsou náchylné na vlhkost a musí být připravovány ve speciálních podmínkách. Anodové materiály jsou méně náchylné a manipulace je s nimi jednodušší. Další krok v přípravě těchto materiálů je zpravidla kontrola různých parametrů materiálu jako je velikost zrn a podobně. Pokud tyto materiály vyhovují požadavkům, tak jsou předány na dalšímu zpracování, které jsou odlišné pro katodové a anodové materiály, ale sdílí stejný princip. Aktivní materiál musí být smíchán s pojivy, rozpouštědly, přísadami zvyšující elektrickou vodivost, stabilizátory a podobně. Tato směs je míchána do té doby, dokud se nevytvoří naprosto homogenní směs. Následně je tato pasta nanášena na proudový sběrač proudu, který slouží i jako mechanický nosič aktivních hmot. Anodové materiály neobsahují žádné lithium ani jeho sloučeniny a často se jako rozpouštědlo, používá voda. Ta je pak následně odpařena v průchozích vysoušecích pecích. Anoda používá jako proudový nosič měděnou fólii. U katody je situace složitější, obsah lithiových sloučenin znamená, že použité rozpouštědlo musí být absolutně bezvodé. V průmyslu se běžně používá chemická látka s označením NMP (N - methyl- 2- pyrrolidone). Tato látka je velice toxická, a tak se při vysoušení elektrod musí páry odsávat, čistit a tato látka je recyklována. Vzhledem k její vysoké toxicitě je množství vypouštěného do ovzduší monitorováno a podléhá kontrole. Proudový kolektor katody je vyroben z hliníku. Nanesená vrstva aktivních hmot musí být co nejvíce rovnoměrná, aby byla zachována co nejvyšší bezpečnost a životnost výsledné baterie. Na konci výše popsaných procesů je zpravidla velká role připravených elektrod, ze které jsou pak elektrody vysekávány a stříhány do požadovaného tvaru a rozměru. Další krok je stáčení nebo skládání elektrod do požadovaného výsledného tvaru. V tomto kroku se mezi elektrody vkládá separátor, který obě elektrody elektricky izoluje. Výsledek tohoto stáčení nebo skládání elektrod je pak mechanicky upraven a případné zbytky vlhkosti jsou odstraněny sušením. Pak je tento elektrodový systém opatřen vývody, ty jsou připojeny v obalu baterie. Baterie je potom naplněna elektrolytem, dočasně hermeticky uzavřena nebo jinak oddělena od okolí a poprvé nabíjena různými proudy a napětími. Tento proces se nazývá formování, anoda je poprvé nabíjena. S přechodem lithných iontů a jejich následnou interkalací do anody se začíná tvořit vrstva SEI. Po dokončení tohoto procesu jsou baterie kontrolovány, hermeticky uzavřeny a předány k dalším výrobním krokům. Ty mohou zahrnovat prvotní třídění a testování, následně se mohou nechat určitou dobu uskladněné. Po uplynutí této doby jsou opět kontrolovány a tříděny, mohou být také opatřeny obalem z plastu, či jinou izolací. Baterie jsou v tomto bodě provozuschopné a mohou být expedovány odběrateli, nebo se z nich mohou sestavovat bateriové sestavy [26].

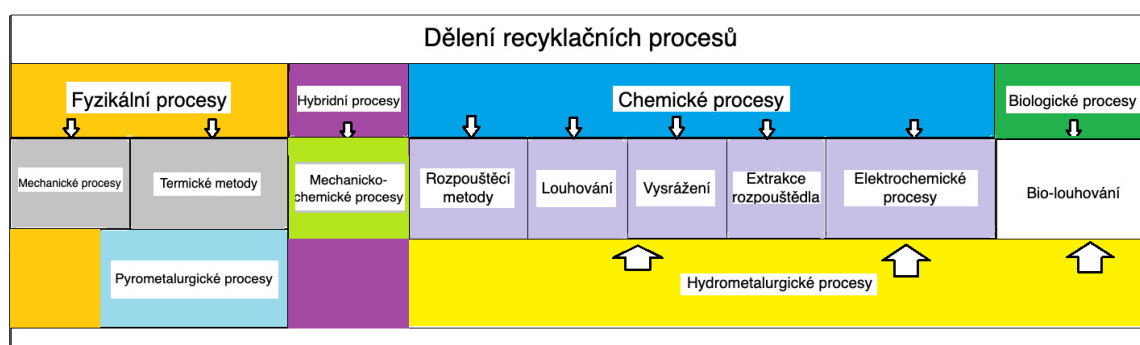
3.6.2 Recyklace Li-Ion baterií

I přes velmi velké rozšíření lithium iontových akumulátorů v přenosných zařízeních, prostředků mobilní dopravy a průmyslu, je stále diskutovanější téma samotná recyklace těchto lithium iontových baterií. Recyklace lithium iontových baterií vychází celosvětově na pouhých 5%. Což je vzhledem k ostatním možnostem recyklace opravdu malá část. Recyklační proces je u tohoto typu baterií značně složitý, a to především kvůli různým prvkům, které tvoří lithium iontovou baterii. Nejnovější recyklační procesy si kladou za cíl obnovu aktivního katodového materiálu (i lithia). Tento recyklovaný aktivní katodový materiál pak může být znovu použit v bateriích. Recyklace je podstatnou součástí celého životního cyklu u lithium iontových baterií, protože pomáhá snížit ekologickou zátěž i cenu. Kovy, jež jsou použity v lithium iontových bateriích nemají nevyčerpatelné zdroje. Často také získání těchto zdrojů k výrobě baterií vyvolávají otázky ohledně udržitelnosti těchto zdrojů. U lithium iontových baterií se používají dva recyklační procesy. Dělí se tak na [10]:

Procesy fyzikální a procesy chemické.

Procesy pyrometalurgické a procesy hydrometalurgické.

Recyklační metody se dále dělí dle následující tabulky a dochází také k jejich překryvu.



Obrázek 3 Přehled recyklačních procesů lithium iontových baterií [10]

Do fyzikálních procesů recyklace patří například mechanické zpracování, mechanicko- chemické procesy, rozkladné procesy a teplotní pyrometalurgické procesy. Do chemických procesů recyklace lze řadit chemické srážení, elektrochemické procesy, bio-louhování a hydrometalurgické louhování v zásaditém anebo v kyselém prostředí. U pyrometalurgických procesů je získáván kobalt a nikl z lithium iontových baterií. Hydrometalurgické procesy souvisí s bio-louhováním [10].

Přímá recyklace – Jedná se o nejjednodušší proces recyklace. Tento proces recyklace umožňuje znovu využít baterie použité v mobilních a jiných přenosných zařízeních. Vybité anebo jinak poškozené lithium iontové baterie se umístí do kontejneru, kde je poté přidán CO₂. Oxid uhličitý slouží jako médium pro extrakci elektrolytu. Používané tlaky a teploty způsobí super kritičnost plynu, to je výhodné z hlediska manipulace směsi plynu a elektrolytu. Poté je elektrolyt oddělen kondenzací. Takto oddělený elektrolyt může být po úpravě a kontrole použit pro výrobu nových baterií. Články, které byly zbaveny obsahu

elektrolytu jsou podrobeny rozdrčení či jiného mechanického zpracování bez přístupu vlhkosti a vzduchu. Tím je zajištěno to, že aktivní elektrodové materiály zůstanou bez nečistot. Po tomto kroku jsou komponenty baterie odděleny na základě svých mechanických, elektrických či jiných fyzikálních vlastností a předány k dalšímu zpracování. Katodové materiály mohou být podrobeny chemickým procesům, které danému materiálu vrátí jejich původní vlastnosti a obsah lithia. Cena surovin použitých pro katodové materiály způsobuje to, že proces přímého použití se stává ekonomicky zajímavý. Obnoveny jsou také surové materiály proudových nosičů, obalů článků. Anodové materiály zbaveny lithia a předány k dalšímu využití, jejich přímá recyklace se díky nízké ceně grafitu zpravidla nevyplatí. Materiál separátorů nemohou být použity pro přímou recyklaci, v případě materiálů na bázi polyethylenu a polypropylenu je s těmito materiály nakládáno jako s běžným platovým odpadem. Oblast recyklace lithium iontových baterií je dynamicky se rozvíjející odvětví, což jde ruku v ruce s rozvojem elektroniky, elektromobility a uložitelé elektrické energie. Každá vyrobená lithium iontová baterie má omezenou životnost, zatím jsou vysloužilé baterie využity v druhotných aplikacích, nebo skládkovány. Recyklaci postoupí pouze asi dvacetina vyřazených baterií [10].

3.7 Charakteristické vlastnosti Li-Ion baterií

Mezi charakteristické vlastnosti baterií typu lithium iont patří především velmi vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. V tomto případě se jedná o více než 1500 provedených cyklů. K příznivým vlastnostem patří také vysoká hustota energie, nejvyšší napětí ze všech sekundárních systémů baterií. Napětí dosahuje až 3,7 V. Dále lze uvést také, že dosahují vysokých měrných kapacit a nízkého samovybití. Lithium iontové baterie není třeba opakovaně vybíjet a nabíjet v rámci prevence paměťového efektu. Toxicita těchto baterií je nízká kvůli absenci jedovatých látek. Neškodí tedy životnímu prostředí tolik jako olovené a nikl kadmiové baterie. Jsou vždy vybaveny nějakou formou elektronické ochrany před přebíjením a podvybitím. U většiny typů napětí koresponduje s mírou nabití baterie, tohoto jevu lze využít pro indikaci stavu nabití. Náchylnost na podvybití pramení z vnitřních změn způsobených extrémními napěťovými potenciály uvnitř baterie. Při extrémním poklesu napětí dochází ke korozi měděné fólie a růstu dendritů, které způsobují vnitřní zkrat. Takovou baterii je nutné vyřadit z provozu jinak by mohlo dojít k samovolnému zahřívání baterie a ohrožení bezpečnosti. Při uskladnění jsou lithium iontové baterie náchylné na teplotu okolí a stav nabití. Pokud jsou skladovány ve vysokých teplotách, dochází k degradaci a poklesu kapacity. Tento jev se zhoršuje s mírou nabití baterie. Vysoké stavy nabití způsobují oxidaci elektrolytu a urychlují stárnutí. Ideální míra nabití při skladování je 40 % plného nabití. Tato úroveň zajišťuje, že se baterie sama nevybije pod přípustnou mez a zároveň nedochází k rychlému stárnutí baterie [13].

3.8 Výhody a nevýhody Li-Ion baterií

Lithium iontové baterie lze nalézt v mnoha aplikacích, mezi které patří například mobilní telefony, satelity, letadla, notebooky, dětské hračky, výpočetní technika, prostředky mobilní dopravy, elektromobily a mnoho dalších. I když je technologie lithium iontových neustále rozvíjena a vylepšována, stále se lze setkat s tím, že není schopna vyhovět všem požadavkům, jež jsou od této technologie požadovány. Spotřebitelé vyžadují, co největší výdrž baterie na jedno nabití. To nutí výrobce zvyšovat měrnou kapacitu na úkor životnosti baterie. U aplikací, kde je kladen důraz na dlouhou životnost je třeba optimalizovat chemické složení i režim použití lithium iontových baterií. Mezi hlavní výhody patří bezúdržbovost, absence paměťového efektu, nízké samovybitení, vysoká měrná hustota energie i výkonu, dobrá cyklická i kalendářní životnost, vysoké nominální napětí, flexibilita mechanického provedení a uspokojivý pracovní rozsah teplot pro většinu aplikací. Mezi nevýhody patří například vysoká cena lithium iontových baterií oproti jiným systémům, závislost dostupné kapacity na teplotě, teplotní citlivost při nabíjení, akcelerované stárnutí za vyšších teplot, nutnost doplnění těchto baterií o ochranné obvody, významná reaktivita chemických látek používaných při jejich výrobě a možnost tepelného rozkladu vlivem vnitřních nečistot, nedodržení výrobních postupů a nesprávného používání a skladování. I přes mnohačetná zlepšení a inovace se stále nedaří tyto nevýhody zcela odstranit. Jako poslední nevýhodu lze zmínit dostupnost surovin a prekurzorů pro jejich výrobu, například kobalt a lithium pochází z omezeného počtu nalezišť na světě, což vyvolává otázky ohledně trvalé udržitelnosti výroby lithium iontových baterií. S rozvojem recyklačních metod se zvyšuje zastoupení recyklovaných materiálů v jejich výrobě a tím klesá ekologická zátěž spojená s jejich výrobou [6].

3.9 Použití Li-Ion baterií

3.9.1 Mobilní zařízení

Tato skupina dnes zahrnuje veškerou spotřební elektroniku, výpočetní techniku, bateriové nářadí a další předměty denní potřeby, které potřebují nějaký zdroj energie. V rámci výpočetní techniky lze hovořit o počítačích, mobilních telefonech, tabletech, ale i příslušenství jako jsou bezdrátová sluchátka, powerbanky a podobně. Trend miniaturizace klade zvýšené nároky baterie. Výrobci dnes vyrábí řadu miniaturních baterií všech provedení tak, aby tyto potřeby naplnili. Zároveň lze identifikovat potřebu co nejdelší výdrže na jedno nabití, tyto potřeby jsou uspokojovány bateriemi s vysokou hustotou energie. Jedním ze způsobů, jak zvýšit hustotu energie je zvýšit nabíjecí napětí baterie, takové řešení má však negativní dopad na životnost baterie. Elektrodový systém musí být opatřen aditivou elektrolytu i elektrod tak, aby odolal těmto vyšším napětím bez omezení bezpečnosti konkrétní výsledné baterie.

Bateriové nářadí dnes často dokáže nahradit stroje, které byly napájené výhradně ze síťového rozvodu. S tím, jak rostou nároky na výkon nářadí roste i používané napětí, všichni z hlavních výrobců podporují systémy využívající pět a více sériově zapojených lithium iontových baterií [19].

3.9.2 Osobní mobilita a jiné trakční aplikace nízkého výkonu

Značnou popularitu v posledních letech zažívají koloběžky, jednokolky, skateboardy, elektrokola a jiné prostředky osobní mobility. U těchto výrobků je často použit systém deseti článkové sériově zapojené baterie. Toto napětí je bezpečné, umožňuje použít cenově optimalizované levné systémy managementu baterie, ale zároveň je natolik vysoké, že i výkony ve stovkách wattů nevyžadují nadměrnou kabeláž, což má pozitivní dopad na cenu daného výrobku. Výkon v těchto aplikacích je omezen legislativou daného trhu podle použití a kategorie [19][25].

3.9.3 Trakční aplikace

Tato skupina zahrnuje jakékoliv aplikace, kde elektrická energie slouží k pohybu nějakého mechanismu, motoru či jiného spotřebiče schopného konat mechanickou práci. Napětí baterie v těchto aplikacích může dosahovat až v hodnotám tisíce voltů. Rozvoj elektromobility způsobuje nárůsty nabíjecích i vybíjecích výkonů. Vyšší napětí trakční baterie vede k úspoře na straně mocnosti vodičů používaných pro nabíjení a vybíjení baterie v daném systému či nabíjecí infrastruktuře. Zatím co v začátcích elektromobility se používaly systémy s devadesáti šesti sériovými bateriovými články, tak dnes nastupují systémy založené na dvojnásobku. U těchto trakčních aplikací je kladen důraz na dlouhou životnost a bezpečnost [25].

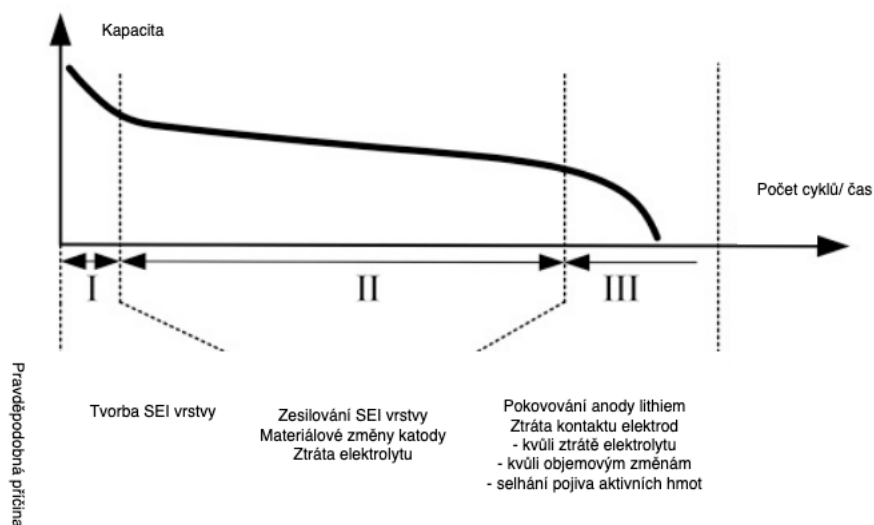
3.9.4 Uložiště energie a zálohovací zdroje

Systémy nepřerušitelného napájení využívaly historicky olověné baterie, které nabízí robustní a spolehlivé řešení. S příchodem lithium iontových baterií se začaly používat i zde. Jejich trvale klesající cena umožnila jejich rozšíření. Určitou výhodu zde mají baterie založené na železo fosfátových katodách, protože jejich vhodná konfigurace může tvořit vhodnou náhradu olověných baterií, pokud je na to cílový systém připraven. Existence speciálních baterií, které respektují původní fyzické rozměry a přípojný body, usnadňují provedení těchto náhrad. Systémy sloužící k ukládání elektrické energie tvoří důležitý doplněk jakéhokoliv obnovitelného zdroje energie, který není časově stálý. Baterie slouží jako prostředek vyrovnávající rozdíl mezi dodávkou a poptávkou po energii. Kapacita, výkon a velikost vhodného systému musí respektovat lokální podmínky, legislativu a charakter obnovitelného zdroje energie. Vzhledem k nezanedbatelné ceně takového systému je cena hlavní limitující faktor omezující jejich rozšíření [19].

4. DEGRADACE A ŽIVOTNOST LI-ION BATERIÍ

4.1 Křivka stárnutí Li-Ion baterií

Křivka stárnutí má tři části, v té první je pokles kapacity rychlý, pak nastává fáze, kdy se v podstatě nemění a v poslední části dochází k rychlému poklesu kapacity a degradaci baterie. Kritérium konce životnosti je pokles kapacity na 80 % původní hodnoty. Je potřeba dávat velmi dobrý pozor na kvalitu náhradních baterií do spotřební elektroniky a dalších aplikací [8][20].



Obrázek 4 Křivka stárnutí lithium iontových baterií [20]

4.2 Tvorba rozhraní pevného elektrolytu SEI

Zkratka SEI znamená Solid Electrolyte Interface – rozhraní pevného elektrolytu. Elektrolyt je látka, která slouží k přenosu lithiových iontů mezi elektrolytem a elektrodami. Bohužel může docházet k procesu přechodu z kapalně nebo gelové formy elektrolytu do pevné. To způsobuje snížení pohyblivosti iontů a zvýšení vnitřního odporu. SEI je vrstva, která vzniká na anodě působením času, ale její tvorba se také urychluje, pokud je baterie ponechána ve velmi nízkém stavu nabití, nebo opakovaně hluboce vybíjena. Jedná se o zkrystalizované složky elektrolytu, nečistoty a tak podobně. Tento proces nemá výraznou spojitost se zvýšeným úbytkem kapacity. Ale má zásadní vliv na vnitřní odpor baterie a její vlastnosti. Její tvorba nastává u většiny druhů baterií již při formování. Formováním se rozumí prvotní nabíjení v rámci výroby lithium iontových baterií, tato oblast je výše označena římskou jedničkou. Po jejím prvotním vytvoření a stabilizování je v průběhu baterie zesilována, působením času i používáním baterie. Tím, že se SEI vrstva neustále zvětšuje dochází k poklesu dostupné kapacity baterie, úbytku elektrolytu a nárůstu impedance baterie. Neopomenutelnou součástí stárnutí je

také tvorba vrstvy oddělující katodu a elektrolyt. Stejně jako vrstva u anody má významný vliv na vlastnosti baterie a nazývá se CEI (rozhraní katoda-elektrolyt). V poslední části křivky stárnutí se degradace baterie urychluje v důsledku ubývání elektrolytu a kontaktu mezi elektrodami, v důsledku těchto dějů se nerovnoměrně rozkládá i proudová hustota uvnitř baterie, tento jev v kombinaci se zvýšenou impedancí anody vede k pokovování anody kovovým lithiem. Výsledek těchto jevů vede k podstatnému snížení kapacity, mechanickému namáhání elektrodového systému, tvorbě tlaku a vývinu určitého množství plynu uvnitř článku a podobně. Baterie, které se nachází v tomto stavu stále mohou mít dostatek kapacity pro to, aby byly využity v nějaké druhotné aplikaci [20][21].

4.3 Oxidace elektrolytu

Na katodě nastává tvorba podobné vrstvy jako na anodě. V tomto případě jde o reakci mezi aktivním materiálem katody a elektrolytem. Její růst se urychluje, pokud je baterie dlouhodobě nabíjena do stavu úplného nabití, anebo pokud je vystavena zvýšeným teplotám. Tento proces vede ke zrychlenému snižování kapacity, úbytku elektrolytu a degradaci baterie, tato vrstva klade překážku toku iontů a vede ke zvyšování impedance baterie [20].

4.4 Růst dendritů a tvorba vrstvy kovového lithia

Pokud je li-ion baterie vystavena nestandardním podmínkám jako je nabíjení pod bodem mrazu, katastrofálně hluboké vybíjení nebo trvalé nabíjení baterie na maximálním přípustném napětí po dlouhou dobu. Aby mohly ionty cestovat skrz anodu potřebují dostatek energie, aby došlo k pronikání do grafitové vrstvy. Pokud je anoda příliš studená, ionty zůstávají na povrchu a dochází k pokovování. Pokud je anoda již plně zaplněná, ionty opět nemohou procházet dál do materiálu a dochází opět k pokovování. Katastrofálně hluboké vybití dokáže způsobit růst dendritů materiálu proudového sběrače. Pokud se podaří tomuto tenkému krystalu propíchnout separátor vytvoří se vnitřní zkrat. Tento zkrat může vyvolat nekontrolovatelný nárůst teploty a možné katastrofální selhání. To může vyvolat uvolnění přetlaku z článku a způsobit požár. Hořlavá organická rozpouštědla tvoří základ elektrolytu. V těchto rozpouštědlech jsou rozpuštěné soli lithia [20].

4.5 Vlivy na životnost lithium iontových baterií

U lithium iontových baterií dochází k degradaci od momentu, kdy jsou vyrobeny až po moment jejich vyřazení. Některé faktory stárnutí nelze ovlivnit, ty určují míru kalendářního stárnutí bez ohledu na okolní podmínky. Existuje však řada faktorů, které lze ovlivnit a zajistit tak optimální životnost baterie. Mezi hlavní faktory patří teplota při provozu i skladování, nabíjecí a vybíjecí proudy, provozní napětí, hloubka vybíjení a nabíjení, tlak přitlaku a mechanická stabilita baterie [12][20].

4.5.1 Teplota, nabíjecí a vybíjecí proudy

S vyšším proudem se zvyšuje rychlost iontů cestujících skrz separátor a elektrody. Pohyblivost těchto iontů je závislá na teplotě prostředí, při velkých nabíjecích proudech může docházet ke shlukování na rozhraní vrstev a pokovování anody. Při vybíjení dochází pouze k vytváření ztrátového tepla. Přímá souvislost míry degradace a proudů baterií je prokazatelná [20].

Teplota je hlavní faktor ovlivňující životnost, výrazné tepelné kmity ovlivňují vlastnosti materiálů a dochází k nežádoucím chemickým dějům. Náchylnost k degradaci není pro všechny druhy lithium iontových baterií stejná. Baterie na bázi manganové katody je náchylná na akcelerovanou degradaci za zvýšených teplot díky chemické nestabilitě tohoto materiálu [20]

4.5.1.1 Pokovování anody lithiem

Lithium plating, nebo také pokovování anody lithiem nastává v případech popsaných výše, nabíjení za příliš nízkých teplot, nabíjení příliš velkými proudy, opožděné ukončení nabíjení a podobně. Kritická dekompozice teplem nastane po vytvoření vnitřního zkratu dendrity lithia penetrující separátor, nebo při externím zahřívání. Dojde k uvolnění obrovského množství tepla (1200 J/g aktivní hmoty), velkého množství plynu. Tento plyn je složen z vypařených volatilních složek elektrolytu a produktů jeho slučování s materiálem elektrod. Je toxický a může dojít k zapálení jiskrou (obloukem) nebo horkým povrhem. Požár tohoto typu se velmi špatně hasí [20].

4.5.2 Tlak přitlaku

Pokud je článek baterie v provedení hermeticky uzavřeného pytlíku (Pouch cell), tak je nutné udržet stálý přitlačný tlak, aby nedocházelo k delaminaci elektrod a separátoru. To by způsobilo pokles kapacity a zvýšení vnitřního odporu. U cylindrických baterií se tento jev neprojevuje, protože rulička elektrod a separátoru je pevně vsunuta do vnějšího obalu baterie [20].

4.5.3 Hloubka vybíjení a nabíjení

Umožňuje-li to situace, li-ion baterie není dobré nabíjet do plna a vybíjet do prázdna. Elektrody mění mírně svůj objem v závislosti na obsazenosti lithnými ionty, tudíž provoz mezi 20-80 % nabití je ideální a životnost je výrazně delší. Vybíjení do 0 % SOC podporuje růst SEI vrstvy a nabíjení na 100 % SOC podporuje proces oxidace elektrolytu [20].

4.5.4 Metoda používání

Pokud provozovatel vystaví baterii nepříznivým vlivům a špatnému zacházení, zcela jistě se to projeví nevratnou ztrátou vlastností baterie. Bohužel edukace uživatelů stále není na takové úrovni, aby se dokázali postarat o své baterie a zajistit tak jejich optimální provoz a životnost. Systémy managementu baterie mohou v tomto ohledu zmírnit to, do jaké míry vliv používání má na životnost baterie [8].

4.5.5 Prodloužení životnosti lithiových baterií

Jak již bylo řečeno je dobré se vyvarovat extrémům. Extrémním teplotám, proudům a napětím. Lepší je nabíjet častěji. Baterii je vhodné nevystavovat zbytečně vysokým teplotám. A vyvarovat se rychlému nabíjení, pokud to situace umožní [8].

Pro lithium iontové baterie platí [8]:

- Nevystavovat baterie hlavně vysokým teplotám a nízkým teplotám při nabíjení
- Nenabíjet na 100 % a nevybíjet do 0 %, nabíjet častěji pokud to situace umožní
- Skladovat při 40-50 % nabití, v tomto režimu dochází ke stárnutí nejpomaleji
- Nepoužívat rychlé nabíjení, pokud situace dovolí použít pomalé nabíjení

4.5.5.1 Definice konce životnosti

Definice konce životnosti se liší podle oblasti použití, nejprísnejší jsou vojenské a medicínské přístroje, tam platí kritérium poklesu kapacity na 80 % původní hodnoty a zvýšení vnitřního odporu na dvojnásobek. Mechanické změny jako je deformace se také považuje za důvod ukončení životnosti. Pro použití mimo kritickou infrastrukturu lze považovat limit 60 % původní kapacity za dostatečný. Baterie, která je již nepoužitelná ve své původní aplikaci (například jako trakční baterie elektromobilu), může sloužit ještě řadu let v nějaké méně náročné aplikaci jako je například domácí uložistiště energie a podobně [8][20].

5. BEZPEČNOST LITHIUM IONTOVÝCH BATERIÍ

Lithium iontové baterie představují moderní zdroj energie s vysokou měrnou hustotou energie, to z nich dělá ideální baterie pro použití všude tam, kde je potřeba spolehlivého zdroje při zachování příznivých fyzických rozměrů a hmotnosti. Elektrochemický systém lithium iontových baterií však není bez rizik. Pokud dojde k selhání ochranných obvodů, mechanickému poškození, nesprávnému použití, nebo k jinému jevu, který způsobí přílišné zahřátí baterie, tak může dojít ke slučování chemických látek uvnitř baterie. Tento jev se nazývá tepelná dekompozice. Výrobci baterií se mu snaží předejít mnoha způsoby. Vnitřní konstrukce baterie, ochranné obvody, teplotní a tlakové pojistky a další prvky jsou osazeny za účelem prevence tohoto jevu [31].

5.1 Prevence tepelné dekompozice

Lithium iontové baterie obsahují mnoho uskladněné energie v nabitém stavu. Ve vybitém stavu nelze přehlédnout to, že stále obsahují značnou potenciální chemickou energii. V případě, že dojde k dekompozici aktivních materiálů uvnitř baterie, tak se tato energie uvolní ve formě tepla. To může způsobit zapálení ostatních předmětů a následně požár. Pokud se nachází více článků pohromadě, může dojít k řetězové reakci, a nakonec se tepelně rozloží všechny články. Výrobci trakčních baterií se snaží jednotlivé bloky baterie od sebe izolovat tak, aby nedocházelo k těmto řetězovým reakcím v extrémních případech jako je náraz elektromobilu do překážky a podobně. Je důležité, aby se v případě katastrofy moduly vzájemně neovlivňovaly. Mimo to se také používají teplotně citlivé materiály na oddělení jednotlivých baterií v sestavě tak aby tento materiál při zahřátí na určitou teplotu expandoval a tím odebral část přebytečného tepla, ale hlavně aby zhoršil koeficient přestupu tepla mezi bateriovými články. Náchylnost baterie k tepelné dekompozici je dána mnoha faktory, mezi hlavní lze uvést stav nabití, teplotu, použité aktivní materiály, kvalitu baterie a podobně [31].

5.2 Nabíjení hluboce vybitých akumulátorů

Pokud je baterie vybita na napětí 2 V na článek na dobu kratší než týden, tak lze baterii oživit a nemusí se to projevit na jejích vlastnostech. Pokud je baterie vybita na napětí 1,5 V na článek a méně, tak je baterie nenávratně vnitřně poškozena. Její další provoz je sice fyzicky možný, ale silně se nedoporučuje, protože růst dendritů může způsobit vnitřní zkrat. Baterie pak může silně zvyšovat svou teplotu a dojít až k tepelné dekompozici [8][20].

6. PROCEDURY A NÁSTROJE POUŽITÉ V PRAKTICKÉ ČÁSTI

Měření bylo prováděno na cyklovači BioLogic BCS-815, tento systém používá specifické instrukce a grafické rozhraní pro jeho nastavení a monitoring. Program pro komunikaci s tímto systémem se nazývá BTLab. Veškerá nastavení a získávání dat se prováděla v tomto programu.

6.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie se snaží neinvazivně zkoumat vlastnosti elektrochemického systému. Při měření touto metodou je elektrochemický systém vybuzen napěťovým sinusovým signálem malé amplitudy a měří se jeho proudová odezva. Respektive velikost proudu a jeho fázový posun. Malé amplitudy se používají pro zamezení nabíjení a vybíjení baterie a linearizaci systému. Měření probíhá v určitém rozsahu frekvence. Při vysokých frekvencích se systém chová jako induktivní obvod, na nízkých frekvencích se chová baterie chovat kapacitně a se začínají projevovat procesy přenosu náboje, difúzní děje a jiné pochody spojené s funkcí zkoumaného systému. Tyto naměřená data jsou pak reprezentována komplexní impedancí pro každou frekvenci, toho se používá v Nyquistově zobrazení. Pro Bodeho zobrazení se využívá hodnota amplitudy a fázový posun. Při měření lithium iontových baterií se vytvoří v Nyquistově diagramu křivka, která se používá pro určení hodnot prvků náhradního schéma baterie. Konkrétně pro tento výpočet se použijí data v prvním kvadrantu, kdy impedance jsou kladné jak ve své reálné části, tak i imaginární. Tyto křivky se mění s teplotou, stářím baterie, s mírou nabití baterie a podobně. Pro účely reprezentace dat je pak třeba definovat podmínky za kterých měření proběhlo [27].

6.1.1 Rozložení relaxačních časů - DTR

Data z elektrochemické impedanční spektroskopie není snadné vysvětlit a bez znalosti podmínek měřeného systému i okolních podmínek nelze určit co dané měření dopodrobna znamená. Jedním z řešení, jak naměřená data reprezentovat jinak, než prováděním výpočtů hodnot prvků náhradního obvodu baterie je provést matematickou analýzu, která je schopná z tvaru křivky určit jednotlivé časové konstanty ekvivalentních náhradních RC prvků. Výstupem je tedy křivka kde na ose x je hodnota časové konstanty a na ose y zastoupení významnosti dané konstanty, tato metoda je založena na Tikhonovského zpětné konvoluci dat získaných z impedanční spektroskopie. Díky bodové lineární diskretizaci a dalším matematickým procesům nemusí simulovaná křivka odpovídat přesně vstupním datům. K tomuto účelu lze spočítat interval pravděpodobnosti Bayesovou transformací. Pro účely srovnání získaných dat z měření stačí využít výchozí hodnoty nastavení, pokud jsou vstupní data validní [28].

6.2 GCPL

Procedura GCPL se používá pro parametrizaci napětí a proudů při měření elektrochemických baterií na cyklovači, mimo jiné se zde nastavují i parametry související s časovými limity, vzorkovacími a logovacími intervaly. Procedury byly vytvořeny na základě výrobcem doporučených hodnot inkriminované baterie, která byla právě měřena. Překlad názvu této procedury je galvanostatické cyklování s napětovým omezením. Galvanostatické znamená, že elektrický proud je při měření konstantní. Tato procedura je vhodná pro použití s lithiem iontovými bateriemi, protože respektuje jejich minimální a maximální napětové limity. Pro každé měření byla vytvořena vlastní GCPL procedura. Hlavní parametry, jejich význam a pojmenování a jednotky jsou shrnuty v praktické části [29].

6.3 Extrakce a zpracování dat

Pro potřeby analýzy dat z provedených měření byl použit program BTLab, který nabízí řadu nástrojů pro analýzu charakteristik a zdrojových souborů obsahující surová data. Tyto data po vhodné předpřípravě a selekci byly importovány do prostředí Microsoft Excel. Tento tabulkový procesor byl použit pro zpracování dat a vytvoření grafických závislostí. Data z elektrochemické impedanční spektroskopie byly dále zpracovány v prostředí Matlab, kde s pomocí tohoto software byly vytvořeny grafické závislosti ukazující rozložení časových konstant. K tomu sloužil speciální skript DRT Tools [28].

7. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část této diplomové práce se zabývá měřením vybraných charakteristik na bateriích stejného typu a měření vybraných charakteristik baterií rozdílného typu. Aby bylo dosaženo stanovených cílů této práce, byly stanoveny dílčí cíle, pro které byly navrženy experimenty. V praktické části byly změřeny baterie, které byly dodány ústavem elektrotechnologie fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií. K dispozici byly baterie v nepoužitém stavu, ale i baterie z jiných zdrojů, které byly v použitém stavu. Možnost porovnat baterie v různém stavu je cenná z pohledu vyhodnocení hlavních vlivů, které se podílejí na stárnutí lithium iontových baterií.

7.1 Návrh řešení a zvolený postup při řešení praktické části

Aby bylo možné změřit požadované charakteristiky u vybraných typů lithium iontových baterií, bylo třeba rozdělit měření do několika částí. V první části byla zjišťována kapacita baterií při různých zátěžných proudech. Následně byly vybrané typy lithium iontových baterií podrobeny cyklování za normálních teplotních podmínek. Po provedení daného počtu cyklů byla opět změřena kapacita baterií stejným postupem jako v první části. Součástí měření je také měření elektrochemické impedanční spektroskopie u vybraných článků v různých fázích experimentu. Baterie byly před měřením zcela nové a bez vývodů. Nelze však odhadnout stáří jednotlivých baterií kvůli absenci časového kódu. K bateriím nebyla dodána žádná dokumentace, proto bylo nutné dohledat datové listy z volně dostupných zdrojů. Pro připojení k měřicímu zařízení byly zhotoveny páskové vývody ve firmě Aku Energy s.r.o. po domluvě s panem Alešem Ondrovčíkem.

Při měření bylo použito celkem více než 50 baterií. Jednalo se baterie různých výrobců a typů. Byly zastoupeny baterie s vysokou energetickou hustotou, ale i baterie orientované na schopnost dodat velký vybíjecí proud.

7.1.1 Fáze měření a příprava experimentu

1. Příprava baterií ve firmě Aku Energy s.r.o, která zahrnovala vyrobení vhodných přívodů baterií.
2. Umístění baterií do stojanu a jejich připojení na zařízení BioLOGIC BCS-815. Použit byl blok E a blok C – kanály E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 a E8. Později byly využity i kanály C7 a C8.
3. Parametry jednotlivých baterií byly nastaveny dle aktuálních datových listů pro procedury GCPL
4. Spuštění měření kapacity všech baterií různým vybíjecím a nabíjecím proudem za normálních teplotních podmínek s měřením teploty na bateriích
5. Cyklování vybraných baterií za stanovených podmínek
6. Měření kapacity stejnou metodou jako v bodě 4.

Obecné nastavení parametrů jednotlivých experimentů při úvodním a konečném měření a při cyklování popisují následující tabulky. První tabulka níže zjednodušeně popisuje strukturu experimentu.

Tabulka 5 Zjednodušená struktura experimentu

Postup měření	Měřené baterie	Proudy	Opakování
Elektrochemická impedanční spektroskopie	Vybrané baterie (nové)	0,05 C/0,05 C	1
Úvodní měření	Všechny dostupné	0,1/0,2/0,5/1/2 C	2x každý proud
Cyklování	Rozdílné typy baterií	1 C nabíjení/ 1 C vybíjení	200 cyklů
Konečné měření	Všechny cyklované	0,1/0,2/0,5/1/2 C	2x každý proud
Elektrochemická impedanční spektroskopie	Všechny cyklované	0,05 C/0,05 C	1

Elektrochemická impedanční spektroskopie byla měřena v takových okamžicích, aby bylo možné zhodnotit dopady cyklování baterií. Obecné nastavení parametrů měření baterií – elektrochemická impedanční spektroskopie jsou popsána v následující tabulce:

Tabulka 6 Parametry použité pro měření kapacity na začátku měření a po cyklování

	Proud	Napětí (dle typu)	Čas CV [h]	Ukončovací podmínky	Poznámka	Opakování
Nabíjení baterie	0,1 C	4,2 V nebo 3,65 V	1	Dle technického listu	Symetrické nabíjení vybití	2 krát
Vybíjení baterie	0,1 C	2,5 V nebo 2,0 V	-	Dle technického listu	Symetrické nabíjení vybití	2 krát
Nabíjení baterie	0,2 C	4,2 V nebo 3,65 V	1	Dle technického listu	Symetrické nabíjení vybití	2 krát
Vybíjení baterie	0,2 C	2,5 V nebo 2,0 V	-	Dle technického listu	Symetrické nabíjení vybití	2 krát
Nabíjení baterie	0,2 C	4,2 V nebo 3,65 V	1	Dle technického listu	Symetrické nabíjení vybití	2 krát
Vybíjení baterie	0,5 C	2,5 V nebo 2,0 V	-	Dle technického listu	Nesymetrické nabíjení vybití	2 krát
Nabíjení baterie	0,2 C	4,2 V nebo 3,65 V	1	Dle technického listu	Nesymetrické nabíjení vybití	2 krát
Vybíjení baterie	1 C	2,5 V nebo 2,0 V	-	Dle technického listu	Nesymetrické nabíjení vybití	2 krát
Nabíjení baterie	0,2 C	4,2 V nebo 3,65 V	1	Dle technického listu	Nesymetrické nabíjení vybití	2 krát
Vybíjení baterie	2 C	2,5 V nebo 2,0 V	-	Dle technického listu	Pouze u vybraných baterií	2 krát
Nabíjení baterie	0,2 C	3,8 V	1	Dle technického listu	Nabití na 50 % SoC, na skladování	-
Všechny dostupné baterie						

Cyklování baterií bylo založeno na relativně velkých násobcích proudu, aby bylo dosaženo měřitelného zrychleného stárnutí testovaných baterií. Obecné nastavení parametrů během cyklování vybraných typů baterií je popsáno v tabulce níže:

Tabulka 7 Parametry měření elektrochemické impedanční spektroskopie

	Proud	Napětí (dle typu)	Čas trvání [h]	Stupeň nabití	Frekvence	U _a [mV]
Nabíjení baterie	0,05 C	4,2 V nebo 3,65 V	1 (CV)	-	-	-
EIS	-	-	-	100 %	1 MHz – 30 mHz	10
Vybíjení baterie	0,05 C	2 V nebo 2,5 V	5 (CC)	-	-	-
EIS	-	-	-	75 %	1 MHz – 30 mHz	10
Vybíjení baterie	0,05 C	2 V nebo 2,5 V	5 (CC)	-	-	-
EIS	-	-	-	50%	1 MHz – 30 mHz	10
Vybíjení baterie	0,05 C	2 V nebo 2,5 V	5 (CC)	-	-	-
EIS	-	-	-	25%	1 MHz – 30 mHz	10
Vybíjení baterie	0,05 C	2 V nebo 2,5 V	Do vybití	-	-	-
EIS	-	-	-	0 %	1 MHz – 30 mHz	10
Měření se účastní pouze vybrané baterie						

Tabulka 8 Parametry použité pro cyklování baterií

	Proud	Napětí (dle typu)	Počet opakování	Čas CV [h]
Nabíjení baterie	1 C	4,2 V nebo 3,65 V	300	1
Vybíjení baterie	1 C	2 V nebo 2,5 V	300	-
Měření se účastní rozdílné typy baterií				

8. PŘÍSTROJE A BATERIE POUŽITÉ PŘI MĚŘENÍ

Při měření diplomové práce byly použity následující typy lithium iontových baterií.

Baterie UR18650SA od výrobce SANYO/Panasonic, UR18650ZT od výrobce SANYO/Panasonic, LiFePO₄ baterie ACL9012-3.3Ah od výrobce NX battery, baterie P1826K 2600 mAh s ochrannou elektronikou od výrobce KeepPower (jedná se baterii UR15650FM doplněnou o deseti ampérovou ochrannou elektroniku u záporného pólu baterie), baterie JGNE HTCFR-1800mAh-3.2V velikosti 18650, chemický systém je LFP, od výrobce GoldenCell, US18650VTC5A od výrobce Sony, baterie INR18650-2500A od výrobce Samsung SDI a INR18650MH1 od výrobce LG Chem. Tyto baterie byly dodány firmou ve spolupráci s fakultou. Zároveň byly v praktické části změřeny i baterie Samsung SDI INR18650-20R a ICR18650-26F a baterie Ikea LADDA 1,9 Ah a 2,45 Ah. Žádné z testovaných baterií ve svých datových listech nepovolují nabíjení za teplot pod bodem mrazu. Jednotlivé baterie a jejich základní parametry jsou zobrazeny v následující tabulce:

Tabulka 9 Baterie použité v praktické části

Typ baterie	Kapacita [Ah]	Energie [Wh]	Nominální napětí [V]	Velikost	Barva	Počet
UR18650SA	1,3	4,68	3,6	18650	Červená	10
UR18650ZT	2,8	10,36	3,7	18650	Sv. oranžová	10
ACL9012-3.3Ah LFP	3,3	10,56	3,2	26500	Modrá	5
P1826K	2,6	9,62	3,7	18650P	Černá	5
JGNE HTCFR LFP	1,8	5,76	3,2	18650	Modrá	10
US18650VTC5A	2,5	9	3,6	18650	Zelená	5
INR18650-2500A	2,5	9,25	3,7	18650	Šedivá	5
INR18650MH1	3,2	11,52	3,6	18650	Bleděmodrá	5
INR18650-20R	2	7,2	3,6	18650	Zelená	5
ICR18650-26F	2,6	9,36	3,6	18650	Fialová	3
LADDA 1900	1,9	6,84	3,6	14500	Šedá	3S
LADDA 2450	2,45	8,82	3,6	14500	Šedá	3S

8.1 BioLogic BCS-815

Tabulka 10 Parametry měřicího zařízení BCS-815 [30]

Biologic BCS-815	
Rozsah napětí	0-9 V
Příkon	1700 W
Rozlišení napětí	40 uV
Časové rozlišení	2 ms
Proudový rozsah	1 mA-15 A na kanál
Maximální proud banky	120 A
EIS	ANO (Banka H)
Sběr dat	LAN
Měření teploty	Termočlánky Typu-K, 8 kanálů



Obrázek 5 Měřicí zařízení BCS-815

Elektrochemická impedanční spektroskopie byla měřena na zařízení od stejného výrobce s označením VMP3. Jeho základní parametry jsou v následující tabulce.

Tabulka 11 Parametry měřicího zařízení BioLogic VMP3 [30]

Biologic VMP3	
Rozsah napětí	-10-+10 V
Rozlišení napětí	40 uV / 5V rozsah
Proudový rozsah	10 μ A - 400 mA
EIS	1 MHz – 10 μ Hz

8.2 Panasonic UR18650SA

Tyto baterie jsou orientované na nízký vnitřní odpor podání velkých proudů. Tato baterie je podle datového listu dodat proud až 10 ampér, což představuje značný násobek hodinové kapacity. Každopádně dnes nemůže tato baterie konkurovat novějším bateriím z pohledu měrného výkonu a kapacity.

Tabulka 12 Katalogové hodnoty baterie Panasonic UR18650SA [33]

Baterie typu Panasonic UR18650SA	
Nominální napětí	3,7 V
Minimální kapacita	1250
Nominální kapacita	1300 mAh
Energie	4,68 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,2 V
Doporučený nabíjecí proud	880 mA
Minimální vybíjecí napětí	2,5 V
Maximální vybíjecí proud	10 A
Životnost baterie	Výrobce neuvádí
Výrobce baterie	SANYO
Označení na obalu baterie	UR18650SA WGS1SA7 009749
Hustota energie	277 Wh/l, 105 Wh/kg
Hmotnost baterie	44,3 g
Rozměry baterie	Max 18,1 x 64,8 mm
Objem baterie	0,0165 l
Chemické složení baterie	NMC – Lithium-nikl-mangan-kobalt-oxid
Cena baterie	220
Oblast použití baterie	Velké proudové odběry - bateriové nářadí
Provozní teploty baterie	0-40 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Japonsko



Obrázek 6 Baterie UR18650SA

8.3 Panasonic UR18650ZT

Panasonic UR18650ZT patří do kategorie baterií s co nejvyšší energetickou hustotou své doby. Její vysoký vnitřní odpor brání vybíjení vyššími proudy, její použití je výhradně pro aplikace s nenáročnými proudovými požadavky. V rámci měření byla nabíjena pouze na 4,2 V i přes to, že limitní hodnota je 4,3 v rámci dodržení bezpečnostních rezerv a normalizace podmínek s ostatními typy baterií. Nejvýznamnější informace z datového listu je v tabulce níže.

Tabulka 13 Katalogové hodnoty baterie UR18650ZT [32]

Baterie typu UR18650ZT	
Nominální napětí	3,7 V
Nominální kapacita	2800 mAh
Minimální kapacita	2650 mAh
Energie	10,36 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,3 V
Doporučený nabíjecí proud	1890 mA
Minimální vybíjecí napětí	3 V
Maximální vybíjecí proud	5,6 A
Životnost baterie	500 cyklů
Výrobce baterie	SANYO
Označení na obalu baterie	UR18650ZT 9824
Hustota energie	576 Wh/l, 204 Wh/kg
Hmotnost	49 g
Rozměry baterie	18 x 65 mm
Objem baterie	0,0165 l
Chemické složení baterie	LMO – lithium-mangan-oxid
Cena baterie	112
Oblast použití baterie	Nízké vybíjecí proudy – výpočetní technika
Provozní teploty baterie	0-45 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Japonsko



Obrázek 7 Baterie UR18650ZT

8.4 NX batteries ACL9012-3.3Ah

Baterie ACL je založena na LFP katodovém materiálu a mechanické provedení je 26650. Energetický obsah je tedy srovnatelný s jinými druhy, které jsou v provedení 18650. Energetická hustota je jinak zhruba poloviční. Na druhou stranu nabízí dlouhou životnost, nízký vnitřní odpor a plochá vybíjecí napětí.

Tabulka 14 Katalogové hodnoty baterie ACL9012-3.3Ah [38]

Baterie typu ACL9012-3.3Ah	
Nominální napětí	3,2 V
Nominální kapacita	3300 mAh
Minimální kapacita	3200 mAh
Energie	10,56 Wh
Maximální nabíjecí napětí	3,65 V
Maximální nabíjecí proud	6,6 A
Minimální vybíjecí napětí	2,0 V
Maximální vybíjecí proud	10 A
Životnost baterie	>1500 cyklů
Výrobce baterie	PLB (power long battery)
Označení na obalu baterie	LIFEPO4 IFR26650-33A
Hustota energie	305 Wh/l, 121 Wh/kg
Hmotnost	87 g
Rozměry baterie	26 x 650 mm
Objem baterie	0,0345 l
Chemické složení baterie	LFP – Lithium železo fosfát
Cena baterie	513 Kč
Oblast použití baterie	Aplikace s dlouhou životností – ESS, OZE
Provozní teploty baterie	0-45 °C nabíjení, -20+65 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Čína



Obrázek 8 Baterie LiFePO4

8.5 Keepower P1826K 18650 2600mAh

Tato baterie jako jediná obsahuje ochrannou elektroniku umístěnou mezi kontakty baterie. Prodává se pro použití se svítilnami a jinou technikou, která nedisponuje systémy BMS.

Tabulka 15 Katalogové hodnoty baterie P1826K [44]

Baterie typu KeepPower P1826K	
Nominální napětí	3,7 V
Nominální kapacita	2600 mAh
Minimální kapacita	2500 mAh
Energie	9,62 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,20 V
Maximální nabíjecí proud	1,3 A (STD nabíjení)
Minimální vybíjecí napětí	2,75 V
Maximální vybíjecí proud	8 A
Životnost baterie	>500 cyklů
Výrobce baterie	KeepPower
Označení na obalu baterie	18650 2600mAh P1826K
Energie	9,62 Wh
Hustota energie	583 Wh/l, 192 Wh/kg
Hmotnost	50 g
Rozměry baterie	18 x 68 mm (obsahuje ochrannou elektroniku)
Bateriový článek	UR18650FM
Chemické složení baterie	LCO – Lithium kobalt oxid (UR18650FM)
Cena baterie	442 Kč
Oblast použití baterie	Střední proudový odběr – svítilny, IT.
Provozní teploty baterie	0-40 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Čína



Obrázek 9 Baterie 18650 s nominální kapacitou 2600 mAh

8.6 Baterie JGNE HTCFR LFP 18650

Tato baterie je jedním ze dvou druhů, která využívá katodu z železo fosfátu. Díky tomu je nominální napětí nižší. Nižší je také kapacita a měrná hustota energie. Dlouhá životnost je jedním z předních vlastností LFP technologie.

Tabulka 16 Katalogové hodnoty baterie HTCFR LFP [42]

Baterie typu HTCFR LFP	
Nominální napětí	3,2 V
Nominální kapacita	1800 mAh
Minimální kapacita	1750 mAh
Energie	5,76 Wh
Maximální nabíjecí napětí	3,65 V
Maximální nabíjecí proud	1,8 A
Minimální vybíjecí napětí	2,5 V
Maximální vybíjecí proud	5,4 A
Životnost baterie	>2000 cyklů
Výrobce baterie	JGNE
Označení na obalu baterie	JGNE 18650 HS45
Hustota energie	137 Wh/kg, 350 Wh/l
Hmotnost	42 g
Rozměry baterie	18 x 65 mm
Objem baterie	0,0165 l
Chemické složení baterie	LFP – Lithium železo fosfát
Cena baterie	128 Kč
Oblast použití baterie	Střední odběry, dlouhá životnost – ESS, OZE
Provozní teploty baterie	0-45 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Čína



Obrázek 10 Baterie JGNE 18650

8.7 Baterie Sony US18650VTC5A

Tato baterie je určena pro aplikace s vysokým odběrem, často se používá po napájení bateriového nářadí, ručních vysavačů a podobně. Jedná se o baterii, která nabízí vyvážený poměr objemové a výkonové hustoty.

Tabulka 17 Katalogové hodnoty baterie US18650VTC5A [41]

Baterie typu US18650VTC5A	
Nominální napětí	3,6 V
Nominální kapacita	2600 mAh
Minimální kapacita	2500 mAh
Energie	9,62 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,2 V
Maximální nabíjecí proud	6 A
Minimální vybíjecí napětí	2 V
Maximální vybíjecí proud	30 A
Životnost baterie	>500 cyklů (SoH>67%)
Výrobce baterie	Murata/SONY
Označení na obalu baterie	US18650VTC5A 5A G 02139366AL0 4J Murata INR19/66
Hustota energie	526 Wh/l, 199 Wh/kg
Hmotnost	47 g
Rozměry baterie	18 x 65 mm
Objem baterie	0,0165 l
Chemické složení baterie	NMC – Lithium nikl mangan kobalt oxid
Cena baterie	249 Kč
Oblast použití baterie	Vysoké proudy – bateriové nářadí, elektrokola
Provozní teploty baterie	0-60 °C nabíjení, -20+80 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Japonsko



Obrázek 11 Baterie US18650VTC5A

8.8 Baterie Samsung SDI INR18650-2500A

Tabulka 18 Katalogové hodnoty baterie INR18650-2500A [45]

Baterie typu INR18650-2500 A	
Nominální napětí	3,7 V
Nominální kapacita	2500 mAh
Minimální kapacita	2400 mAh
Energie	9 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,20 V
Maximální nabíjecí proud	1,25 A (STD nabíjení)
Minimální vybíjecí napětí	3 V
Maximální vybíjecí proud	5 A
Životnost baterie	>300 cyklů
Výrobce baterie	Samsung SDI
Označení na obalu baterie	INR18650-2500A KK3
Hustota energie	200 Wh/kg, 545 Wh/l
Objem baterie	0,0165 l
Hmotnost	46,2 g
Rozměry baterie	18 x 65 mm
Chemické složení baterie	NMC – Lithium nikl mangan kobalt oxid
Cena baterie	199 Kč
Oblast použití baterie	Nízké proudové odběry, IT technika, svítidly
Provozní teploty baterie	0-40 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Korea



Obrázek 12 Baterie INR18650-2500 A

8.9 Baterie LG INR18650MH1

Tato baterie byla dodána ve stavu nepoužité baterie. Jako jediná nabízí velice vysokou hodnotu hustoty energie za cenu vyššího vnitřního odporu. Svými vlastnostmi se hodí pro napájení méně náročných aplikací jako jsou notebooky, svítilny a powerbanky.

Tabulka 19 Katalogové hodnoty baterie INR18650MH1 [39]

Baterie typu INR18650MH1	
Nominální napětí	3,67 V
Nominální kapacita	3200 mAh
Minimální kapacita	3100 mAh
Energie/typ baterie	11,52 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,2 V
Maximální nabíjecí proud	3,1 A
Minimální vybíjecí napětí	2,5 V
Maximální vybíjecí proud	10 A
Životnost baterie	>500 cyklů (SoH>70%)
Výrobce baterie	LG Chem
Označení na obalu baterie	INR18650MH1 ES152F016A1
Hustota energie	240 Wh/kg, 698 Wh/l
Hmotnost	49 g
Rozměry baterie	18 x 65 mm
Objem baterie	0,0165 l
Chemické složení baterie	NMC – Lithium nikl mangan kobalt oxid
Cena baterie	175 Kč
Oblast použití baterie	Střední proudové odběry, IT,
Provozní teploty baterie	0-45 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Korea



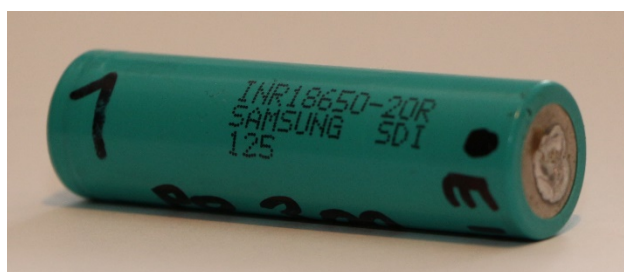
Obrázek 13 Baterie LG INR18650MH1

8.10 Samsung SDI INR18650-20R

Tyto baterie byly získány z bateriové sestavy pro prostředky osobní mobility. Baterie je tedy orientovaná na schopnost dodat co nejvyšší výkon, snížená hustota energie tomu odpovídá. Baterie byly ve stavu údajně nových článků, ale jejich historii nelze ověřit.

Tabulka 20 Katalogové hodnoty baterie INR18650-20R

Baterie typu INR18650-20R	
Nominální napětí	3,6 V
Nominální kapacita	2000 mAh (0,2C)
Minimální kapacita	1950 mAh
Energie	7,2 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,2 V
Maximální, standardní nabíjecí proud	4 A, 1 A
Minimální vybíjecí napětí	2,5 V
Maximální vybíjecí proud	22 A
Životnost baterie	>250 cyklů (SoH>60 %)
Provozní teploty nabíjení, vybíjení	0 až 50 °C, -20 až 75 °C
Výrobce baterie	Samsung SDI
Datum vydání technické specifikace	Prosinec 2011
Hustota energie	164 Wh/kg, 447 Wh/l
Objem baterie	0,0165 l
Hmotnost baterie (maximální)	45 g
Rozměry baterie	18 x 65 mm
Chemické složení baterie	NMC – Lithium nikl mangan kobalt oxid
Cena baterie	238 Kč
Oblast použití baterie	Vysoké proudy, bateriové nářadí, elektrokola
Provozní teploty baterie	0-50 °C nabíjení, -20+75 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Korea



Obrázek 14 Baterie SDI INR18650-20R

8.11 Samsung SDI ICR18650-26F

Tato baterie je určena pro zátěž nízkými a středními proudy, hodí tak pro použití ve výpočetní technice, svítelnách a podobně. V aplikacích jako je bateriové nářadí by mohlo dojít k jejímu přetížení. Tři vzorky tohoto typu byly získány právě z baterie přenosného počítače HP. Baterie byla vyřazena kvůli likvidaci počítače. Baterie nebyly nijak poškozené, ale vykazovaly ztrátu kapacity zvýšený vnitřní odpor, což je vidět z vybíjecích charakteristik.

Tabulka 21 Katalogové hodnoty baterie ICR18650-26F [47]

Baterie typu ICR18650-26F	
Nominální napětí	3,6 V
Nominální kapacita	2600 mAh (0,2C)
Minimální kapacita	2550 mAh
Energie	9,36 Wh
Maximální nabíjecí napětí	4,2 V
Minimální vybíjecí napětí	2,75 V
Maximální vybíjecí proud	5,2 A
Životnost baterie	>300 cyklů (SoH>70 %)
Provozní teploty nabíjení, vybíjení	0 až 45 °C, -20 až 60 °C
Výrobce baterie	Samsung SDI
Datum vydání technické specifikace	Květen 2009
Hustota energie	199 Wh/kg, 567 Wh/l
Objem baterie	0,0165 l
Hmotnost baterie (maximální)	47 g
Rozměry baterie	18,4 x 65 mm
Chemické složení baterie	LCO – Lithium kobalt oxid (ICR)
Cena baterie	185 Kč
Oblast použití baterie	Nízké proudy, IT technika, powerbanky
Provozní teploty baterie	0-40 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Korea



Obrázek 15 Baterie ICR18650 -26F

8.12 Ikea LADDA

Tyto baterie jsou typu Ni-MH, hlavním úkolem bylo naměřit vybíjecí křivku podobnou jako mají lithium iontové akumulátory. Baterie byla složená ze třech sériově zapojených článků, nominální napětí je tedy srovnatelné s lithium iontovými bateriemi. Tyto baterie jsou určeny jako náhrada alkalických či zinkochloridových baterií v domácnosti. Ikea tyto baterie prodává pod svou značkou, ale oficiálně jsou tyto baterie vyráběny firmou Sanyo, která je jinak označuje jako baterie Eneloop. Tyto baterie jsou vyvinuty tak, aby měly nízké samovybíjení. Vlastnosti shrnuje následující tabulka.

Tabulka 22 Katalogové hodnoty baterie LADDA 1900 [49] a LADDA 2450 [48]

Baterie typu LADDA 1900, HR-3UTGB	
Nominální napětí	3,6 V (3x1,2 V)
Nominální kapacita	1900 mAh minimum (0,2C)
Typická kapacita	2000 mAh
Energie	6,84 Wh
Nabíjení	16 hodin (0,1C), 1C ($\Delta V = 10$ mV)
Maximální, standardní nabíjecí proud	Konstantním proudem 0,1-1 C
Minimální vybíjecí napětí	3 V
Maximální vybíjecí proud	4 A
Životnost baterie	>2100 cyklů (SoH>70 %)
Provozní teploty nabíjení, vybíjení	0 až 40 °C, 0 až 50 °C
Výrobce baterie	Sanyo
Rozměry	3x(14,38x50,4) mm
Hustota energie	84 Wh/kg, 296 Wh/l
Objem	0,023 l
Hmotnost baterie (maximální)	3x27 g
Cena baterie	98 Kč (32,5 Kč za kus)
Oblast použití baterie	V domácnosti, náhrada alkalických baterií
Provozní teploty baterie	0-40 °C nabíjení, -20+50 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Japonsko



Obrázek 16 Baterie LADDA 1900

Tabulka 23 Baterie LADDA 2450 [48]

Baterie typu LADDA 2450, HR-3UWXB (rozdíly)	
Hmotnost článku (maximální)	3x30 g
Minimální kapacita	2450 mAh minimum (0,2C)
Nominální kapacita	2550 mAh
Energie	8,82 Wh
Maximální vybíjecí proud	5 A
Životnost článku	>500 cyklů (SoH>70 %)
Rozměry	3x(14,5x50,4) mm
Hustota energie	98 Wh/kg, 381 Wh/l
Objem	0,023 l
Rozměry baterie	3 x AA
Chemické složení baterie	Ni-MH
Cena baterie	172,5 Kč (57,5 Kč za kus)
Oblast použití baterie	Fotoblesky, hračky, náhrada alkalických bat.
Provozní teploty baterie	0-40 °C nabíjení, -20+60 °C vybíjení
Místo výroby baterie	Japonsko



Obrázek 17 Baterie LADDA 2450

8.13 Chemický systém jednotlivých typů baterií

Baterie UR18650SA používá chemický systém NMC, katoda je tedy složená z niklu manganu a kobaltu. Tato baterie je optimalizovaná na co nejvyšší výkonovou hustotu. Měrná kapacita je tedy nízká a je srovnatelná s Ni-MH bateriemi. Stabilní materiál katody zajišťuje relativně dlouhou životnost [21].

Baterie UR18650ZT používá chemický systém LMO, její hustota energie je poměrně vysoká, nevýhodou je rychlejší degradace kvůli rozpouštění manganu z katody, což vede ke ztrátě kapacity. Nabízí také relativně malé vybíjecí proudy a celkově vyšší impedanci. Baterie ACL9012-3.3Ah 26650 používá chemický systém LFP a je jediná v provedení 26650. Stabilní olivínový materiál katody zajišťuje dlouhou životnost a nízký vnitřní odpor. Nevýhoda je malá energetická hustota, což nemusí být nevýhoda u aplikací, které jsou stacionární [26].

Baterie P1826K (baterie UR18650FM) používá chemický systém NMC a je optimalizovaná pro vysokou energetickou hustotu. Její impedance je vyšší než u jiných testovaných typů a hodí se tak pro použití s aplikacemi, které mají střední odběr energie. Jako jediná je tato baterie opatřena ochrannou elektronikou, která má vypínací funkci na 4,25 V_{max}, 2,5 V_{min} a 10 A proudy. Lze ji použít i v zařízeních, které nedisponují ochranou pro lithiové nabíjecí baterie. Tento fakt se také odráží na relativně vyšší ceně.

Baterie US18650VTC5A používá chemický systém NMC stejně jako UR18650SA, Tato baterie je primárně orientovaná na co nejmenší vnitřní odpor a maximální výkonovou hustotu. Tato baterie je velice osvědčená a používá ji řada výrobců bateriového nářadí. Její kapacita je pro tento typ baterie relativně vysoká. Jedná se o nástupce baterie US18650VTC4A s kapacitou 2100 mAh a maximálními proudy okolo 25 A při vybíjení. Baterie INR18650-2500A používá chemický systém stejně jako další baterie NMC, její kapacita je srovnatelná s ostatními bateriemi. Nabízí vyvážený poměr energie a výkonu. Hodí se pro aplikace se středními proudovými nároky [45].

Baterie MH1 používá chemický systém NMC a nabízí nejvyšší hustotu energie 240 Wh/kg ze všech testovaných baterií. Maximální proudy 10 A při vybíjení svědčí o tom, že se hodí pro středně náročné aplikace.

Baterie INR18650-20R používá chemický systém rovněž NMC a je optimalizovaná na co nejvyšší výkonovou hustotu, trvale je schopna dodat proud 22 A. Použití nachází hlavně v bateriovém nářadí a prostředcích osobní mobility.

Baterie ICR18650-26F používá chemický systém LCO a nabízí vůbec nejnižší vybíjecí proudy ze všech baterií. Hodí se tak pro aplikace s nízkými energetickými nároky. Tyto baterie pocházejí z baterie do přenosného počítače [47].

Nikl metal hydridové jsou bezpečné, netoxické, relativně levné, ale jejich měrná hustota energie je nízká a potřebují speciální algoritmus k nabití. CC-DV na místo CC-CV jako je tomu u li-ion baterií.

Baterie LADDA 1900 používá chemický systém Ni-MH a nabízí až 2100 nabíjecích cyklů a nízké samovybíjení. Nevýhodou je však malá hustota energie, která se pohybuje

okolo 80 Wh/kg. Její přijatelná cena z pohledu pořizovacích nákladů z ní dělá dobrou náhradu jednorázových baterií [49].

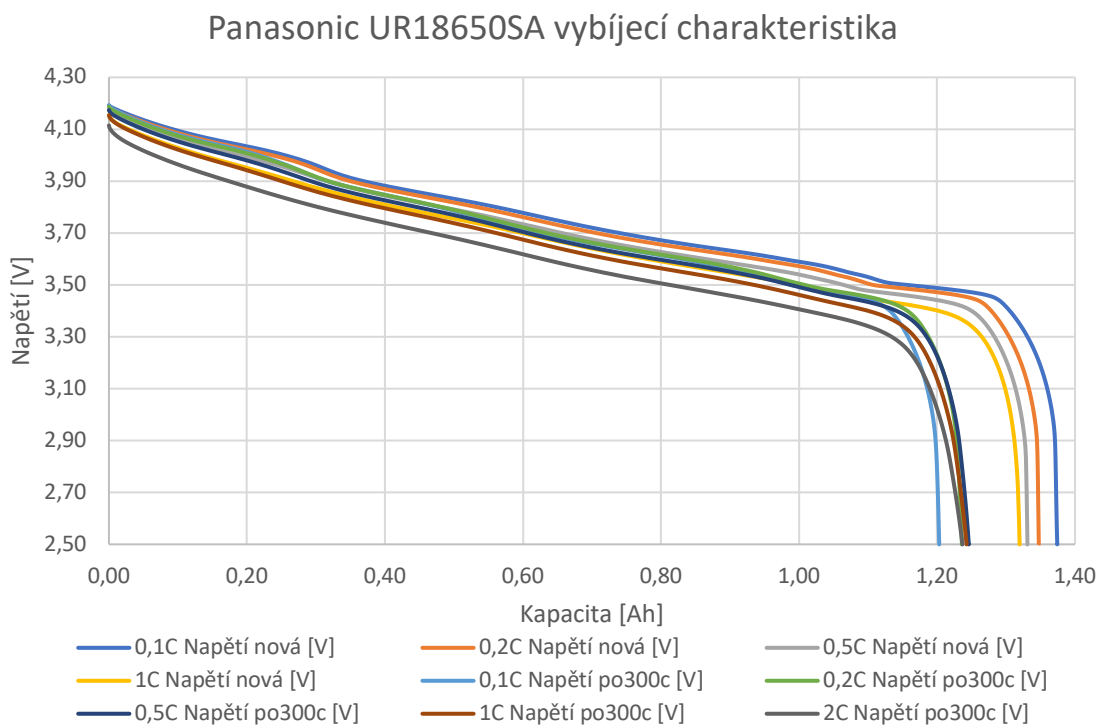
Baterie LADDA 2450 používá chemický systém Ni-MH, energetická hustota u této baterie je vyšší, a pohybuje se okolo 100 Wh/kg, než z LADDA 1900, ale stále poloviční ve srovnání s li-ion bateriemi výše. Svou větší kapacitou se hodí pro použití s náročnějšími zařízeními jako jsou fotografické blesky, hračky, svítilny a podobně. Tím, že však mají nízké samovybíjení, tak mohou bez problému nahradit klasické alkalické baterie. Samozřejmě cena je trochu vyšší, a tak se hodí tam, kde je potřeba kapacita navíc oproti baterii LADDA 1900. Další podstatnou nevýhodou je kratší životnost, která je udávána na 500 cyklů [48].

9. PRAKTICKÁ ČÁST – MĚŘENÍ VYBRANÝCH PARAMETRŮ LITHIUM IONTOVÝCH BATERIÍ

Tato část práce se zabývá měřením vybraných parametrů baterií u více baterií stejného typu a baterií různého typu. Nejprve byla změřena kapacita všech dostupných baterií a výsledky zhodnoceny. Potom došlo k cyklování vybraných typů lithium iontových baterií za stejných podmínek. Po dokončení cyklování třemi sty cykly byly baterie změřeny kapacity baterií stejně jako před cyklováním. Na začátku měření se také naměřily pro vybrané vzorky EIS charakteristiky, aby se ukázal vliv ztráty kapacity cyklováním. Tento experiment byl navržen tak, aby data získaná měřením a analýzou mohla posloužit jako ukazatel míry stejnorodosti lithium iontových baterií stejného typu a životnosti v cyklování různých typů. Výsledky jsou diskutovány u každého typu baterie.

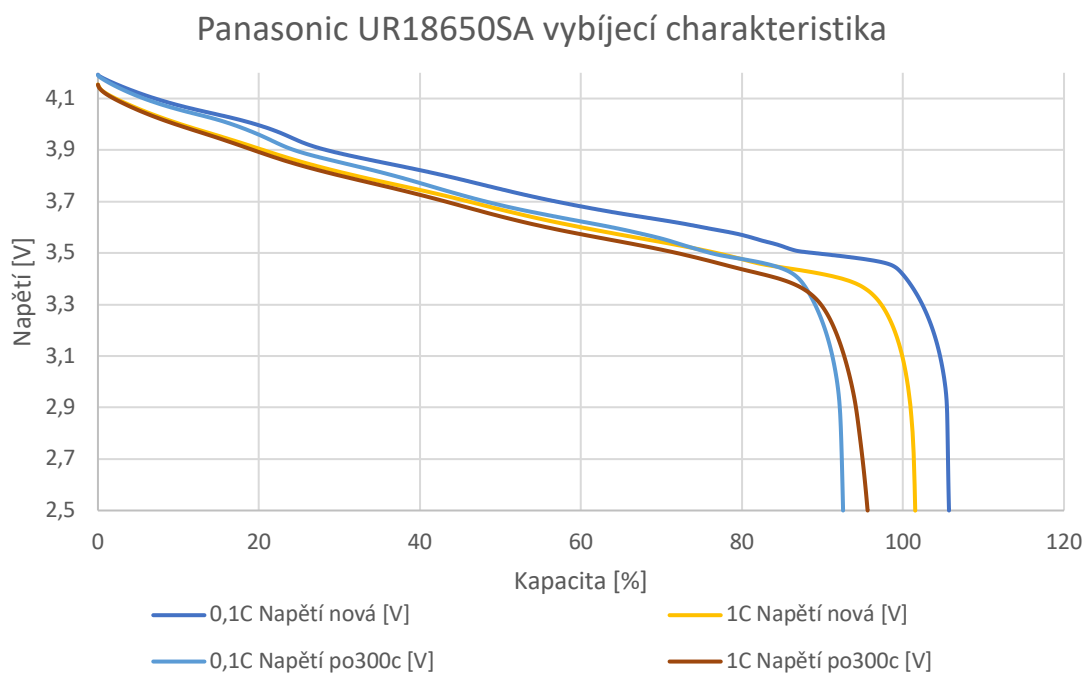
9.1 Baterie typu Panasonic UR18650SA

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu. První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly. Z grafu je vidět, že baterie vykazuje po cyklování sníženou kapacitu.



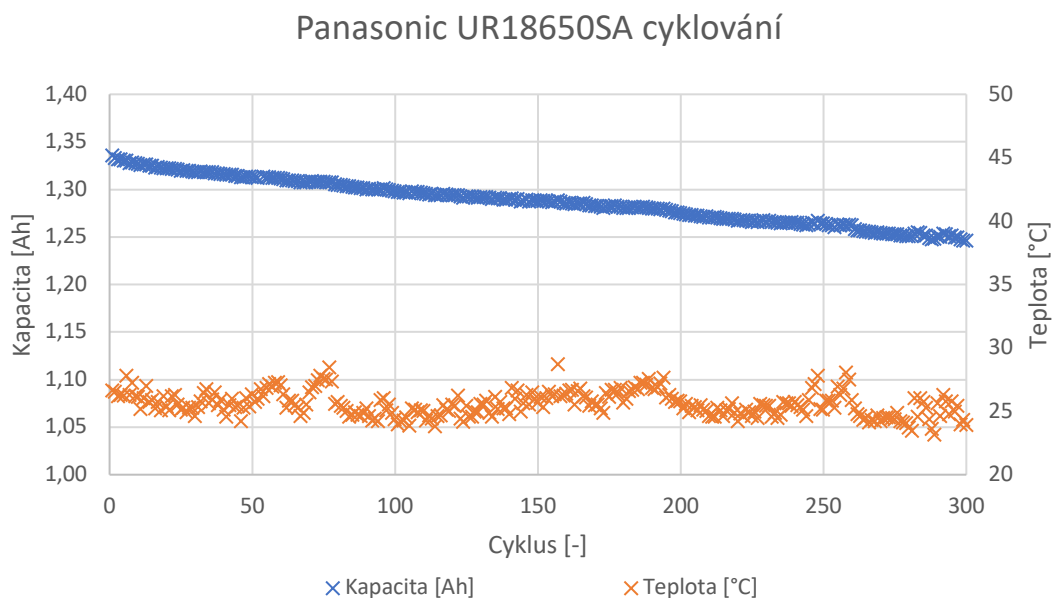
Graf 1 Vybíjecí charakteristika baterie UR18650SA

Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztahovaná k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C a 1C pro stav po cyklování. Vnitřní odpor nebyl cyklováním výrazně ovlivněn.



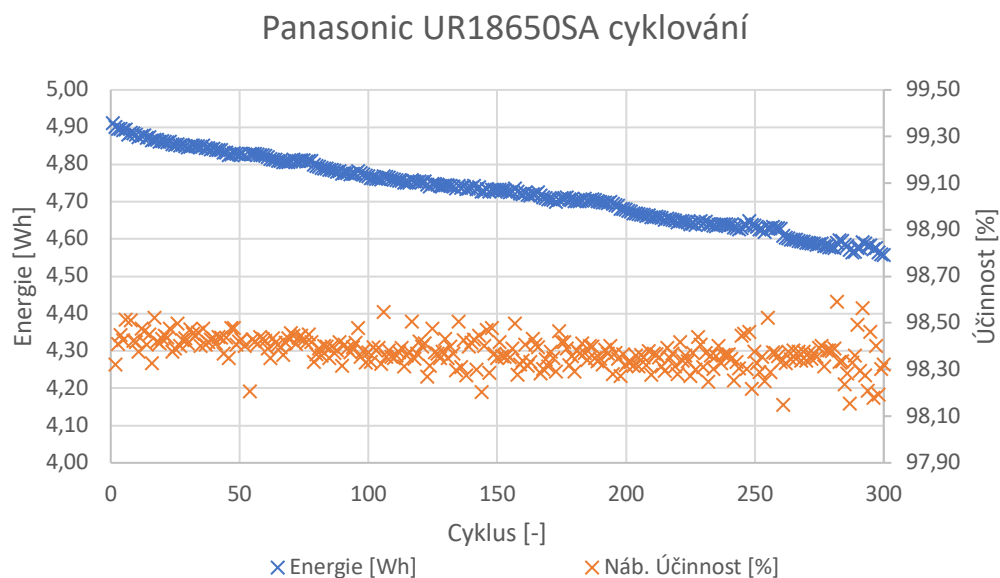
Graf 2 Závislost napětí na kapacitě baterie UR18650SA - před a po cyklování

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota. Teplota se v průběhu měření mění, protože byla ovlivněna okolními vlivy v prostředí, kde byl experiment prováděn.



Graf 3 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie UR18650SA

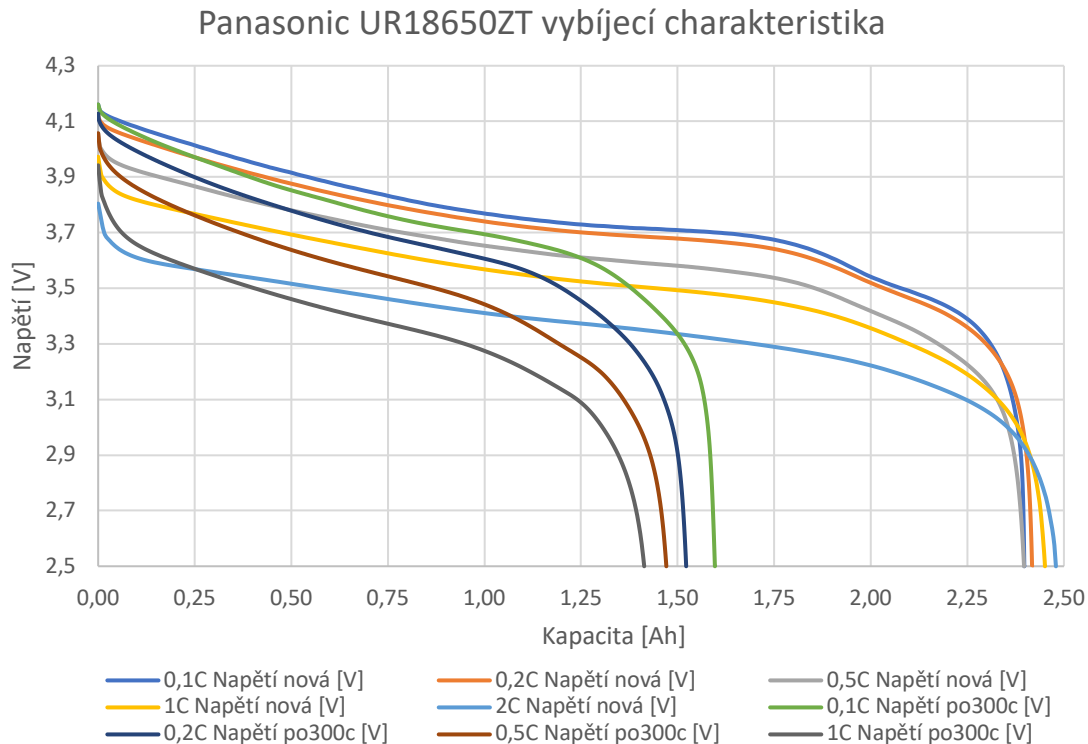
Na grafu níže je vidět závislost energetické kapacity na cyklus a nábojová účinnost. Energie baterie může klesat rychleji než kapacita z důvodu změny vnitřního odporu, díky čemu se snižuje energetická účinnost baterie. Nábojová účinnost se v průběhu cyklování výrazně neměnila.



Graf 4 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie UR18650SA

9.2 Baterie typu Panasonic UR18650ZT

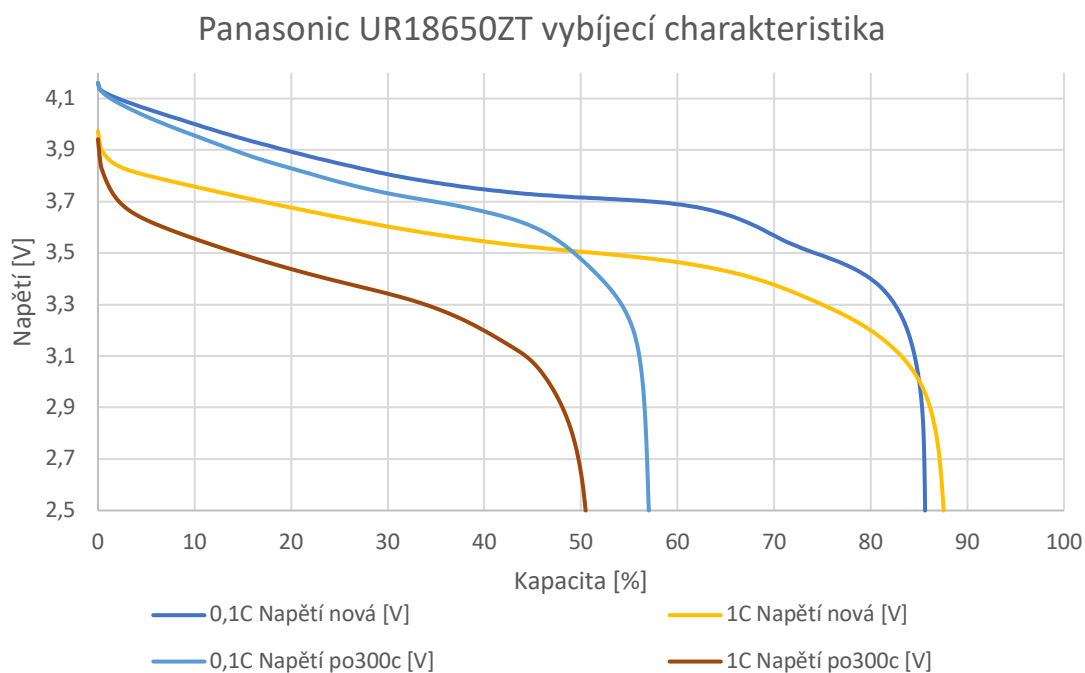
Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu, První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly.



Graf 5 Vybíjecí charakteristika baterie UR18650ZT

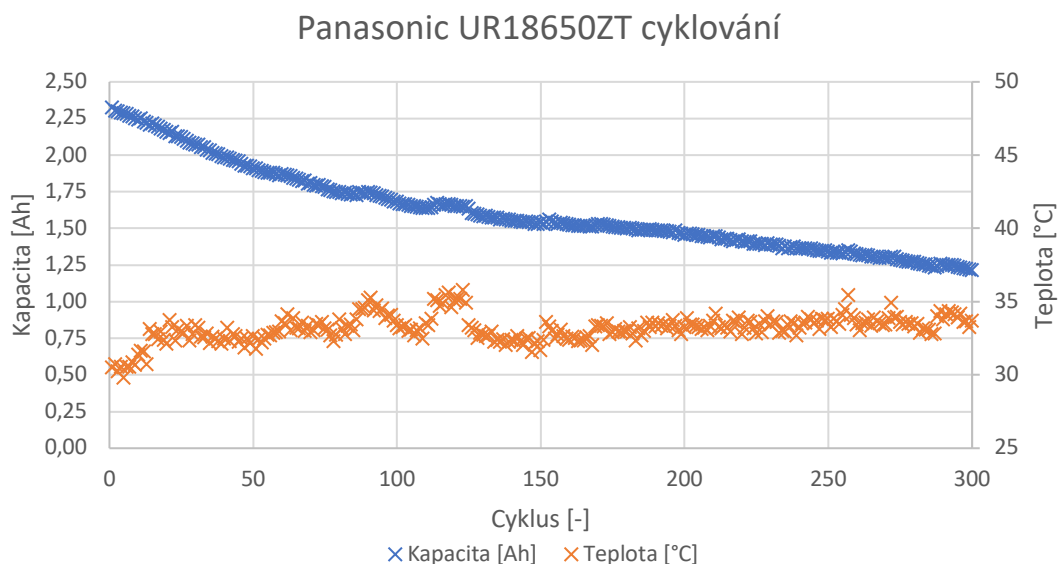
Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztažená k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C a 1C pro stav po cyklování. Baterie vykazuje vysokou nepříznivou změnu kapacity a vnitřního odporu.

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.



Graf 6 Závislost napětí na kapacitě baterie UR18650ZT - před a po cyklování

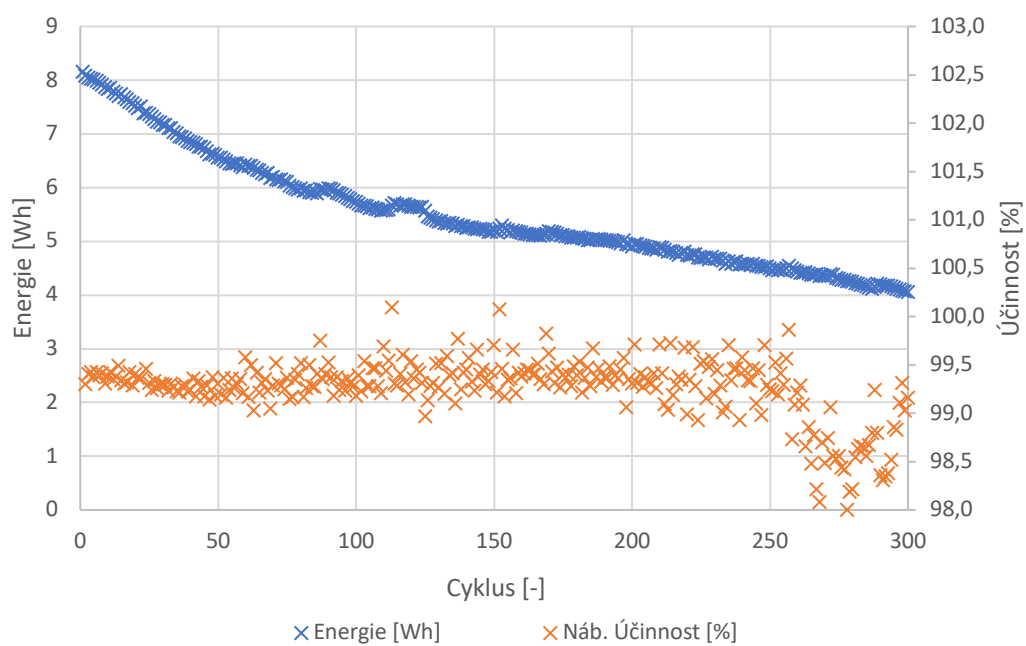
Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota. Teplota se v průběhu měření mění, protože byla ovlivněna okolními vlivy v prostředí, kde byl experiment prováděn.



Graf 7 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie UR18650ZT

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.

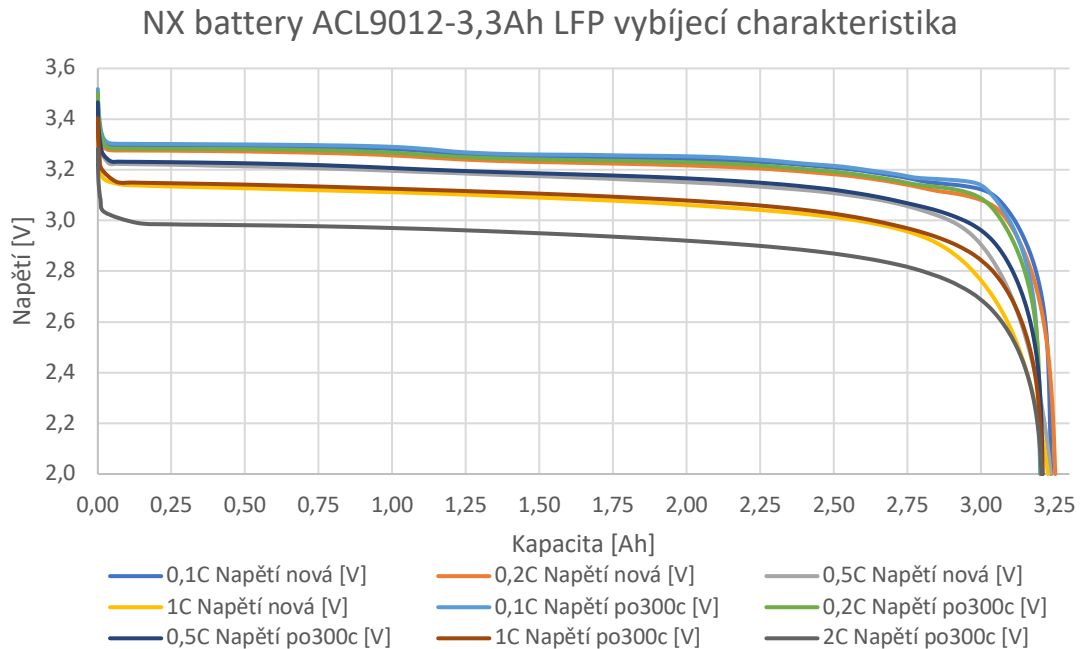
Panasonic UR18650ZT cyklování



Graf 8 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie UR18650ZT

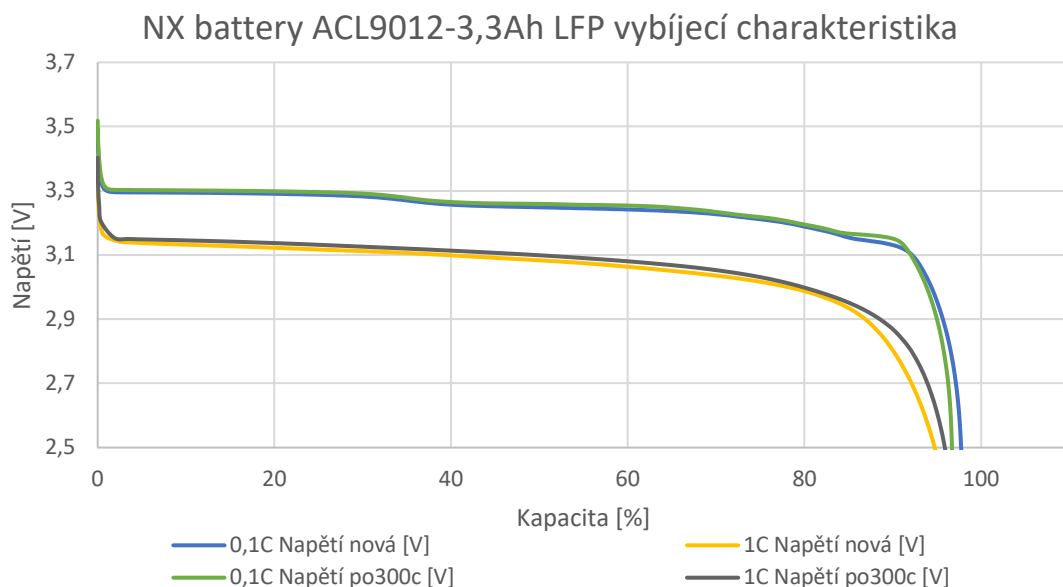
9.3 Baterie typu NX battery ACL 9012-3LFP 26650

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu, První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly.



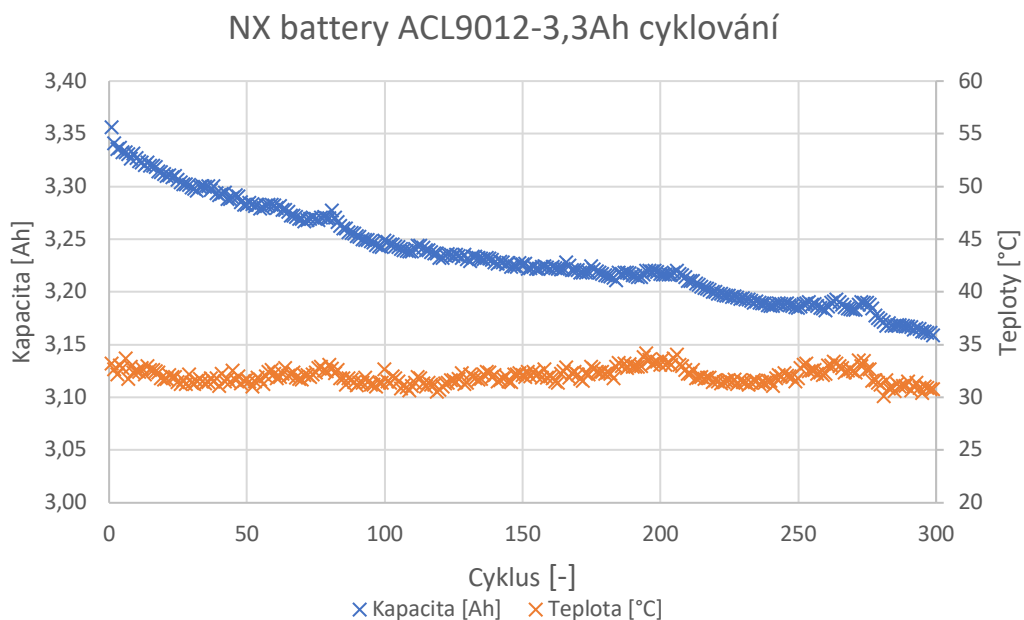
Graf 9 Vybíjecí charakteristika baterie ACL9012-3.3Ah

Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztažená k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C a 1C pro stav po cyklování. Baterie vykazuje minimální pokles kapacity a změnu vnitřního odporu po cyklování, LFP je stabilní katodový materiál.



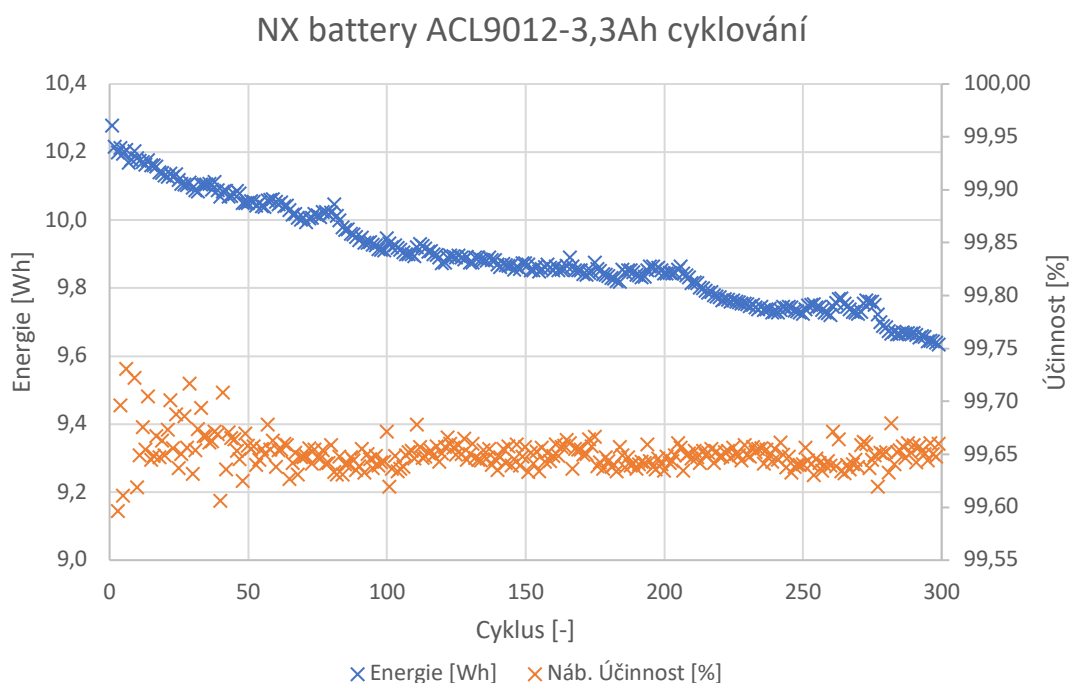
Graf 10 Závislost napětí na kapacitě baterie ACL9012 - před a po cyklování

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota. Teplota se v průběhu měření mění, protože byla ovlivněna okolními vlivy v prostředí, kde byl experiment prováděn.



Graf 11 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie ACL9012-3.3Ah

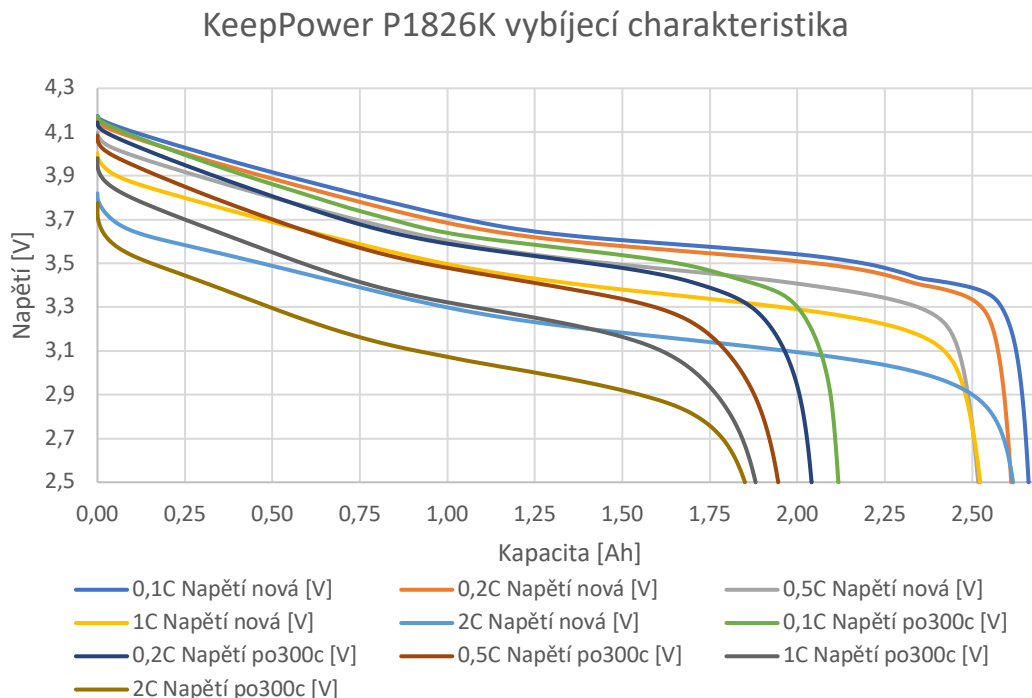
Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.



Graf 12 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie ACL9012-3.3Ah

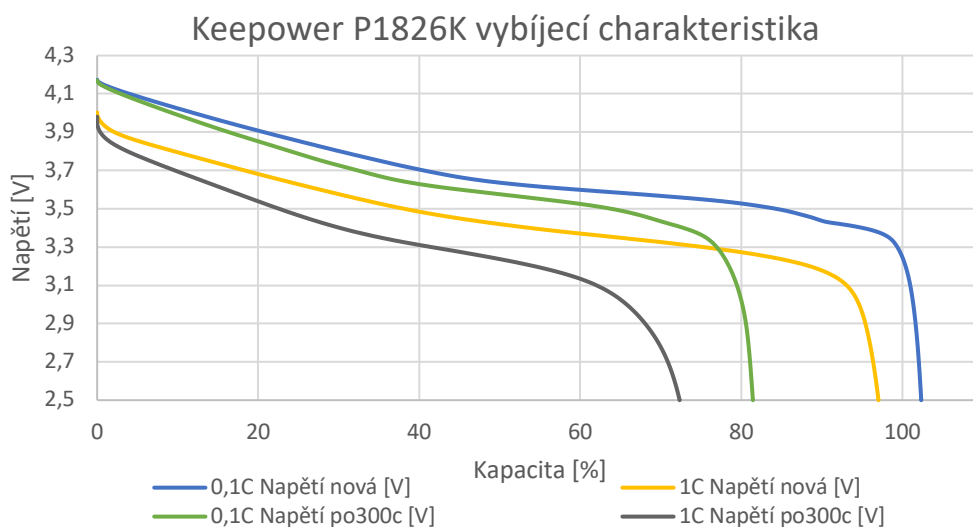
9.4 Baterie typu KeepPower P1826K

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu, První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly.



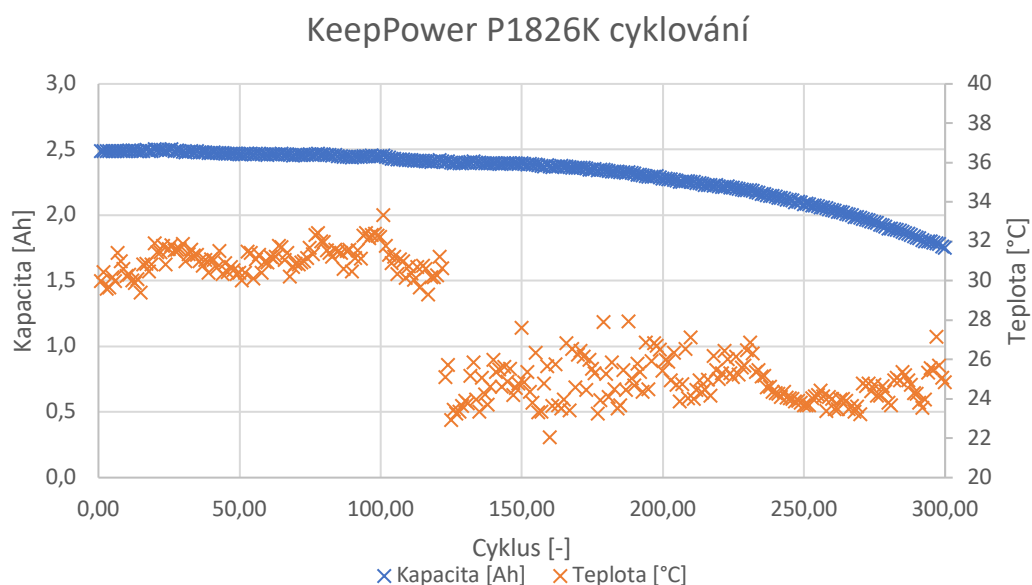
Graf 13 Vybíjecí charakteristika baterie P1826K

Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztažená k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C a 1C pro stav po cyklování. Baterie se dostává do oblasti III na Obrázek 4.



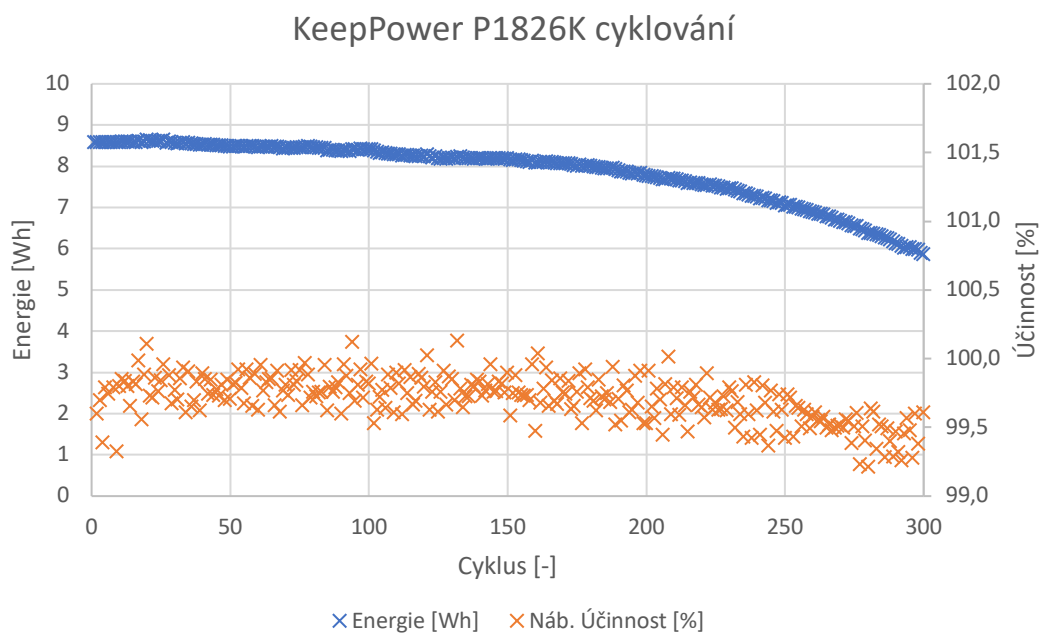
Graf 14 Závislost napětí na kapacitě baterie P1826K - před a po cyklování

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota. Teplota se v průběhu měření mění, protože byla ovlivněna okolními vlivy v prostředí, kde byl experiment prováděn. U tohoto měření došlo k uvolnění termočlánku z baterie, takže hodnota teploty neodpovídá teploty baterie. Na tomto grafu je také vidět, že kapacita rychle klesá v důsledku degračních vlivů jako je pokovování anody kovovým lithiem z důvodu vysokých nabíjecí proudů.



Graf 15 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie P1826K

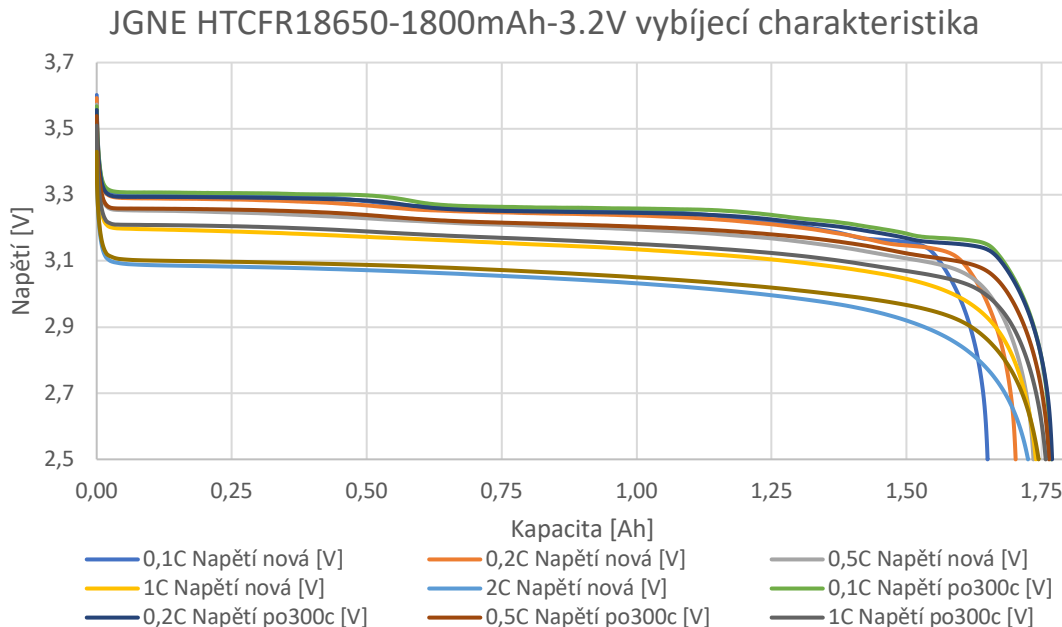
Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota. Nábojová účinnost ke konci cyklování mírně klesá, to má souvislost s pokračujícími degračními mechanismy uvnitř baterie.



Graf 16 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie P1826K

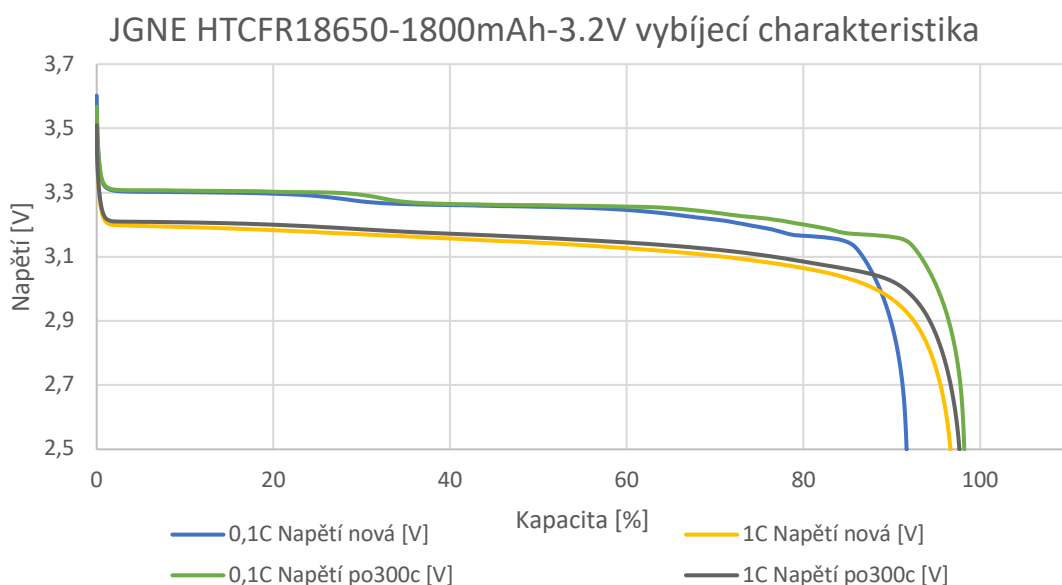
9.5 Baterie typu JGNE HTCFR-1800mAh-3.2V

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu, První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly.



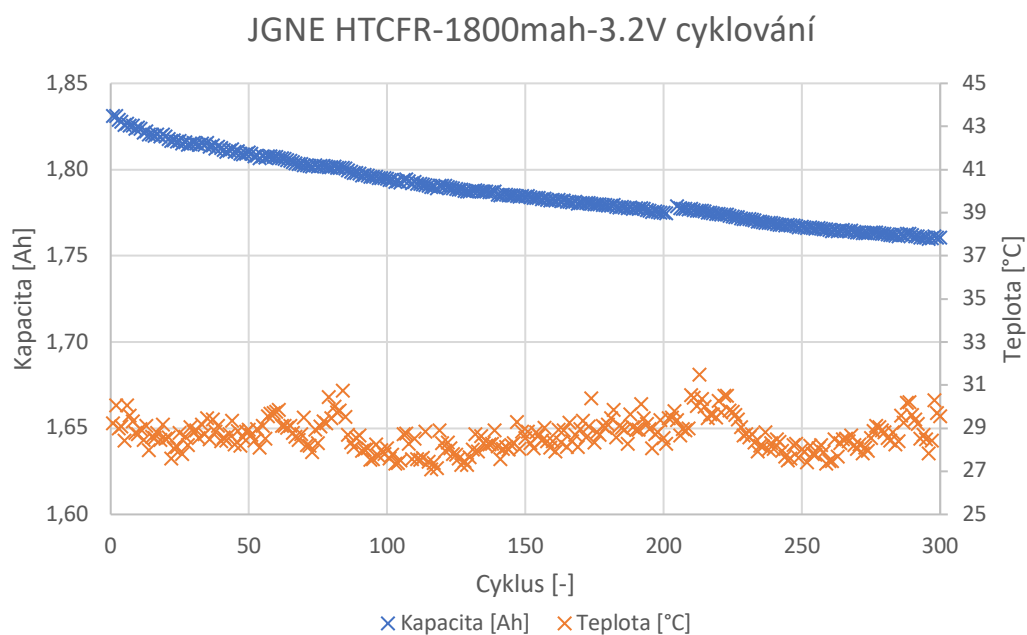
Graf 17 Vybíjecí charakteristika baterie HTCFR-1800mAh-3.2V

Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztažená k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C a 1C pro stav po cyklování. Baterie vykazuje malou ztrátu kapacity a změnu vnitřního odporu.



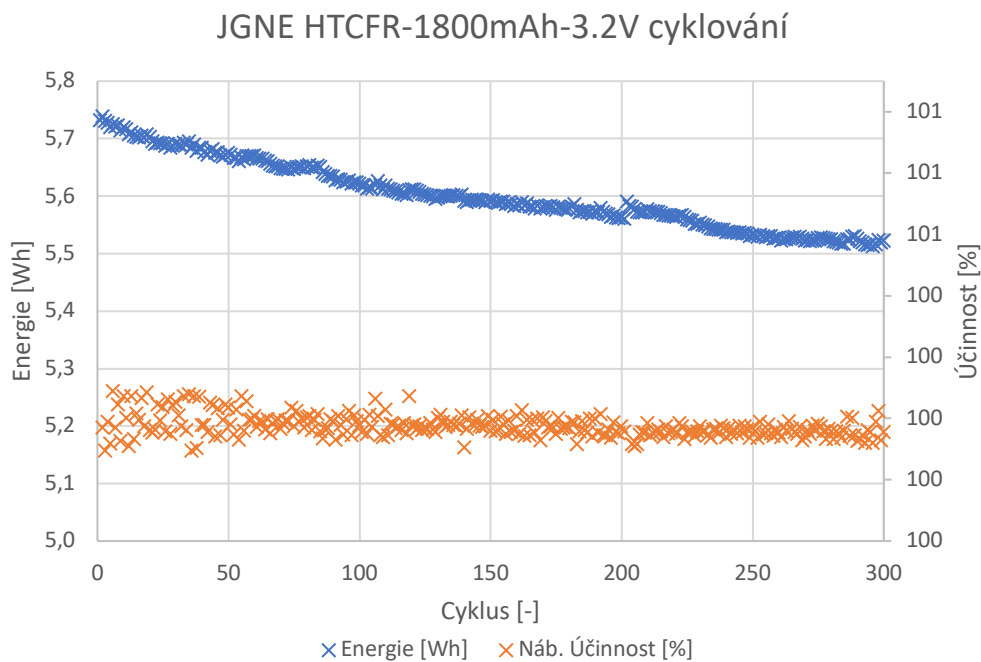
Graf 18 Závislost napětí na kapacitě baterie HTCFR18650 - před a po cyklování

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.



Graf 19 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie HTCFR-1800mAh-3.2V

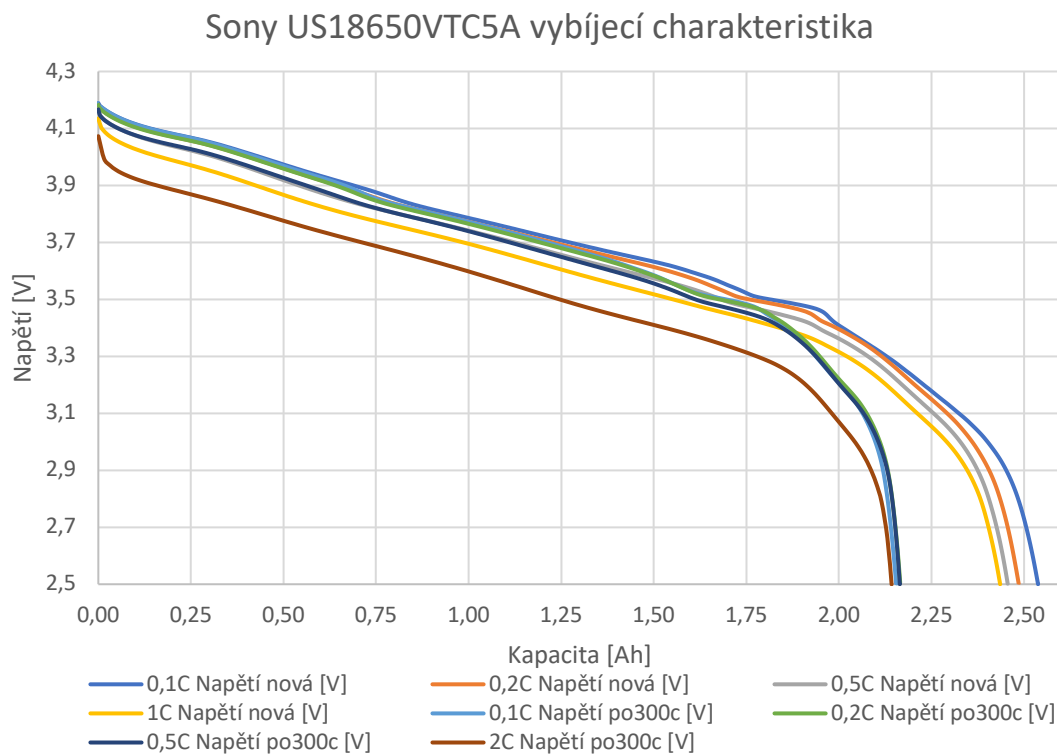
Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.



Graf 20 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie HTCFR-1800mAh-3.2V

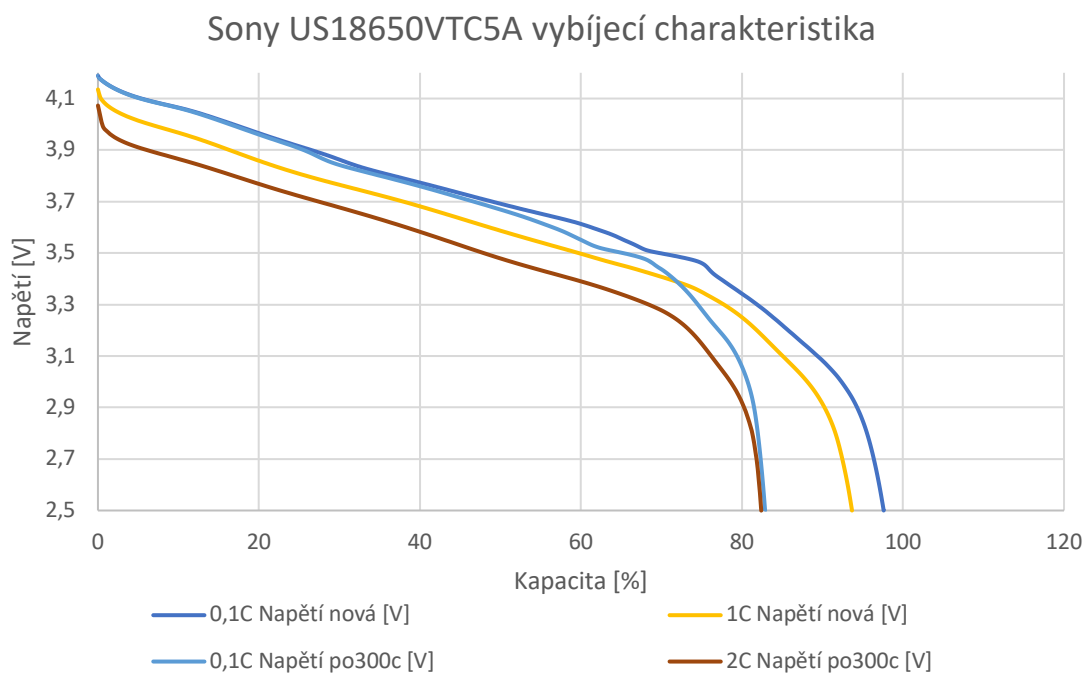
9.6 Baterie typu Sony US18650VTC5A

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu. První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly. Tato baterie vykazuje pokles kapacity, který je citelný a činí 11,5 %.



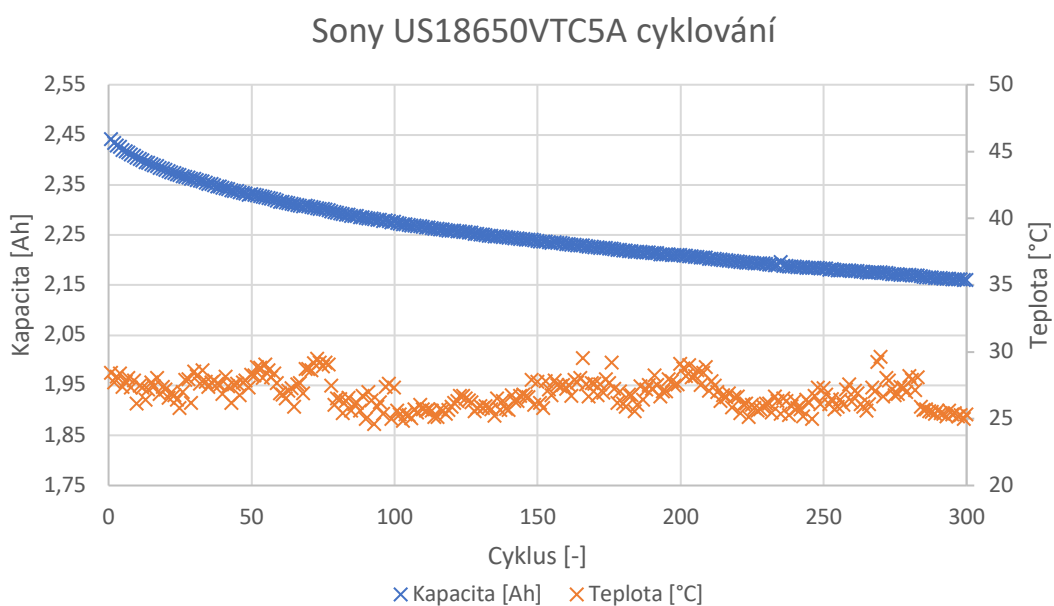
Graf 21 Vybíjecí charakteristika baterie US18650VTC5A

Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztažená k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C a 2C pro stav po cyklování. Kromě změny kapacity je zajímavý fakt, že baterie vykazuje po cyklování menší vnitřní odpor, tento fakt je potvrzen i daty z měření EIS. Možná se mohlo jednat o nějaký vnější faktor jako je teplota a s ní spojená změna odporu, ale pokud je měření validní tak změna vnitřního odporu je k lepšímu.



Graf 22 Závislost napětí na kapacitě baterie US18650VTC5A - před a po cyklování

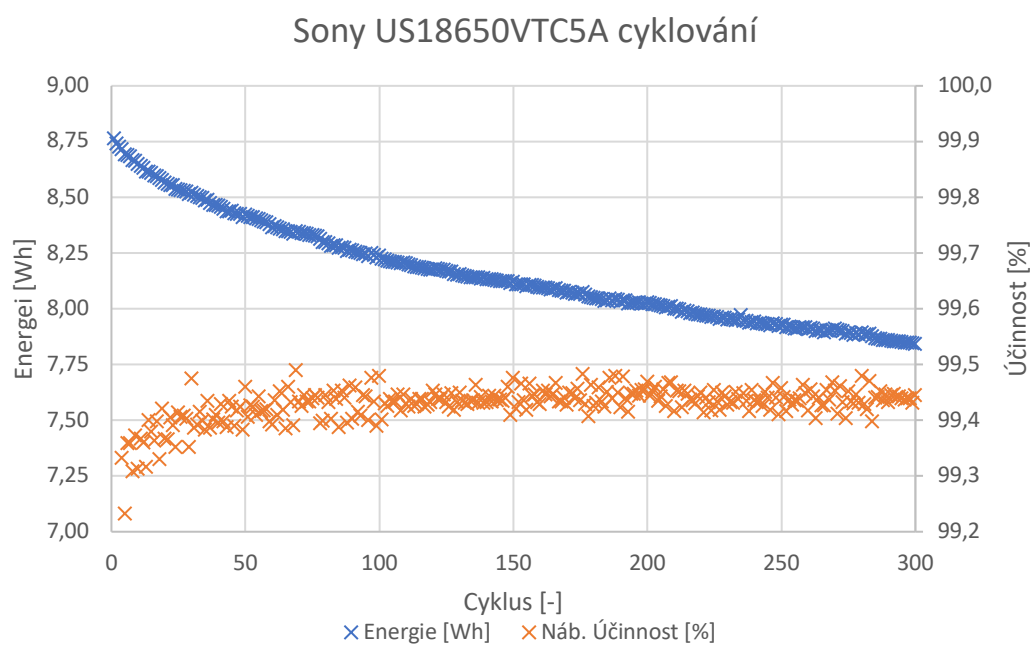
Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.



Graf 23 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie US18650VTC5A

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.

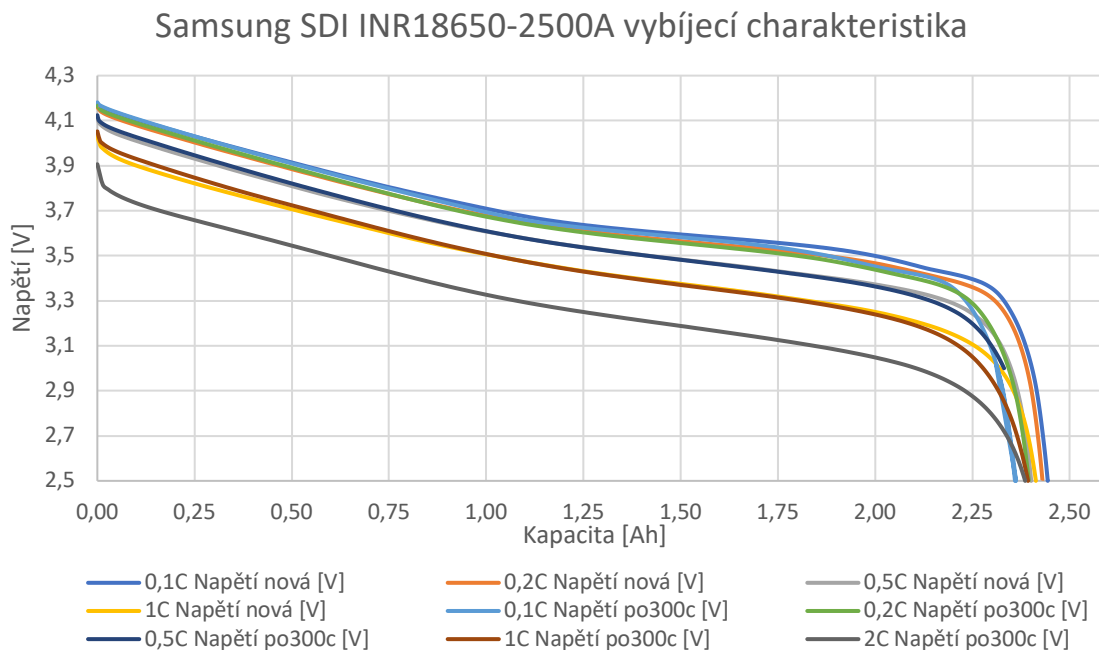
Na grafu níže je vidět závislost energie baterie a nábojové účinnosti, prvně se tvoří a finalizuje SEI vrstva, proto nábojová účinnost ze začátku roste a kapacita rychle klesá. Baterie se dostává do druhého stadia na křivce stárnutí podle Obrázek 4.



Graf 24 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie US18650VTC5A

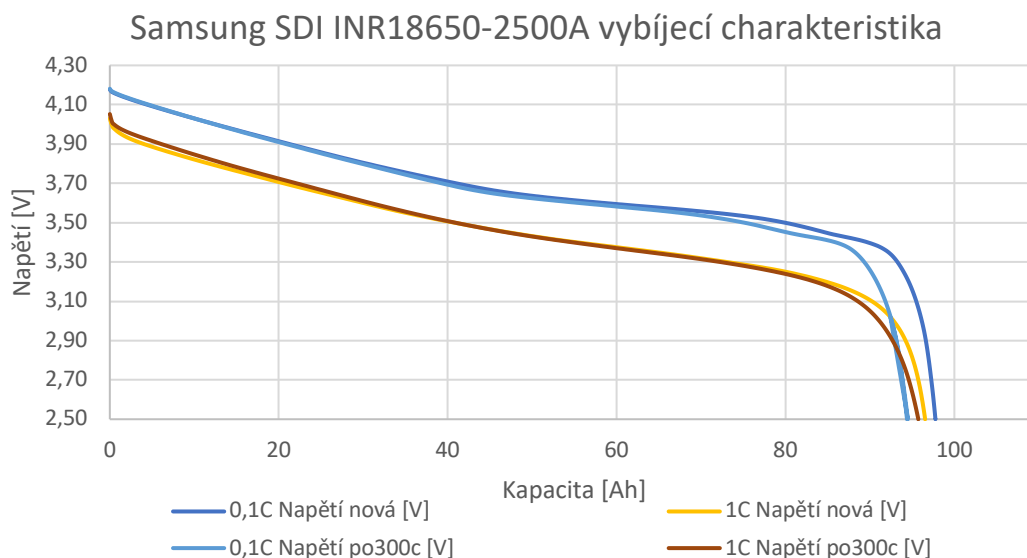
9.7 Baterie typu Samsung SDI INR18650-2500A

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu, První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly.



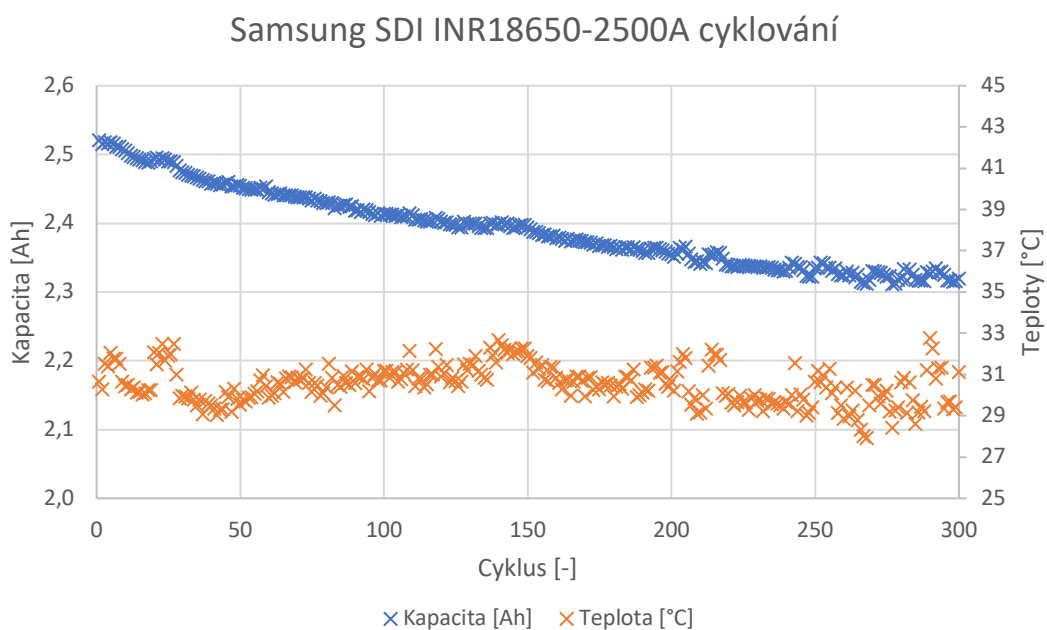
Graf 25 Vybíjecí charakteristika baterie INR18650-2500A

Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztažená k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C a 1C pro stav po cyklování. Zde je vidět, že pokles kapacity je malý a nárůst vnitřního odporu je minimální a tvar napěťového pláta se nijak nezměnil.



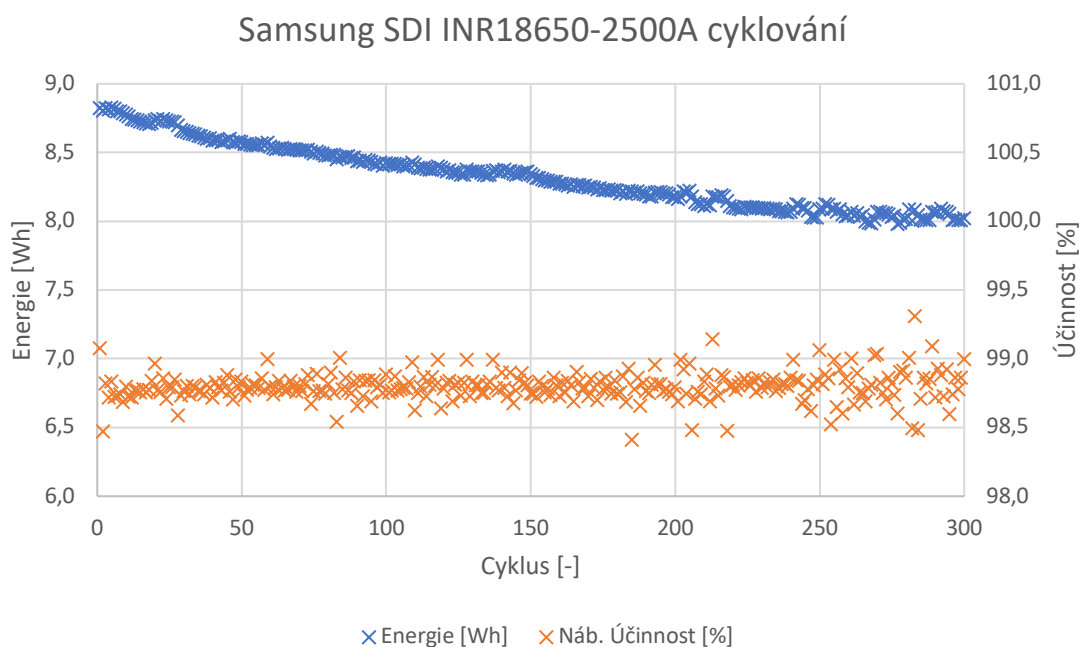
Graf 26 Závislost napětí na kapacitě baterie INR18650 - před a po cyklování

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.



Graf 27 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie INR18650-2500A

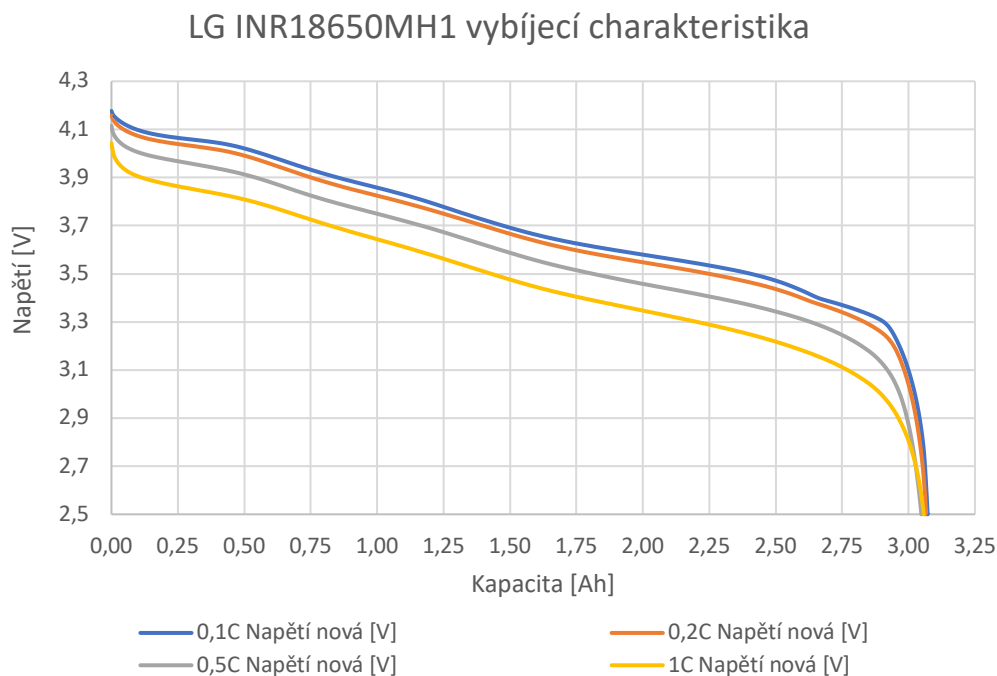
Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota.



Graf 28 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie INR18650-2500A

9.8 Baterie typu LG INR18650MH1

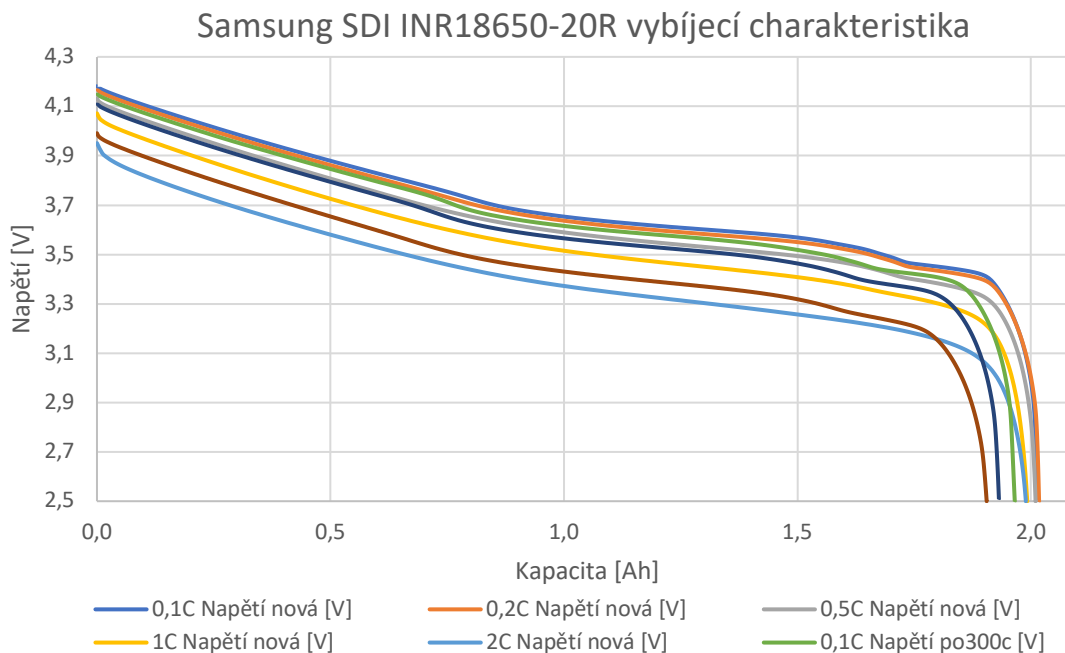
Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu, Sada křivek je pro novou baterii. Z grafu je vidět, že vnitřní odpor má vliv na vybíjecí napětí, tato baterie je určena pro aplikace se středními výkonovými nároky.



Graf 29 Vybíjecí charakteristika baterie INR18650MH1

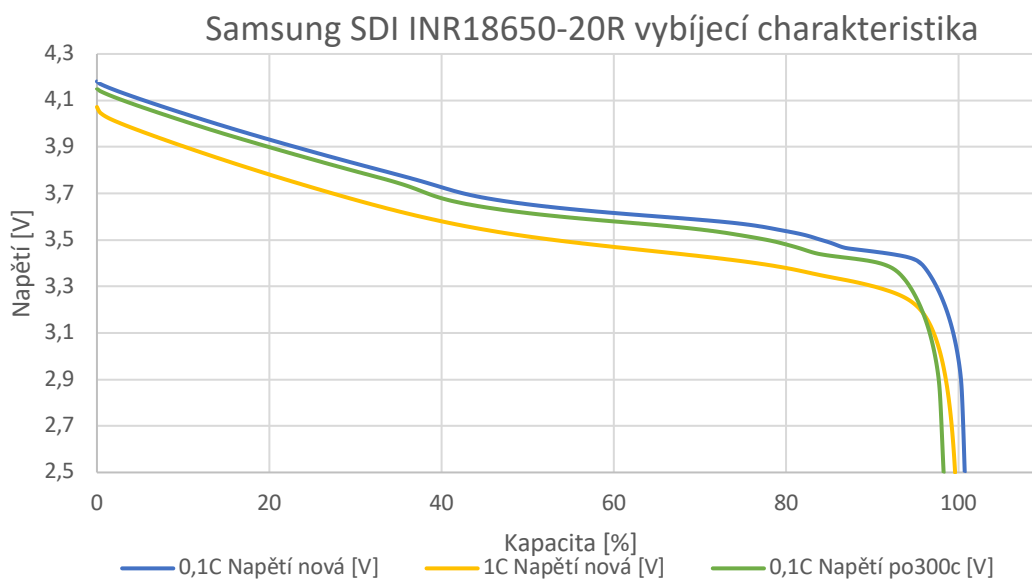
9.9 Baterie typu Samsung SDI INR18650-20R

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu. První sada křivek je pro novou baterii a druhá pro stav kdy byla cyklována třemi sty cykly. Tato baterie má stabilní chemické složení a tím, že je orientovaná na dodání co největšího proudu, tak nevykázala zásadní pokles kapacity po cyklování.



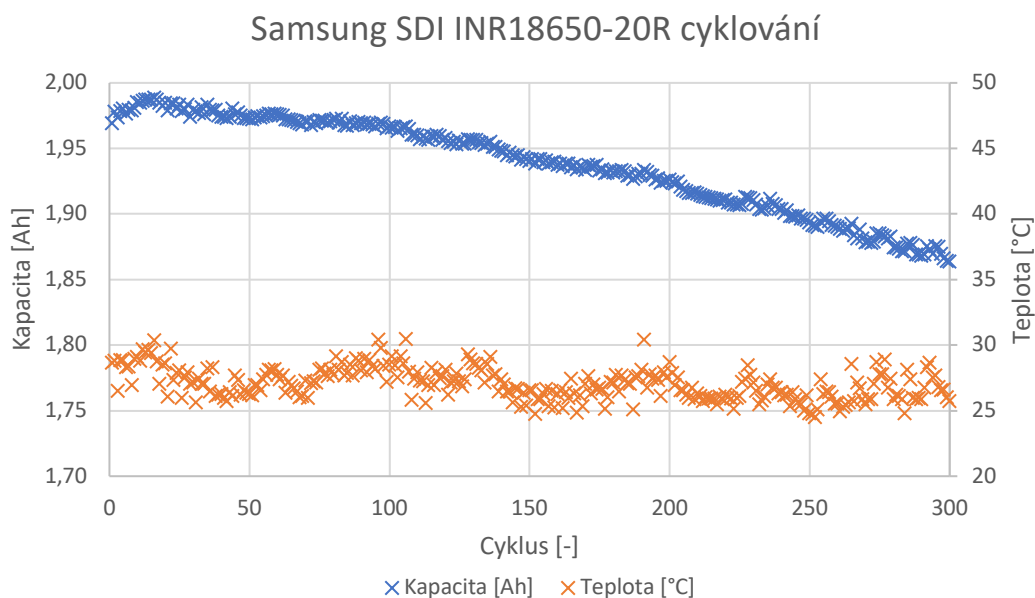
Graf 30 Vybíjecí charakteristika baterie INR18650

Na grafu níže je vidět vybíjecí charakteristika vztažená k procentuální hodnotě vybité kapacity. Křivky jsou pro vybíjení proudem 0,1 C a 1 C ve stavu nové baterie a 0,1 C pro stav po cyklování. Zde je vidět, že pokles kapacity a nárůst vnitřního odporu je minimální a tvar napěťového pláta se nijak nezměnil.



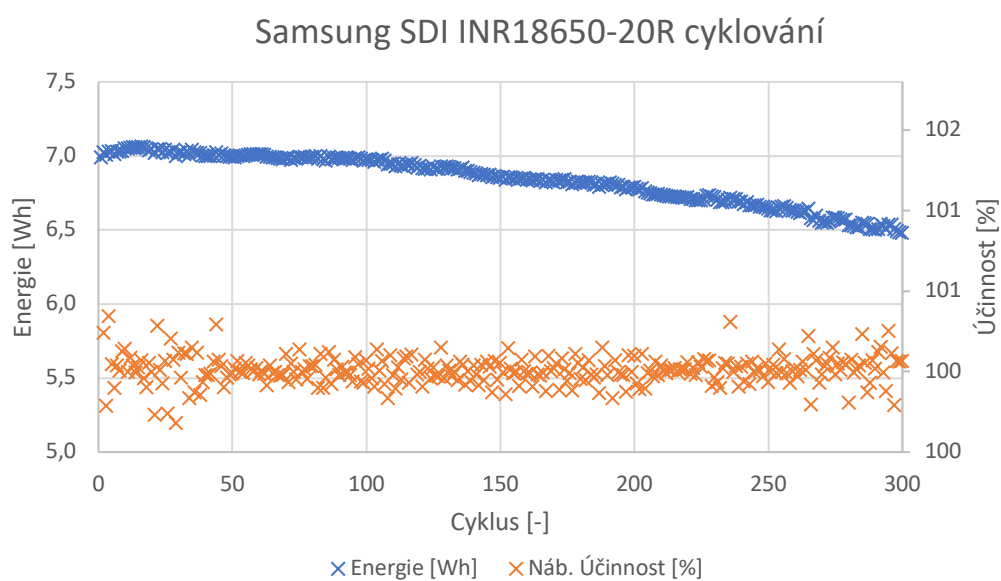
Graf 31 Závislost napětí na kapacitě baterie INR18650-20R - před a po cyklování

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota. Teplota se v průběhu měření mění, protože byla ovlivněna okolními vlivy v prostředí, kde byl experiment prováděn. Nábojová efektivita se pohybuje stabilně okolo hodnoty 100,2 %. Může se jednat o chybu měření, ale pravděpodobně je to efekt měnící se teploty baterie.



Graf 32 Závislost kapacity a teploty na provedeném cyklu baterie INR18650-20R

Na grafu níže je vidět závislost kapacity na cyklus a průměrná teplota. Nábojová účinnost se pohybovala stabilně na vysokých hodnotách. S měnícím se vnitřním odporem baterie během cyklování se mění i množství dostupné energie v baterii.

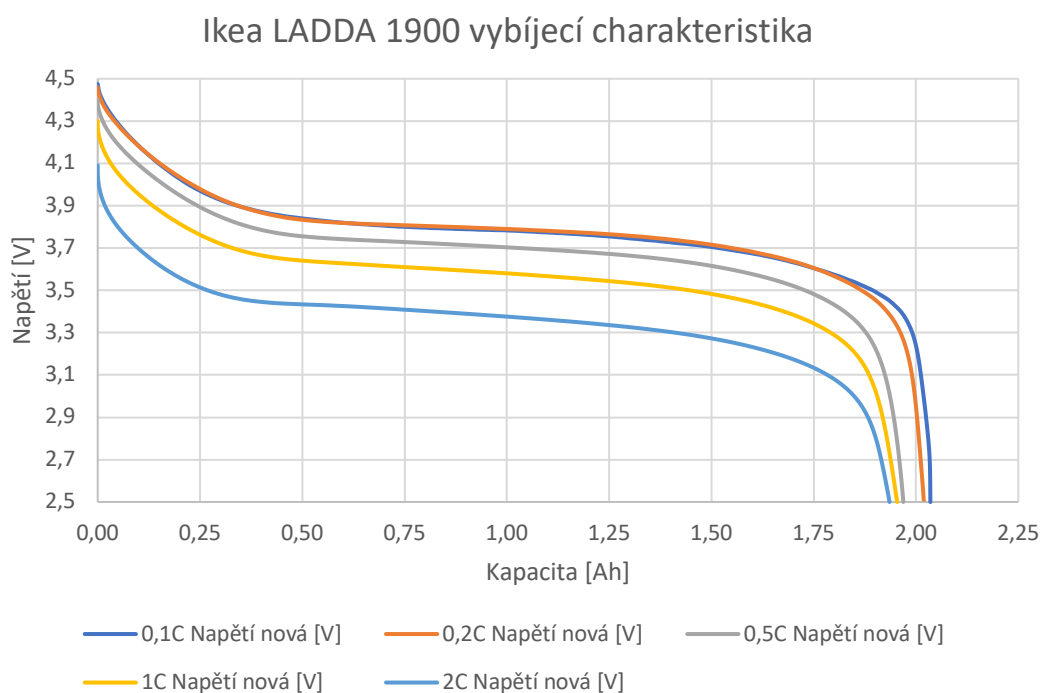


Graf 33 Závislost energie baterie a nábojové efektivity na provedeném cyklu baterie INR18650-20R

Cyklování ukázalo, že tato baterie prošla minimální změnou kapacity a vnitřního odporu.

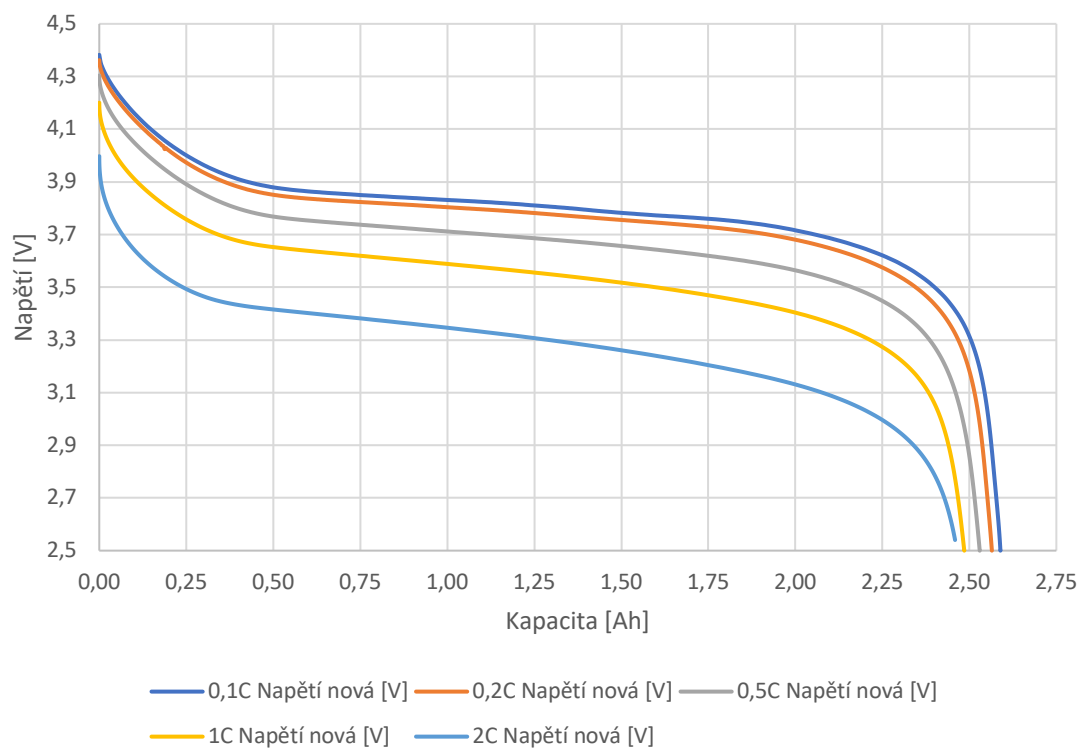
9.10 Baterie typu LADDA 1900 a LADDA 2450

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu. Charakteristiky vypadají obdobně pro LADDA1900 i LADDA 2450. LADDA 1900 má pravděpodobně trochu menší vnitřní odpor, protože při proudu vybíjení 2C vykazuje vyšší napětí než LADDA 2450. Což ale mohlo být způsobeno zahřátím baterie při vybíjení. V porovnání s lithiium iontovými bateriemi mají tyto baterie díky svému zapojení podobné vybíjecí napětí, ale jiný tvar křivky. Ten připomíná spíše baterie LFP, protože mají dlouhé stabilní napěťové plato. Ve srovnání s US18650VTC5A mají baterie Ni-MH výrazně nižší střední vybíjecí napětí. Právě tři baterie byly zapojeny sériově, aby se nominální napětí vyrovnalo lithiium iontovým bateriím. Baterie LADDA používají provedení 14500 známé taky jako AA.



Graf 34 Vybíjecí charakteristika baterie LADDA 1900

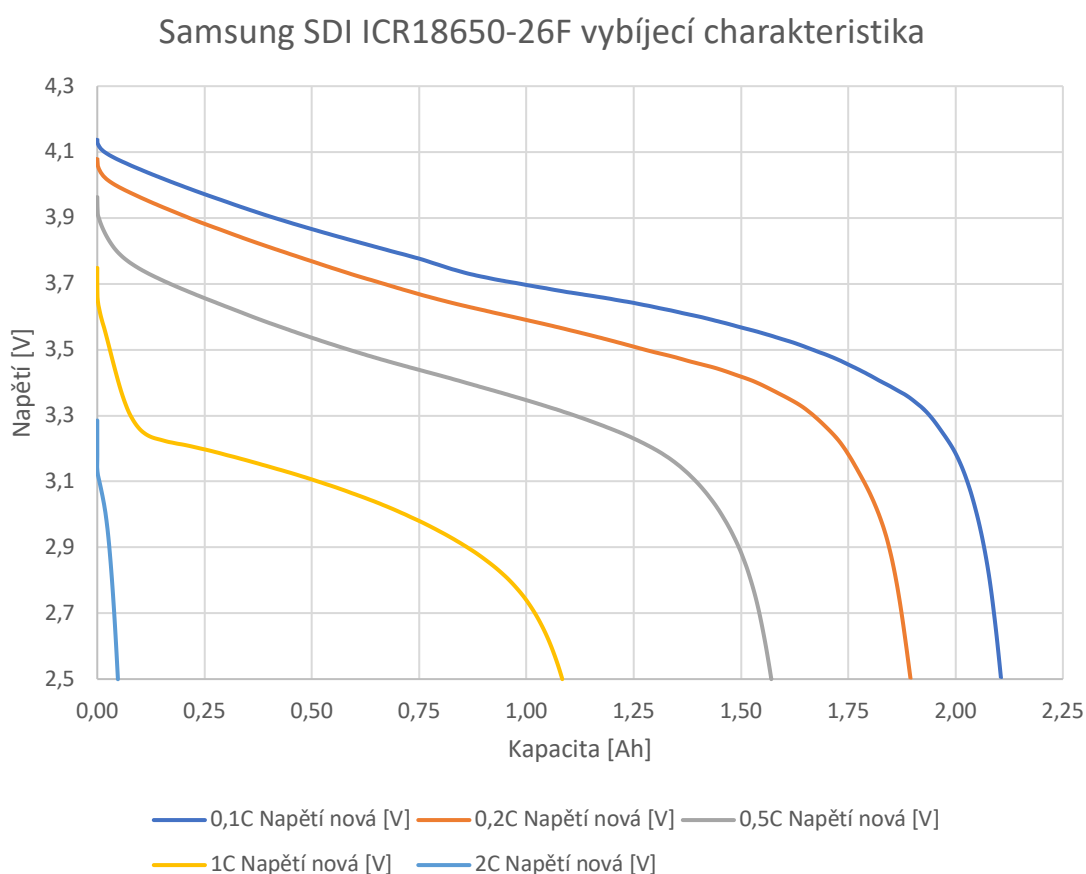
Ikea LADDA 2450 vybíjecí charakteristika



Graf 35 Vybíjecí charakteristika LADDA 2450

9.11 Baterie typu Samsung SDI ICR18650-26F

Na grafu níže je vidět závislost napětí na vybité kapacitě a na vybíjecím proudu. Sada křivek je změřená na baterie, která je v použitém stavu, proto je zde naprosto zásadní rozdíl ve vybité kapacitě i poklesu napětí během vybíjení. Otestovány byly tři kusy ze stejné baterie a všechny vykazují stejné závislosti. Materiál katody na bázi kobaltu (LCO) je nejméně stabilní, což je vidět i v těchto charakteristikách, baterie je zestárlá a pravděpodobně by už nemohla sloužit ve své původní aplikaci. Baterie vykazují velký vnitřní odpor.



Graf 36 Vybíjecí charakteristika ICR18650-26F

9.12 Tabulkové zhodnocení měřených kapacit baterií stejného typu

Tato část praktické části se zabývá zhodnocením výsledků měření kapacity baterií stejného typu. Počet baterií od jednotlivých typů se pohyboval od třech do deseti. Při měření byly sledovány teploty, ze kterých pak byly vyhodnoceny nejvyšší teploty během vybíjecích cyklů. U některých tabulek nejsou uvedeny, protože se nebyly správně změřeny. V určitých případech došlo k odlepení termočlánku. U některých baterií také není dostupný údaj o kapacitě pro určitý proud, to je způsobeno tím, že prvně navrhnutá procedura byla nastavena pouze na proud 1C. Později když se ukázalo, že testované baterie bezpečně zvládnou vyšší zátěž, tak se začaly měřit i proudem 2C. Červeně jsou v tabulkách vyznačeny hodnoty kapacity, které jsou vyšší než nominální kapacita udávaná výrobcem.

U výsledků měření kapacit baterií UR18650SA je vidět, že baterie vykazují svou nominální kapacitu pro většinu vybíjecích proudů. Naměřené hodnoty jsou vidět v tabulce níže.

Tabulka 24 Naměřené kapacity baterie UR18650SA

UR18650SA									Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]									
Vybíjení	0,1C		0,2C		0,5C		1C		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	1349	1352	1337	1342	1334	1335	1327	1327	
Baterie 2	1301	1304	1313	1318	1325	1326	1323	1324	26,1
Baterie 3	1272	1275	1300	1306	1323	1324	1322	1325	26,2
Baterie 4	1236	1239	1281	1226	1313	1314	1319	1321	25,6
Baterie 5	1198	1201	1261	1266	1306	1306	1314	1316	25
Baterie 6	1372	1374	1342	1347	1330	1330	1317	1319	26,8
Baterie 7	1248	1251	1284	1290	1311	1312	1314	1316	25,2
Baterie 8	1310	1313	1318	1323	1327	1329	1325	1328	26
Baterie 9	1288	1291	1304	1308	1317	1318	1314	1316	
Baterie 10	1271	1274	1305	1300	1322	1323	1324	1327	28,1

V tabulce níže jsou naměřené kapacity napříč skupinou baterií typu UR18652ZT. Nominální kapacity nedosáhla žádná testovaná baterie bez ohledu na vybíjecí proud.

Tabulka 25 Naměřené kapacity baterie UR18650ZT

UR18650ZT											Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]											
Vybíjení	0,1C		0,2C		0,5C		1C		2C		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	2517	2526	2466	2476	2436	2417	2454	2454	2460	2474	52,8
Baterie 2	2485	2496	2454	2462	2434	2414	2458	2460	2468	2484	
Baterie 3	2444	2452	2427	2439	2418	2398	2445	2445	2455	2469	55,3
Baterie 4	2433	2442	2441	2451	2445	2418	2471	2471	2477	2494	52,2
Baterie 5	2388	2397	2409	2417	2416	2396	2448	2450	2462	2479	51,7
Baterie 6	2551	2560	2481	2498	2442	2420	2454	2457	2463	2482	51
Baterie 7	2434	2432	2413	2425	2409	2384	2438	2438	2458	2478	56,9
Baterie 8	2516	2524	2493	2502	2474	2447	2492	2492	2502	2516	56,2
Baterie 9	2461	2471	2431	2446	2411	2391	2436	2432	2448	2464	52,6
Baterie 10	2469	2479	2464	2475	2459	2436	2484	2484	2493	2506	53,8

V tabulce níže jsou naměřené kapacity napříč skupinou baterií typu ACL9012-3.3Ah. Nominální kapacity dosáhla pouze jedna testovaná baterie do vybíjecího proudu velikosti 0,5C. Kapacita této baterie však převyšuje nominální kapacitu o 4,9 % při vybíjení proudem 0,1C.

Tabulka 26 Naměřené kapacity baterie ACL9012-3.3Ah

ACL9012-3.3Ah									Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]									
Vybíjení	0,1C		0,2C		0,5C		1C		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	3462	3452	3396	3393	3310	3307	3264	3268	30,2
Baterie 2	3245	3237	3254	3251	3240	3236	3222	3226	31,6
Baterie 3	3165	3152	3140	3133	3120	3108	3095	3089	30,6
Baterie 4	3138	3172	3166	3164	3156	3152	3142	3140	30,4

Rozdíl kapacit u baterie P1826K nebyl velký, pouze první baterie vykazovala nižší než nominální kapacitu. Vzhledem k tomu, že se jedná o přebalované baterie doplněné o ochrannou elektroniku tak může jít o baterie z různých sérií a podobně.

Tabulka 27 Naměřené kapacity baterie P1826K

P1826K											Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]											
Vybíjení	0,1C		0,2C		0,5C		1C		2C		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	2588	2577	2547	2553	2515	2516	2530	2538			28,4 (1C)
Baterie 2	2715	2715	2647	2640	2567	2530	2522	2522	2622	2607	49,6
Baterie 3	2664	2660	2616	2611	2552	2516	2521	2522	2624	2616	43
Baterie 4	2633	2633	2605	2598	2550	2514	2510	2520	2619	2602	48,2
Baterie 5	2617	2612	2606	2594	2547	2509	2524	2545	2632	2626	

Baterie od výrobce JGNE vykázaly kapacitu větší než nominální u čtyřech testovaných kusů. Rozdíly kapacity mezi proudy jsou malé a vybíjecí charakteristiky velice ploché.

Tabulka 28 Naměřené kapacity baterie HTCFR-1800mAh-3.2V

HTCFR-1800mAh-3.2V											Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]											
Vybíjení	0,1C		0,2C		0,5C		1C		2C		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	1827	1832	1818	1820	1803	1801	1783	1781	1772	1769	34,4
Baterie 2	1796	1801	1808	1811	1807	1808	1794	1793	1787	1786	34,2
Baterie 3	1716	1721	1743	1745	1755	1756	1752	1753	1732	1734	37,8
Baterie 4	1662	1667	1702	1704	1723	1724	1723	1723	1703	1702	34,6
Baterie 5	1644	1650	1702	1705	1734	1734	1739	1739	1727	1725	37,2
Baterie 6	1828	1834	1807	1810	1792	1792	1779	1778	1762	1762	39,1
Baterie 7	1703	1710	1737	1740	1754	1754	1753	1753	1736	1735	36,9
Baterie 8	1795	1800	1806	1806	1803	1802	1791	1790	1782	1781	36,6
Baterie 9	1733	1738	1749	1752	1756	1756	1752	1751	1738	1737	34,8
Baterie 10	1736	1741	1763	1766	1777	1777	1777	1777	1767	1765	38,8

Baterie US18650VT5A, které vyrábí firma Sony jsou určeny pro aplikace s velkým odběrem. Testované baterie vykazují v rozsahu vybíjecích proudů 0,1C až 1C rozdíl kapacity okolo 0,1 Ah.

Tabulka 29 Naměřené kapacity baterie US18650VTC5A

US18650VTC5A									Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]									
Vybíjení	0,1C 260 mA		0,2C 520 mA		0,5C 1250 mA		1C 2600 mA		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	2537	2531	2485	2483	2456	2543	2435	2433	26,3
Baterie 2	2491	2486	2467	2465	2453	2450	2436	2434	27,5
Baterie 3	2540	2445	2440	2438	2435	2432	2421	2420	27,5
Baterie 4	2414	2410	2424	2421	2429	2427	2419	2418	28,1
Baterie 5	2377	2372	2405	2403	2421	2419	2416	2414	27,7

Baterie INR18650-2500A vykazují velice konzistentní výsledky a čtyři z pěti baterií mají vyšší než nominální kapacitu. Měření proudem 2C nebylo provedeno.

Tabulka 30 Naměřené kapacity baterie INR18650-2500A

INR18650-2500A									Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]									
Vybíjení	0,1C 250 mA		0,2C 500 mA		0,5C 1250 mA		1C 2500 mA		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	2599	2598	2538	2536	2492	2489	2483	2482	30,2
Baterie 2	2487	2478	2512	2509	2504	2503	2506	2509	32,2
Baterie 3	2551	2558	2548	2459	2521	2521	2517	2518	30,3
Baterie 4	2467	2445	2425	2430	2396	2401	2406	2413	32,6
Baterie 5	2511	2519	2534	2536	2522	2519	2524	2521	33,4

Baterie LG MH1 je orientována na to, aby měla co nejvyšší měrnou kapacitu. I přes to, že žádná baterie nedodala svou nominální kapacitu tak se jedná o konzistentní výsledky napříč testovanými bateriemi Testování proběhlo pouze do velikosti proudu 1C.

Tabulka 31 Naměřené kapacity baterie INR18650MH1

INR18650MH1									Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]									
Vybíjení	0,1C 320 mA		0,2C 640 mA		0,5C 1600 mA		1C 3200 mA		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	3117	3103	3072	3077	3041	3042	3048	3048	33,7
Baterie 2	3085	3071	3065	3066	3048	3048	3059	3057	35,5
Baterie 3	3043	3031	3039	3041	3027	3028	3045	3046	35,2
Baterie 4	3015	3006	3032	3065	3039	3039	3055	3056	34,9
Baterie 5	2983	2970	3018	3020	3032	3030	3048	3043	35,5

Baterie INR18650-20R je konstruovaná na to, aby byla schopna dodat vysoké vybíjecí proudy. To se v naměřených hodnotách projevuje malým poklesem kapacity v závislosti na vybíjecím proudu. Baterie mají svou nominální hodnotu kapacity. Jejich původ není známý, tyto baterie nebyly dodány fakultou, ale jinými zdroji.

Tabulka 32 Naměřené kapacity baterie INR18650-20R

INR18650-20R											Max teplota [°C]
Kapacita [mAh]											
Vybíjení	0,1C		0,2C		0,5C		1C		2C		
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Baterie 1	2017	2014	2018	2017	2008	2009	1993	1991	1991	1989	34,6
Baterie 2	2015	2013	2020	2019	2010	2011	1995	2000	1997	1994	36,2
Baterie 3	2015	2007	2014	2021	2016	2015	2010	2007	2007	2005	43,3
Baterie 4	2017	2014	2021	2019	2018	2019	2009	2010	2010	2008	41,5
Baterie 5	2012	2013	2018	2015	2013	2013	2004	2011	2006	2007	38,9

Výrobce těchto baterií udává relativně nízké nabíjecí a vybíjecí proudy, což u baterie ICR18650-26F je v souladu se zamýšleným použitím v aplikacích s nízkými proudovými odběry. Tyto baterie pochází z vysloužilé notebookové baterie, čemuž odpovídá také naměřená kapacita a vysoký vnitřní odpor baterií. Hodnoty jsou v tabulce níže.

Tabulka 33 Naměřené kapacity baterie ICR18650-26F

ICR18650-26F										Max. teplota [°C]
Kapacita [mAh]										
Vybíjení	0,1C 260 mA		0,2C 520 mA		0,5C 1300 mA		1C 2600 mA		2C 5400 mA	
Test	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Baterie 1	2118	2105	1929	1850	1613	1570	1146	1083	48	49
Baterie 2	1962	1936	1744	1699	1462	1425	1064	988	43	44
Baterie 3	1964	1937	1741	1716	1577	1505	1196	1153	48	51

Tabulka 34 Kapacita jednotlivých typů baterií

Kapacita jednotlivých typů baterií					
Typ baterie	Maximální kapacita [mAh]	Minimální kapacita [mAh]	Průměrná kapacita [mAh]	Směrodatná odchylka kapacity [mAh]	Průměrná maximální teplota [°C]
UR18650SA	1374	1198	1308	32,5	26,1 (1C)
UR18650ZT	2560	2384	2457	34,4	53,6 (2C)
ACL9012-3.3Ah	3462	3089	3218	98,4	30,7 (1C)
P1826K	2715	2509	2582	54,4	46,9 (2C)
HTCFR- 1800mAh	1834	1644	1759	40,0	35,5 (2C)
US18650VTC5A	2543	2372	2443	40,6	27,4 (1C)
INR18650- 2500A	2599	2396	2500	47,9	31,7 (1C)
MH1	3117	2970	3045	27,0	34,9 (1C)
INR18650-20R	2021	1989	2010	8,3	38,9 (2C)
ICR18650-26F	2118	43	1292	693,5	49,4 (1C)

9.13 Zhodnocení měření kapacity baterií stejného typu

Měření probíhalo v několika etapách, u všech baterií proběhlo měření proudem 0,1 C při nabíjení následované 0,1 C vybíjením, následně nabíjení proudem 0,2C, 0,2C vybíjení, pak nabíjení proudem 0,2 C, 0,5 C vybíjení, a finálně 0,2 C nabíjení a 1 C vybíjení. U některých baterií pak bylo provedeno i 0,2 C nabíjení a 2 C vybíjení. Výsledky jsou vidět v tabulkách a vybíjecích charakteristikách. Každé měření se opakovalo dvakrát. Celkově měření jedné baterie zabralo zhruba čtyři dny. Měřeno bylo až osm baterií paralelně.

Nominální kapacita měřených baterií byla v rozsahu od 1300 mAh (UR18650SA) do 3200 mAh (LG MH1). U baterií byla vyhodnocována kapacita pro každý vybíjecí proud a každou baterií zvlášť, také byla kontinuálně měřena i teplota baterie. Z naměřených dat je pak určeno maximum, minimum, průměr a směrodatná odchylka a maximální dosažená teplota za typ baterie. Hodnoty tohoto měření jsou souhrnně zapsány v Tabulka 34.

U typu Panasonic UR18650SA bylo změřeno celkem 10 baterií, jejichž změřená kapacita převyšovala kapacitu udávanou výrobcem (1300 mAh). Maximální dosažená kapacita byla 1374 mAh a minimální 1198mAh. Průměrná hodnota byla 1308 mAh napříč 80 měřeními. Směrodatná odchylka byla 32,5 mAh a maximální dosažená teplota pro proud 1 C byla 26,1 stupně Celsia.

U baterie Panasonic UR18650ZT se nepodařilo naměřit kapacitu větší, než je nominální, (2800 mAh), maximální naměřená kapacita činila pouze 2560 mAh, což představuje 91 %. Této hodnoty bylo dosaženo u baterie číslo 6 při proudu 0,1C. Průměrná kapacita pak byla 2457 mAh. Minimální kapacita pak byla 2384 mAh a standardní odchylka činila 34,4 mAh.

U baterií typu LFP bylo změřeno celkem 14 kusů. Čtyři měly nominální kapacitu udávanou 3300 mAh a fyzickou velikost 26650. U článků o velikosti 18650 byla udávána kapacita 1800 mAh, které se podařilo dosáhnout u čtyřech zástupců. Maximální změřená kapacita zde byla 1834 mAh, minimální pak 1644 mAh, průměrná 1759 mAh a standardní odchylka byla 40 mAh. U článků s kapacitou 3300 mAh se změřené kapacity pohybovaly v rozmezí 3462 mAh až 3089 mAh. baterie číslo 1 dosáhla větších než typických kapacit. Průměrná kapacita byla 3218 mAh, standardní odchylka byla 98 mAh. Mezi měřenými bateriemi se také vyskytlo pět zástupců baterií s ochrannou elektronikou v pouzdře 18650 od značky KeepPower s označením P1826K. Tyto baterie by měly mít nominální kapacitu 2600 mAh. Vyšších, než nominálních kapacit se podařilo naměřit u čtyřech z pěti kusů u proudů 0,1C, 0,2C a 2C. Pro proud 2C teplota baterie stoupla k padesáti stupňům Celsia. Maximální kapacita byla 2715 mAh, minimální kapacita 2509, průměrná kapacita 2584 mAh a standardní odchylka byla 54 mAh. Maximální průměrná dosažená teplota může souviset s tím, že je baterie vybavena ochranným obvodem, ale vzhledem k nízkému odporu polovodičových tranzistorů bude většina tepla tvořena vnitřním odporem baterie, nikoliv Jouleovým teplem protékajícího proudu. Například tranzistor ovládaný polem v SMD pouzdru AO4402 (maximální napětí drain source 20 V, maximální proud kanálem 16 A, maximální výkonová ztráta 2W, provedení v pouzdru

SO8) má mít typickou hodnotu odporu kanálu v sepnutém stavu 7 mΩ, pokud je procházející proud baterií 1 C (2,6 A), výkonová ztráta bude podle Ohmova zákona pouze 47 mW. Pokud je uvažován maximální proud, který ochranná elektronika ještě nevypne (10 A) výkonová ztráta činí 700 mW. To je pravděpodobně menší výkonová ztráta baterie při daném proudu. Výpočet statického vnitřního odporu této baterie pro stav nové baterie vychází na 85 mΩ, tedy hodnotu zhruba 10 krát větší než odpor tranzistoru. Výkonová ztráta baterie při 10 A bude teoreticky činit 8,5 W.

Baterie od firmy Sony US18650VTC5A spojuje relativně vysokou měrnou hustotu energie, nízký vnitřní odpor a schopnost dodat proudy až 30 A. Podle výrobce může povrchová teplota vystoupat až na 80 stupňů Celsia. Nominální kapacita činí 2600 mAh. Spojení těchto výborných parametrů je však vykoupěno krátkou životností, ta při nabíjení a vybíjení proudy 4 A respektive 15 A, činí pouze 500 cyklů při poklesu kapacity na 67 % původní hodnoty. Naměřené hodnoty byly následující, maximální kapacita 2543 mAh, minimální kapacita 2372 mAh, průměrná kapacita 2443 mAh a standardní odchylka 40 mAh.

INR18650-2500A je baterie s nominální kapacitou 2500 mAh od výrobce Samsung SDI. U čtyřech z pěti vzorků tohoto druhu se povedlo naměřit jeho plnou nominální kapacitu, maximum činilo 2599 mAh pro vzorek číslo jedna. Z vybíjecí charakteristiky je vidět, že nastává poměrně velký pokles napětí, již při proudech 1C. Minimální kapacita byla 2396 mAh, průměrná kapacita byla 2500 mAh a standardní odchylka činila 48 mAh.

Firma LG zde měla také zastoupení bateriemi s označením MH1. Jedná se o poměrně moderní Baterie s vysokou měrnou hustotou energie, která činí 240 Wh/kg. Celkem bylo proměřeno pět baterií, z čehož ani jedna nedosáhla nominální kapacity, která by měla činit 3200 mAh. Maximální dosažená kapacita byla naměřena u baterie číslo 1, kapacita byla 3117 mAh (0,1C). Nejmenší kapacita pak byla u pátého vzorku a činila 2970 mAh (0,1C). Průměrná kapacita byla 3045 mAh a standardní odchylka 27 mAh. Měření se také účastnily použité baterie a baterie s neproověřeným původem. Jednalo se o baterie Samsung INR18650-20R a ICR18650-26F. První zmíněné baterie měly průměrnou kapacitu 2009 mAh, což je o 0,45 % více než nominální kapacita. Minimální kapacita byla 1989 mAh, průměrná kapacita byla 2010 mAh a standardní odchylka činila 8 mAh. Na druhou stranu baterie ICR18650-26F vykazaly výrazný pokles kapacity a vysoký vnitřní odpor, na testu vybíjecím proudem 2C měly pouze 2 % nominální kapacity (43 mAh), při proudu 0,1C byl výsledek lepší a činil 2003 mAh, tedy 77 % nominální kapacity. Průměrná kapacita byla 1292 mAh a standardní odchylka byla největší ze všech typů 693 mAh. Největších teplot dosahovaly baterie UR18650ZT při proudu 2 C (53,6 °C), velký nárůst teploty taky zaznamenaly ICR18650-26F (49,4 °C), nejmenší nárůst teplot souvisí s vnitřním odporem, ten měly baterie US18650VTC5A nízký a výslednou teplotu měly v průměru pouze 27,4 °C při proudu 1C. Výsledky shrnují následující tabulky: Tabulka 24Tabulka 25Tabulka 26Tabulka 27Tabulka 28Tabulka 29Tabulka 30Tabulka 31Tabulka 32Tabulka 33Tabulka 34.

9.14 Zhodnocení vlivu cyklování různých typů baterií

Z naměřených vybíjecích charakteristik vybraných baterií lze stanovit rozsah vhodných aplikací pro daný typ baterie a z životnostních charakteristik lze určit předpokládanou životnost baterie za testovaných podmínek. Samozřejmě aby bylo tento výpočet možné provést, tak je nutné zavést několik zjednodušení. Předpoklad je, že pokles kapacity v průběhu cyklování baterie je konstantní neboli lineární. Toto chování odpovídá oblasti II na křivce stárnutí, která je vidět na Obrázek 4. Baterie, které byly cyklovány za daných podmínek shrnuje následující tabulka. Při cyklování vybraných typů baterií došlo k poklesu kapacity u všech baterií, avšak někde byly rozdíly jen velice malé, a někde výrazné. Cyklování bylo provedeno relativně vysokými proudy, aby se projevil rozdíl ve vnitřním odporu a pokles kapacity byl prokazatelně měřitelný.

INR18650-2500A se kapacita téměř nezměnila, vnitřní odpor také zůstal na srovnatelné úrovni. Počáteční kapacita byla 2521 mAh, což je 100,8 % nominální kapacity, cyklování 300 cyklů způsobilo pokles o 205 mAh, pokud je uvažován lineární pokles kapacity tak do poklesu kapacity na 80 % nominální hodnoty by baterie mohla provést ještě 508 cyklů. U baterie HTCFR-1800mAh-3.2V jsou výsledné vlastnosti téměř nezměněné, LFP systém je známý pro svou dobrou cyklickou zatížitelnost a stabilitu. Počáteční kapacita byla 1831 mAh, konečná 1760 mAh, pokles po 300 cyklech činí 71 mAh a baterie by teoreticky dodala do poklesu kapacity na 80 % nominální hodnoty ještě 1101 cyklů.

Stejně výsledky také vykazuje baterie ACL9012, která rovněž používá LFP katodu. Tato baterie je jediná v provedení pouzdra 26650. Situace je podobná jako u HTC RF- 1800mAh, protože počáteční kapacita byla 3356 mAh, konečná 3159 mAh, pokles po 300 cyklech 197 mAh a teoreticky ji zbývá 727 cyklů životnosti.

Oproti těmto výsledkům stojí baterie US18650VTC5A kde došlo k citelnému poklesu kapacity, ale vnitřní odpor zůstal na téměř nezměněný. Počáteční hodnota kapacity byla 2441 mAh, konečná 2160 mAh, což dělá pokles o 281 mAh, teoretická životnost v tomto režimu činí 257 cyklů.

Podobně si vedly i baterie UR18650SA, které jsou určené pro velké odběry proudu a mají nízký vnitřní odpor, kapacita sice poklesla, ostatní vlastnosti zůstaly dobré. Počáteční kapacita byla 1336 mAh, konečná 1246 mAh, což znamená pokles pouze o 90 mAh. Teoretická životnost činí 658 cyklů. INR18650-20R po cyklování vykazala mírný pokles kapacity a nepatrnou změnu vnitřního odporu, který se zvýšil. Počáteční kapacita začínala na 1970 mAh, skončila na 1864 mAh po 300 cyklech. Pokles je tedy o 106 mAh. Predikovaná životnost by mohla být až 698 cyklů. Situace u baterií s velkou hustotou energie je jiná.

Baterie Panasonic UR18650ZT používající chemický systém LMO s nominální kapacitou 2800 mAh vykazaly velký pokles kapacity i velký nárůst vnitřního odporu. Střední vybíjecí napětí je proto nižší než ve stavu nové baterie. Baterie začala na kapacitě 2324 mAh a skončila na 1222 mAh, to je největší pokles ze všech testovaných typů. Baterie vykazala pokles o 47 % kapacity, což znamená, že její životnost skončila. LMO je materiál, který trpí na rozpouštění manganu z katody do zbytku elektrochemického systému, volné částice manganu přispívají k tvorbě mezi katodou a elektrolytem, tím se

zvyšuje impedance baterie a může docházet k vylučování kovového lithia. Tato baterie rozhodně není určena pro velké proudové zátěže. Od katod používající čistě LMO se pomalu upouští.

Baterie určená pro svítidlo P1826K od firmy KeepPower je baterie UR18650FM doplněná o ochranný obvod. Baterie vykazala výrazný pokles kapacity, baterie je orientována spíše na provoz menšími proudy. Rozdíl kapacity byl přes 727 mAh (29 %), počáteční kapacita byla 2489 mAh a konečná 1762 mAh. Velký pokles je způsoben vyšším vnitřním odporem baterie, během cyklování docházelo k nárůstu teploty. Baterie je celkově určena pro použití s nižšími proudy pro zajištění udávané životnosti 500 cyklů podle výrobce. Podle tvaru křivky poklesu kapacity lze usoudit, že změny vyvolané cyklováním jsou natolik výrazné, že se baterie nachází ve třetí fázi křivky stárnutí stejně tak jako UR18650ZT. Tato fáze stárnutí je charakteristická objemovými i povrchovými změnami uvnitř elektrodového systému, postupně klesá nábojová účinnost a dochází k rychlému poklesu kapacity. To ve spojení s úbytkem množství aktivních lithiových iontů a úbytkem elektrolytu vede ke zhoršujícímu se kontaktu elektrod a iontového přenosu mezi nimi. Tato skutečnost je také důvodem, proč se uvažuje pokles kapacity na 80 % nominální jako kritérium konce životnosti. Pod tuto hranici se totiž mohou projevat jevy způsobující zrychlený pokles kapacity baterie. Tento test ověřil, že i mezi bateriemi, které mají na venek stejný rozměr, kapacitu, váhu a jiné vlastnosti se liší výrazně svými elektrochemickými vlastnostmi, životností, vnitřním odporem, tvarem napěťového pláta a podobně. Podmínky testu byly záměrně voleny tak, aby baterie byly podrobeny velkým zátěžím, které se v reálném použití pravděpodobně nemůže vyskytnout. V této práci to však byl nástroj, který odhalil zásadní rozdíly, mezi rozdílnými typy baterií. Výsledky tohoto měření jsou shrnuty se všemi náležitostmi v Tabulka 35, Tabulka 36, Tabulka 37 a Tabulka 38.

Tabulka 35 Výsledky cyklování různých typů baterií

Typ baterie	Parametry					
	Nominální kapacita [mAh]	Počáteční kapacita [mAh]	Relativní počáteční kapacita oproti nominální [%]	Konečná kapacita po 300 cyklech [mAh]	Rozdíl kapacity po 200 cyklech [mAh]	Predikce počtu cyklů do poklesu na 80% počáteční kapacity [-]
UR18650SA	1300	1336	102,8	1246	90	594
UR18650ZT	2800	2324	83	1222	1102	84
ACL9012	3300	3356	101,7	3159	197	681
P1826K	2600	2489	95,7	1762	727	137
JGNE 18650	1800	1831	101,7	1760	71	1032
US18650VTC5A	2600	2441	93,9	2160	281	347
INR18650-2500A	2500	2521	100,8	2316	205	492
INR18650-20R	2000	1970	98,5	1864	106	743

Tabulka 36 Pokles kapacity po cyklování

Typ baterie	Parametry	
	Relativní rozdíl kapacity po 300 cyklech [%]	Relativní rozdíl kapacity na cyklus [%/cyklus]
UR18650SA	6,7	0,0225
UR18650ZT	47,4	0,1581
ACL9012	5,9	0,0196
P1826K	29,2	0,0974
JGNE 18650	3,9	0,0129
US18650VTC5A	11,5	0,0384
INR18650-2500A	8,1	0,0271
INR18650-20R	5,4	0,0179

Tabulka 37 Coulombická účinnost jednotlivých typů baterií

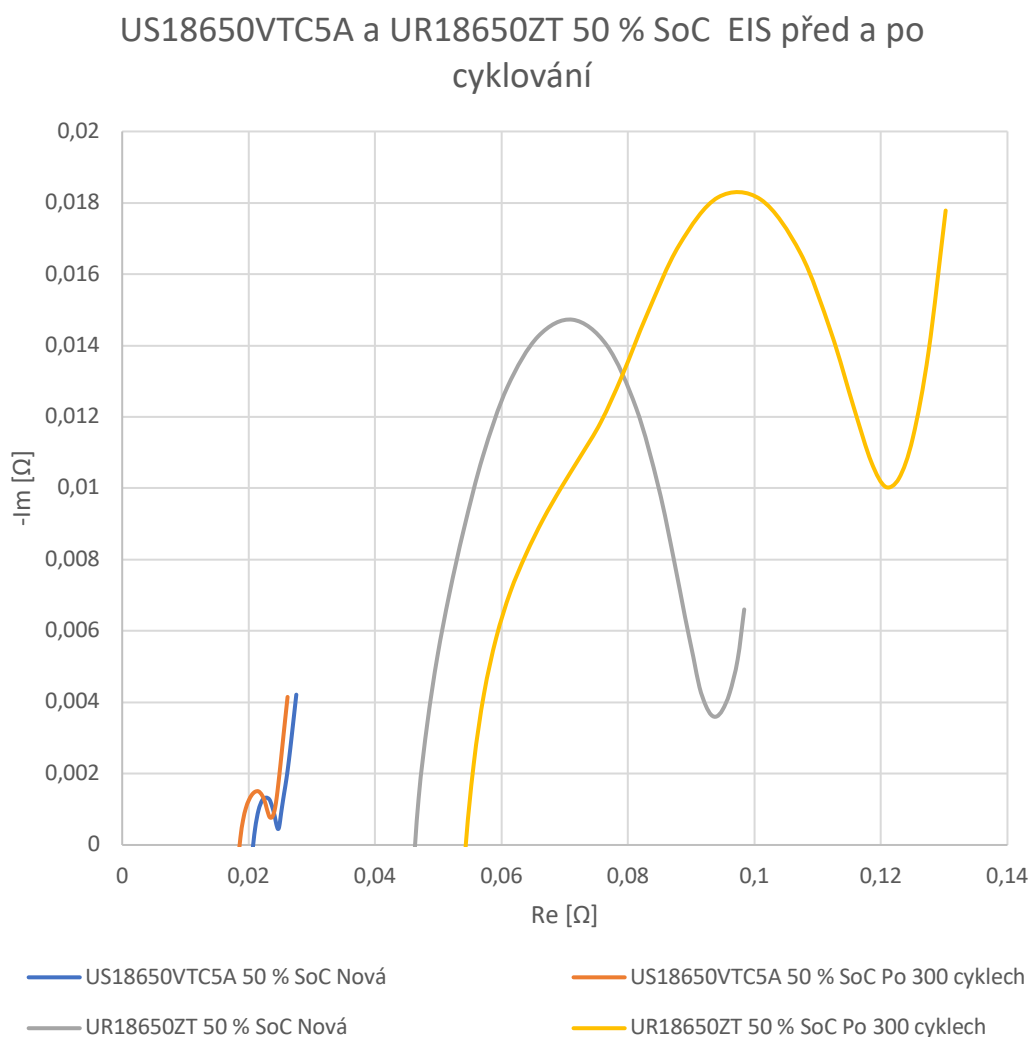
Typ baterie	Průměrná Nábojová účinnost pro jednotlivé typy baterií [%]
UR18650SA	98,3752
UR18650ZT	99,2873
ACL9012	99,6503
P1826K	99,7116
JGNE HTCFR	99,8752
US18650VTC5A	99,4295
INR18650-2500A	98,7957
INR18650-20R	100,2103

Tabulka 38 Odhad zbývající životnosti testovaných baterií

Typ baterie	Nominální kapacita [mAh]	90% Nominální energie [Wh]	Predikce počtu cyklů (lineární pokles měřené kap. na 80% nominální) [-]	Celková energie do konce životnosti (pokles kapacity na 80 % nominální hodnoty) [kWh]
UR18650SA	1300	4,21	658	2,77
UR18650ZT	2800	9,07	15	0,14
ACL9012	3300	9,50	727	6,91
P1826K	2600	8,42	113	0,95
JGNE 18650	1800	5,18	1101	5,71
US18650VTC5A	2600	8,42	257	2,16
INR18650-2500A	2500	8,10	508	4,12
INR18650-20R	2000	6,48	698	4,52

10. ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

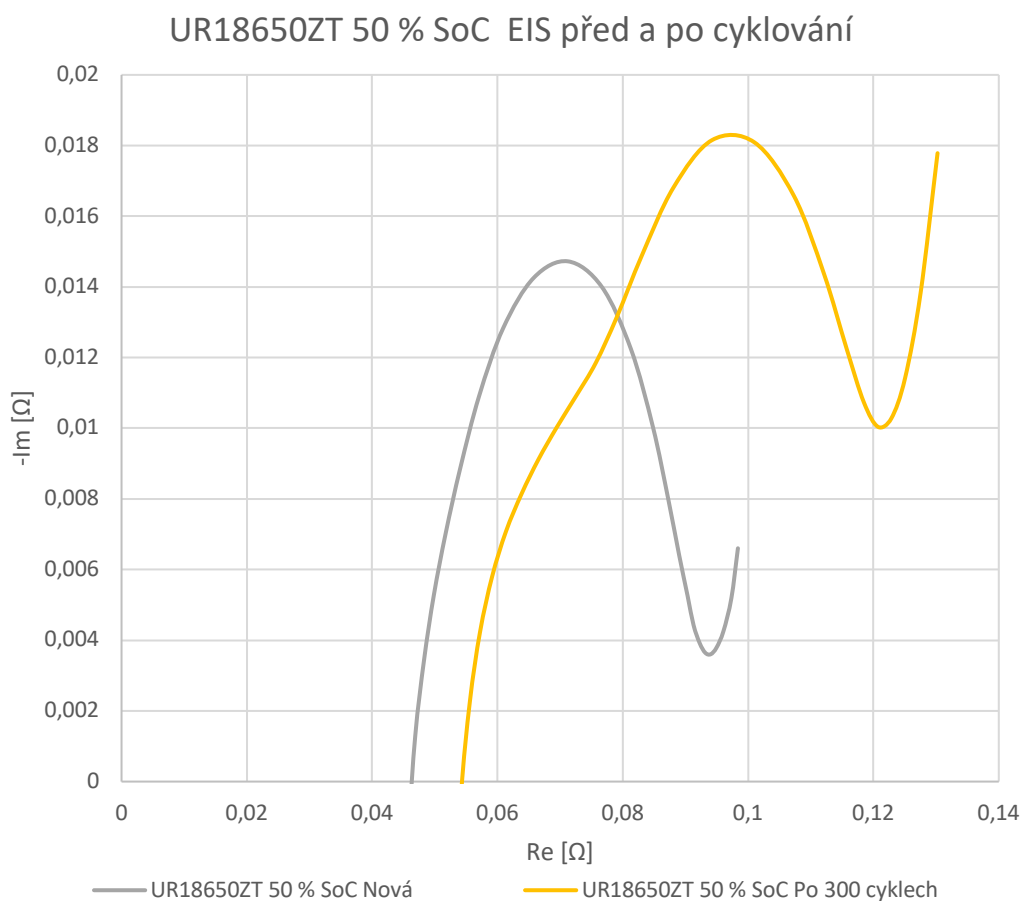
Pro zobrazení dat z měření elektrochemické impedanční spektroskopie byly vybrány dvě rozdílné baterie. Konkrétní výběr souvisí s rozdílností jejich vlastností jako je předpokládané použití, vnitřní odpor a míra degradace, která se projevila během cyklování baterií. Kombinované průběhy impedancí jsou vidět v grafu níže.



Obrázek 18 EIS baterie US18650VTC5A a UR18650ZT při 50 % SoC před a po cyklování

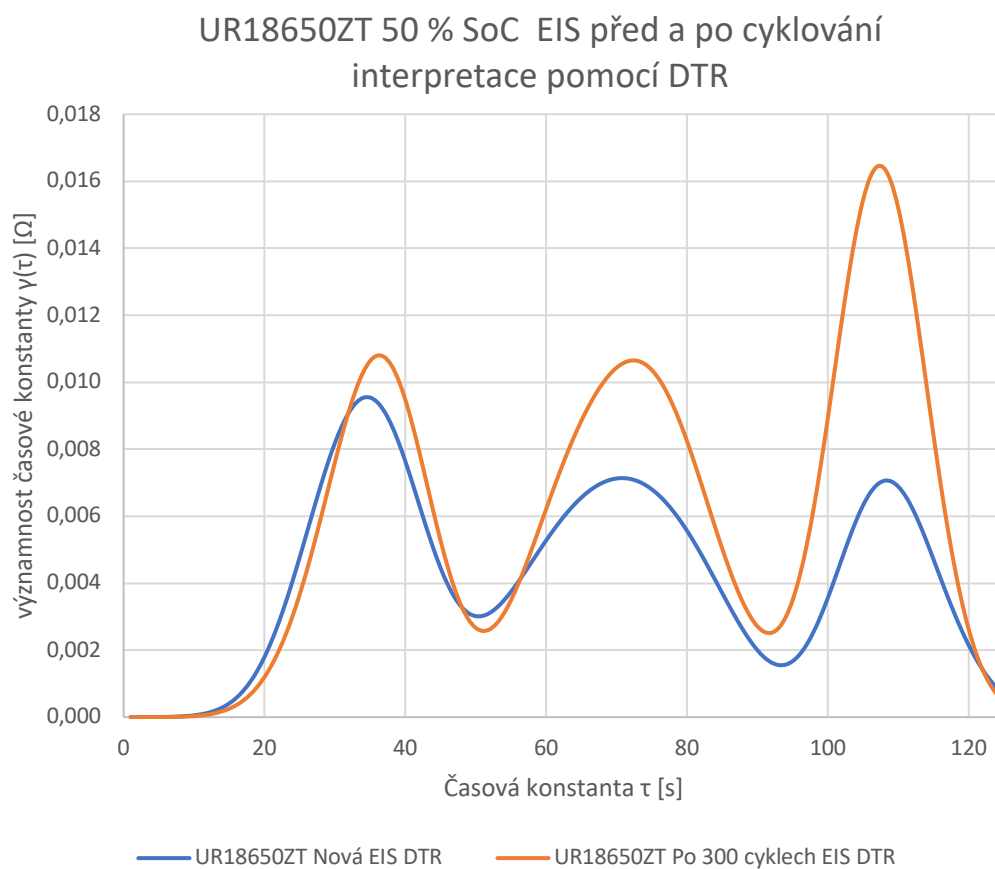
10.1 Baterie Panasonic UR18650ZT

Tato baterie není určena pro velké provozní proudy, je typickým zástupcem baterií s vysokou hustotou energie z doby, kdy byly tyto baterie uvedeny na trh. Během cyklování se na této konkrétní baterii projevil silný pokles kapacity. Charakteristiky EIS i DTR jsou pro 50 % stav nabití baterie.



Obrázek 19 EIS baterie UR18650ZT při 50 % SoC před a po cyklování

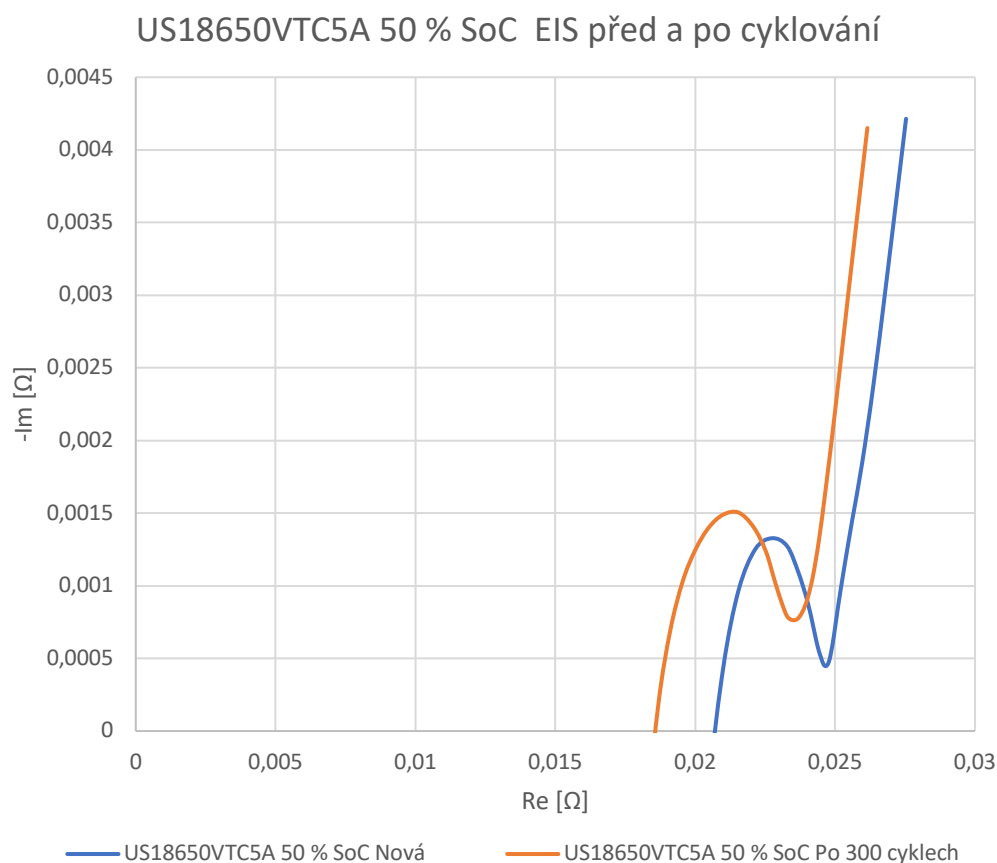
10.1.1 Zobrazení dat EIS pomocí DRT



Obrázek 20 Rozložení relaxačních časů baterie UR18650ZT před a po cyklování

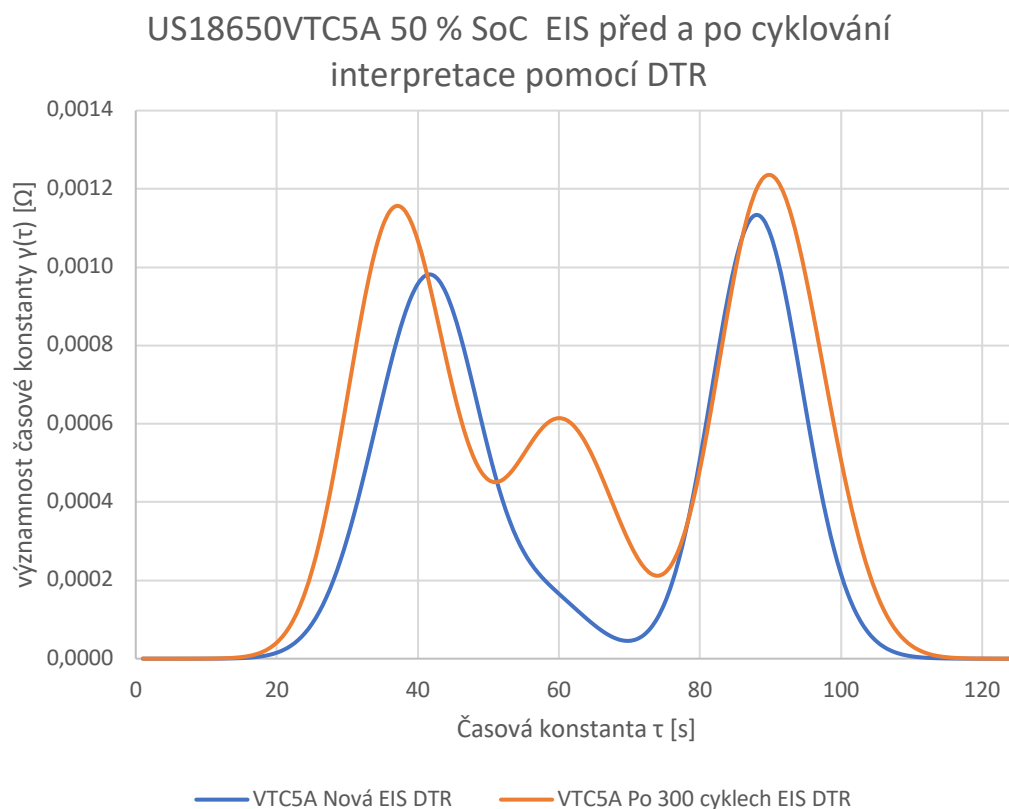
10.2 Baterie Sony US18650VTC5A

Tato baterie je velice často používána v bateriovém nářadí a dalších aplikacích, které vyžadují velký proudový odběr. Nízký vnitřní odpor je také pravděpodobným důvodem nízké ztráty kapacity a degradace během cyklování baterií. Charakteristiky EIS a DTR odpovídají 50 % stavu nabití baterie pro všechna měření.



Obrázek 21 EIS baterie US18650VTC5A při 50 % SoC před a po cyklování

10.2.1 Zobrazení dat EIS pomocí DRT



Obrázek 22 Rozložení relaxačních časů baterie US18650VTC5A před a po cyklování

10.3 Tabulkové zhodnocení měření části impedanční spektroskopie

Tabulka 39 Významné hodnoty EIS baterie UR18650ZT

Typ baterie	Baterie Panasonic UR18650ZT			
	Nová baterie	f[Hz]	Re [Ω]	-Im [Ω]
Elektrochemická impedanční spektroskopie 50% nabití baterie	Odporový charakter	nejblíže 891,109	0,0458	0
	Přechod od přenosu náboje k difuzním dějům	0,1952	0,0940	3,603E-3
	Baterie po 300 cyklech	f[Hz]	Re [Ω]	-Im [Ω]
	Odporový charakter	Nejblíže 1423,63	0,0547	0
	Přechod od přenosu náboje k difuzním dějům	0,1953	0,1207	0,010

Tabulka 40 Významné hodnoty EIS baterie US18650VTC5A

Typ baterie	Baterie Sony US18650VTC5A			
	Nová baterie	f[Hz]	Re [Ω]	-Im [Ω]
Elektrochemická impedanční spektroskopie 50% nabití baterie	Odporový charakter	nejblíže 558,085	0,0186	0
	Přechod od přenosu náboje k difuzním dějům	2,028	0,0234	0,44696E-3
	Baterie po 300 cyklech	f[Hz]	Re [Ω]	-Im [Ω]
	Odporový charakter	Nejblíže 530,17	0,0186	0
	Přechod od přenosu náboje k difuzním dějům	1,268	0,0263	0,7698E-3

10.4 Zhodnocení měření impedanční spektroskopie

Měření elektrochemické impedanční spektroskopie přineslo zajímavé výsledky, protože se realizovalo na dvou odlišných typech baterie. Baterie Sony US18650VTC5A je určená pro proudové odběry až 30 ampérů. Energetická hustota se pohybuje na úrovni bateriích zaměřených na vysokou energetickou hustotu před zhruba deseti lety. Právě s takovou baterií je srovnávána. UR18650ZT je určena pro malé vybíjecí proudy, hodí se tak spíše k napájení nenáročných aplikací, například elektroniky.

Baterie US18650VTC5A měla křivku elektrochemické impedanční spektroskopie po cyklování třemi sty cykly posunutou ještě více v počátku soustavy a impedance je nižší než ve stavu nové baterie i přes ztrátu kapacity, která u této konkrétní baterie činila 11,5 %. Z testu kapacity naměřeného po cyklování je vidět, že baterie má skoro stejný vnitřní odpor jako na začátku měření před cyklováním, lze tedy soudit, že došlo k úbytku iontů, které se mohou podílet na reakcích, ale SEI vrstva nebyla ovlivněna. Aby bylo možné tyto hypotézy ověřit, muselo by se provést více měření po větším počtu cyklů.

U baterie UR18650ZT je baterie založená na úplně jiném chemickém složení, používá totiž katodový materiál lithium mangan oxid (LMO). Baterie je optimalizovaná pro co největší energetickou hustotu, z prvního měření ve stavu nové baterie je vidět, že impedanční charakteristika je posunutá celkově k vyšším hodnotám impedance. Po cyklování, když bylo měření EIS opakováno se tento trend ještě více projevil a nová charakteristika je ještě dále od počátku os. Hodnoty jsou shrnuty v Tabulka 39 a Tabulka 40.

Následně z dat získaných měření EIS se vytvořily DTR charakteristiky, kde je vidět, že rozložení relaxačních časů se výrazně mění a časové konstanty napravo jsou výrazněji zastoupené. U baterie US18650VTC5A je situace jiná, po provedení a vykreslení dat získaných z DTR je vidět, že krajní časové konstanty se rozšířily a vznikl mezi nimi nový pík, který je vidět i ve stavu před cyklováním, ale jeho míra zastoupení (významnosti) je malá. Celkově se jedná o zajímavou metodu zhodnocení dat z EIS, k využití potenciálu, který tato metoda má by bylo nutné porovnat více druhů baterií za rozličných podmínek a ty pak následně porovnat na základě různých kritérií. Lze pak vyhodnotit vliv teploty, stavu nabití, opotřebení a kvality baterie. Konkrétní vlivy, které by bylo zajímavé zkoumat jsou například zvyšující se síla vrstvy SEI, tvorba katodového rozhraní s elektrolytem, úbytek elektrolytu a aktivních iontů. Data pro analýzu metodou DTR musí být spojitá a bez chyb, to je nutný předpoklad k validitě získaných spekter DTR.

ZÁVĚR

Lithium iontové baterie hrají v dnešním moderním světě naprosto nezastupitelnou roli, vyrábí se od modelů, které váží několik set miligramů, po monobloky vážící několik set kilogramů. Škála jejich použití je široká, od miniaturních implantátů, nositelné elektroniky, mobilních zařízení, elektrických kol, automobilů až po pohony ponorek a stanic o výkonu stovek megawattů na vyrovnávání elektrické sítě.

Byť je tato technologie revoluční a dosahuje zatím nejlepších vlastností v porovnání se všemi předešlými typy baterií, tak má i své nevýhody. Mezi ně patří relativně krátká životnost a náchylnost na zrychlenou degradaci při zvýšených, ale i nízkých teplotách. Například baterie do mobilního telefonu má životnost okolo pěti let, u elektrických vozidel okolo deseti až patnácti let a u aplikací pro obnovitelné zdroje energie je počítáno s životností okolo 25 let. Časová a cyklická odolnost je mnohdy rozdílná a úzce souvisí se způsobem používání a okolním prostředím. Lze však říct, že životnost se dnes pohybuje okolo pětiset až dvou tisíc úplných vybíjecích cyklů. Pro dosažení optimální životnosti je nutné se vyhnout extrémům, proto systém managementu baterie zastává funkci moderátora. Nedovolí například nabíjení pod bodem mrazu, docházelo by k plátování lithia a drastickému omezení bezpečnosti i kapacity. U elektrických aut navíc existuje nevyužitelná kapacita uživatelem chránící baterii před poškozením. Vyrobit baterii do dané aplikace s životností přes deset let není technicky žádný problém, cena by však byla vysoká a nižší měrná kapacita by znamenala kratší výdrž provozu na jedno nabití. Právě honba za co nejvyšší měrnou kapacitou vede částečně ke snižování životnosti. Lithium iontové baterie jsou perspektivní zdroje energie, které ale nejsou dokonalé. Proto jsou v této práci rozebrány operační principy lithium iontových baterií, jejich složení, zapouzdření, používané materiály, výrobní a recyklační technologie, charakteristické vlastnosti, oblasti použití, ale také výhody a nevýhody. V této práci proběhlo zkoumání vlastností a parametrů z datových listů, určení přibližné oblasti použití a srovnání jejich parametrů.

V praktické části práce byly změřeny kapacity a vybíjecí charakteristiky pro různé zátěžné proudy vybraných Li-ion baterií na měřicím zařízení BioLogic BCS-815. Součástí tohoto měření je záznam maximálních teplot baterií. Následně proběhlo u vybraných baterií měření elektrochemické impedanční spektroskopie. Následně byly tyto baterie podrobeny třem stům nabíjecích a vybíjecích cyklů. Vyhodnocována byla kapacita, nábojová účinnost a další parametry. Elektrochemická impedanční spektroskopie byla provedena znovu na bateriích, které byly cyklovány. V závěru praktické části byly vyhodnoceny cyklovaných baterií a výsledky zaznamenány. Výsledkům získaným z měření se věnuje část zhodnocení praktické části. První část se věnuje výsledkům měření kapacity při různých proudech. Pouze méně jak polovina baterií vykazala kapacitu větší než nominální. Z tohoto měření jsou zpracovány grafické vybíjecí charakteristiky, maximální teploty a změřené kapacity pro různé proudy

v tabulkách. Již z těchto charakteristik je vidět, který Baterie je určen pro použití s velkými odběry proudu a který je určen pro pomalejší vybíjení.

Další část vyhodnocení praktické části se věnuje poklesu kapacity a změně dalších parametrů během cyklování vybraných typů lithium iontových baterií. Data získaná z elektrochemické impedanční spektroskopie slouží pro ilustraci změn impedance baterií ve stavu před a po cyklování třemi sty cykly. Zároveň pro analýzu dat byla použit metoda analýzy rozložení časových konstant DTR, která může zjednodušit interpretaci dat z elektrochemické impedanční spektroskopie. Ta umožňuje srovnání bez nutnosti modelovat impedanci baterie pro každou křivku. V úplném závěru praktické části jsou vyhodnoceny parametry kapacity po cyklování, vybrané baterie jsou také zhodnoceny z hlediska předpokládané životnosti v daných podmínkách. Nejlepší parametry vykázaly baterie na bázi lithia železo fosfátu a baterie na bázi NMC pro velké proudy. Toto se týká výsledků měření kapacity různými proudy, tak i během cyklování. Výsledky jsou zhodnoceny v samostatné kapitole.

Pokračování této práce by mohlo být rozšířeno o dlouhodobé cyklování různými proudy s periodickými testy vnitřního odporu. Stejně měření by se mohlo uskutečnit v různých teplotních podmínkách což by poskytlo další cenou metriku srovnání baterií. Přínosem by určitě bylo provést všechna měření pro sadu stejných baterií z jedné výrobní série. Data by zde mohla sloužit pro srovnání kvality jednotlivých baterií v testované sadě, popřípadě porovnání kvality mezi typy v případě testování více sad.

Následující desetiletí bude možná zaměřené na baterie úplně jiných složení a možná i principů funkce. Zatím však existuje řada systémů, které mají zajímavé vlastnosti a využívají stávajícího vědeckého poznání. Například lithium iontové baterie bez kapalných elektrolytů, baterie sodík iont a draslík iont, baterie lithium síra, nebo vysokoteplotní baterie na bázi roztavených solí vápníku a antimonu. Zatím žádná z těchto technologií není plně připravená a komerčně dostupná. Vylepšení se děje i na poli klasických baterií jako jsou olověné, nebo niklové. Odklon od klasických fosilních zdrojů energie a rozšiřování jejich obnovitelných alternativ bude znamenat zvyšující se poptávku po akumulaci energie, a to hlavně po bateriích kvůli jejich příznivým vlastnostem pro toto použití.

LITERATURA

- [1] BARAK, M. Primary Batteries in Civilian Use. Electrochemical Power Sources. England: The Institution of Electrical Engineers, 1980, s. 50-137. ISBN 0-906048-26-5.
- [2] BUCHMANN, Isidor. BU-101: When Was the Battery Invented?: Explore new methods and know about the limitations. Battery University: Learn about Batteries [online]. Vancouver, Canada: Cadex Electronics, 2021, 22.3.2022 [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-101-when-was-the-battery-invented>
- [3] BUCHMANN, Isidor. BU-106a: Choices of Primary Batteries: Compare the pros and cons of the cylindrical cell, button cell, prismatic cell and pouch. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-106a-choices-of-primary-batteries>
- [4] BUCHMANN, Isidor. BU-107: Comparison Table of Secondary Batteries: Comparison Table of Secondary Batteries. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-107-comparison-table-of-secondary-batteries>
- [5] BUCHMANN, Isidor. BU-212: Future Batteries: Future Batteries. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-212-future-batteries>
- [6] BUCHMANN, Isidor. BU-204: How do Lithium Batteries Work?. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-204-how-do-lithium-batteries-work>
- [7] Lithium-iontová baterie - vše, co potřebujete vědět. Tau-shop [online]. Radim 9, Krnov 79401: Copyright 2022 Tau-shop, 2018, 26.10.2018 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://www.tau-shop.cz/blog/>
- [8] BUCHMANN, Isidor. BU-808b: What Causes Li-ion to Die? Battery University [online]. 31.8.2017 [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_808b_what_causes_li_ion_to_die
- [9] ELKIMKOR, Lab. Baterai Litium-ion. In: ITS: Electrochemical Engineering Lab - Department of Chemical Engineering [online]. Chemical Engineering ITS, Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, 2022, 17.8.2020 [cit. 2022-05-23]. Dostupné z: <https://elkimkor.com/2020/08/17/baterai-litium-ion/>
- [10] KARMAZÍNOVÁ, K. Možnosti recyklace Li-ion akumulátorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 80 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: Ing.

- Tomáš Kazda, Ph.D. [citováno 20.05.2022] Dostupné z:
https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=176206
- [11] BUCHMANN, Isidor. BU-105: Battery Definitions and what they mean. Battery University: Learn about Batteries [online]. Vancouver, Canada: Cadex Electronics, 2021, 21.11.2021 [cit. 2021-08-05]. Dostupné z:
<https://batteryuniversity.com/article/bu-105-battery-definitions-and-what-they-mean>
 - [12] BUCHMANN, Isidor. BU-808c: Coulombic and Energy Efficiency with the Battery. Battery University: Learn about Batteries [online]. Vancouver, Canada: Cadex Electronics, 2022, 4.11.2021 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z:
<https://batteryuniversity.com/article/bu-808c-coulombic-and-energy-efficiency-with-the-battery>
 - [13] Battery University: A Look at Cell Formats and how to Build a good Battery. Battery University: A Look at Cell Formats and how to Build a good Battery [online]. [cit. 2021-5-3]. Dostupné z:
https://batteryuniversity.com/learn/article/a_look_at_cell_formats_and_how_to_build_a_good_battery
 - [14] BUCHMANN, Isidor. BU-301a: Types of Battery Cells: Compare the pros and cons of the cylindrical cell, button cell, prismatic cell and pouch. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021, 24.4.2019 [cit. 2021-11-02]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-301a-types-of-battery-cells>
 - [15] HANSEN, Kathryn. CR2032 vs BR2032 vs LIR2032 Coin Cell Batteries | Side-by-Side Comparison. Pick Vacuum Cleaner [online]. 29.7.2021 [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://pickvacuumcleaner.com/cr2032-br2032-lir2032-3v-lithium-primary-rechargeable-coin-cell-batteries-specifications-and-recommendations/>
 - [16] MTI Corporation: 18650 Cylinder Cell Case with Anti-Explosive Cap and Insulation O-ring - 100 Pcs/package - EQ-Lib-18650. MTI Corporation: 18650 Cylinder Cell Case with Anti-Explosive Cap and Insulation O-ring - 100 Pcs/package - EQ-Lib-18650 [online]. [cit. 2021-5-3]. Dostupné z:
<https://www.mtixtl.com/18650CylinderCellCaseandAnti-ExplosiveCapwithInsulationO-ring-10-1.aspx>
 - [17] BUCHMANN, Isidor. BU-205: Types of Lithium-ion: Compare the pros and cons of the cylindrical cell, button cell, prismatic cell and pouch. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>
 - [18] OSTER Daniel, Fyzické poškození trakční baterie elektromobilu Nissan LEAF. Dostupné online z: <https://www.youtube.com/watch?v=ensZ33hhNB8&t=195s> [Citováno 2.3.2021]
 - [19] Battery University: BU-1001: Batteries in Industries. Battery University: BU-1001: Batteries in Industries [online]. [cit. 2021-4-3]. Dostupné z:

- https://batteryuniversity.com/learn/article/batteries_for_medical_consumer_hobbyist
- [20] A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle. ETransportation. 2590-1168/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved, 2019, 2019(1), N/A. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100005](https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100005)
 - [21] PAVLOVEC, Lukáš, Jan ŽITKA a Zbyněk PIENKA. CHEMICKÝ POHLED NA LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE. Chemické listy: Chem. Listy 112, 508-516(2018) [online]. Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6: Chemické listy, 2018 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/download/3150/3134/>
 - [22] LITHIUM IRON PHOSPHATE LEAD ACID REPLACEMENT FROM ULTRALIFE. Ultralife batteries [online]. 2000 Technology Parkway Newark, New York, 14513 United States: ULTRALIFE BATTERY & ENERGY PRODUCTS, 2021, 22.11.2021 [cit. 2022-04-16]. Dostupné z: https://www.ultralifecorporation.com/PrivateDocuments/BR_Lead_Acid_Replacement.pdf
 - [23] Who Killed the Graphite Anode?: PNNL researchers move silicon anode Li-ion battery technology forward. Pacific Northwest: National Laboratory [online]. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2010, 2010 [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: <https://www.pnnl.gov/science/highlights/highlight.asp?id=829>
 - [24] BUCHMANN, Isidor. Lithium Polymer - Substance or Hype. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021, 22.11.2021 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-206-lithium-polymer-substance-or-hype>
 - [25] BUCHMANN, Isidor. BU-1003: Electric Vehicle (EV): Discover alternatives to fossil fuel in batteries. Battery University [online]. British Columbia, Canada: Cadex Electronics, 2021, 28.11.2019 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-1003-electric-vehicle-ev>
 - [26] JON. How China's CATL Makes an EV Battery. Youtube.com [online]. Hong Kong: Asianometry on youtube, 2021, 17.12.2021 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=9_-4glSg5uU&ab_channel=Asianometry
 - [27] What is Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)? (Electrochemistry Basics Series). BioLOGIC Measurement Solutions for Science & Industry. [online]. Biologic, 4. rue de Vaucanson, Seyssinet-Pariset 38170 FRANCE: Biologic, 2022, 28.3.2022 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.biologic.net/topics/what-is-eis/>
 - [28] T.H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, F. Ciucci, Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools, Electrochimica Acta, 184 (2015) 483-499. Link: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>

- [29] Getting Started with EC-Lab®: GCPL: Galvanostatic Cycling with Potential Limitation. BioLOGIC Measurement Solutions for Science & Industry. [online]. Biologic, 4. rue de Vaucanson, Seyssinet-Pariset 38170 FRANCE: Biologic, 2022, 28.3.2022 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: https://www.biologic.net/wp-content/uploads/2019/08/getting-started-gcpl_electrochemistry.pdf
- [30] Battery Cycler: BCS-800 Series. Snowhouse: BCS-815 Battery Cycling System up to 15 A per Channel [online]. Québec: Snowhouse © 2020, 2020 [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: <https://www.snowhouse.ca/details/science/bcs-815-battery-cycling-system.html>
- [31] QNOVO.com, Lithium plating is dangerous, dostupné online z: <https://qnovo.com/lithium-plating-is-immensely-hazardous/> [Citováno 2.3.2021]
- [32] UR18650ZT. *DatasheetsPDF: FREE DATASHEET PDF SITE* [online]. @ 2014 :: DatasheetsPDF.com, 2014 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <https://datasheetspdf.com/pdf-file/831736/PanasonicBattery/UR18650ZT/1>
- [33] UR18650SA. *DatasheetsPDF: FREE DATASHEET PDF SITE* [online]. SANYO Energy (U.S.A.) Corporation, 2012 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <https://datasheetspdf.com/pdf-file/831730/PanasonicBattery/UR18650SA/1>
- [34] Sanyo UR18650SA 1200mAh (Red): Official specifications. *Lygte-info: Welcome to my page about batteries, chargers and flashlights* [online]. Dánsko, 2017 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: [https://lygte-info.dk/review/batteries2012/Sanyo%20UR18650SA%201200mAh%20\(Red\)%20UK.html](https://lygte-info.dk/review/batteries2012/Sanyo%20UR18650SA%201200mAh%20(Red)%20UK.html)
- [35] JON. How China's CATL Makes an EV Battery. Youtube.com [online]. Hong Kong: Asianometry on youtube, 2021, 17.12.2021 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=9_-4glSg5uU&ab_channel=Asianometry
- [36] Sanyo UR18650ZT 2800mAh (Orange): Official specifications. *Lygte-info: Welcome to my page about batteries, chargers and flashlights* [online]. Dánsko, 2013 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: [https://lygte-info.dk/review/batteries2012/Sanyo%20UR18650ZT%202800mAh%20\(Orange\)%20UK.html](https://lygte-info.dk/review/batteries2012/Sanyo%20UR18650ZT%202800mAh%20(Orange)%20UK.html)
- [37] Goowei Nabíjecí průmyslový článek: baterie 18650 3,7V 3200mAh. Battery-import: LiMn [online]. Praha: Copyright 2021 Battery Import, 2021 [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: <https://www.battery-import.cz/limn/goowei-nabijeci-prumyslovy-clanek--baterie-18650-3-7v-3200mah/>
- [38] LiFePO4 26650 Rechargeable. Batteryspace: LiFePO4/LiFeMnPO4 Batteries [online]. Richmond: BatterySpace.com, 2021 [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: <https://www.batteryspace.com/prod-specs/8891-LFP-26650-3800HT.pdf>
- [39] LG MH1 Datasheet: PRODUCT SPECIFICATION Rechargeable Lithium Ion Battery Model : INR18650 MH1 3200mAh. *Octopart* [online]. 29 West 38th St. 14th Floor New York, NY 10018: Octopart, 2021, 17.1.2014 [cit. 2021-12-

- 29]. Dostupné z: <https://datasheet.octopart.com/INR18650-MH1-LG-Electronics-datasheet-48665530.pdf>
- [40] LiFePO₄ Battery: HTCFR18650-1800. *ENERpower: Unsere Auswahl von Akkuzellen LiFePO₄* [online]. Berlin: © 2021 ENERdan, 2021 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <https://enerdan.awsapps.com/workdocs/index.html#/share/document/4464237b4c34076a12f40cea6a62edcb0f9689ecd51f3a34caf8b8732af7adca>
- [41] 18650 Batteries: Sony | Murata VTC5A 18650 2600mAh 25A Battery. *Imrbatteries: Sony | Murata 18650 Batteries* [online]. © 2021 IMR Batteries, 2021 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: https://www.imrbatteries.com/content/sony_us18650vtc5a.pdf
- [42] JGNE 18650 1800mAh - 5.4A LifePO₄ - 3.2V: Additional Information. *NKON: Rechargeable Batteries* [online]. Eindhoven: NKON B.V., 2021 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <https://eu.nkon.nl/jgne-18650-1800mah-5-4a-lifepo4.html>
- [43] Rechargeable Lithium Ion Battery: INR18650 MH1 3200mAh. *LG Chem* [online]. Korea: ©LG Chem, 2017, 17.1.2017 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <https://datasheet.octopart.com/INR18650-MH1-LG-Electronics-datasheet-48665530.pdf>
- [44] Protected 18650 Series: P1826K. *Keppower: Protected Battery* [online]. China: © 2016 Keppower Technology, 2016 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <https://www.keppower.com.cn/UploadFiles/20160227155232.pdf>
- [45] Specification for rechargeable Li-Ion cell: Cell type: INR18650-2500A. *ROOFER: Roofer energy technology (Baoshan) Co. limited* [online]. Baoshan, Yunnan: Roofer Energy Technology, 2013 [cit. 2021-12-30]. Dostupné z: <https://5.imimg.com/data5/KW/CO/XP/SELLER-752145/18650-lithium-ion-battery-bak.pdf>
- [46] INR18650-20R. *DatasheetsPDF.com* [online]. [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://datasheetspdf.com/pdf/799163/Samsung/INR18650-20R/1>
- [47] ICR18650-26F datasheet Samsung SDI [online]. Korea: Samsung, 03.2009n. 1. [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.batteryspace.com/prod-specs/ICR18650-26F.pdf>
- [48] IKEA LADDA 2450 mAh AA Rechargeable AA Review. In: The battery lab [online]. Mar 1, 2021 [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://www.thebatterylib.com/post/ikea-ladda-2450-mah-aa-rechargeable-aa-review>
- [49] REWRAPPED ENELOOPS. In: Eneloop101.com [online]. Copyright © 2022 | eneloop101.com [cit. 2022-05-24]. Dostupné z: <https://eneloop101.com/batteries/rewrapped-batteries/>

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A - Datové listy měřených baterií.....	125
--	-----

Příloha A - Datové listy měřených baterií

-SAMSUNG SDI Confidential Proprietary -



Spec. No.	INR18650-20R	Version No.	1.2	In-Young Jang
-----------	--------------	-------------	-----	---------------

SPECIFICATION OF PRODUCT

Lithium-ion rechargeable cell for power tools

Model name : INR18650-20R

Dec., 2011

**Samsung SDI Co., Ltd.
Energy Business Division**

Spec. No.	INR18650-20R	Version No.	1.2	In-Young Jang
-----------	--------------	-------------	-----	---------------

1.0. Scope

This product specification has been prepared to specify the rechargeable lithium-ion cell ('cell') to be supplied to the customer by Samsung SDI Co., Ltd.

2.0. Description and model

2.1 Description lithium-ion rechargeable cell

2.2 Model name INR18650-20R

3.0. Nominal specifications

Item	Specification
3.1 Nominal discharge capacity	2,000mAh Charge: 1A, 4.20V, CCCV 100mA cut-off, Discharge: 0.2C, 2.5V discharge cut-off
3.2 Nominal voltage	3.6V
3.3 Standard charge	CCCV, 1A, 4.20 ± 0.05 V, 100mA cut-off
3.4 Rapid charge	CCCV, 4A, 4.20 ± 0.05 V, 100mA cut-off
3.6 Charging time	Standard charge : 180min / 100mA cut-off Rapid charge: 50min (at 25 °C) / 100mA cut-off
3.7 Max. continuous discharge (Continuous)	22A(at 25 °C), 60% at 250 cycle
3.8 Discharge cut-off voltage End of discharge	2.5V
3.9 Cell weight	45.0g max
3.10 Cell dimension	Height : 64.85 ± 0.15mm Diameter : 18.33 ± 0.07mm
3.11 Operating temperature (surface temperature)	Charge : 0 to 50 °C (recommended recharge release < 45 °C) Discharge: -20 to 75 °C (recommended re-discharge release < 60 °C)
3.12 Storage temperature (Recovery 90% after storage)	1.5 year -30~25 °C (1*) 3 months -30~45 °C (1*) 1 month -30~60 °C (1*)

Note (1): If the cell is kept as ex-factory status (50±5% SOC, 25 °C),
the capacity recovery rate is more than 90% of 10A discharge capacity
100% is 1,950mAh at 25 °C with SOC 100% after formation.

Spec. No.	INR18650-20R	Version No.	1.2	In-Young Jang
-----------	--------------	-------------	-----	---------------

60%	75%	80%	100%	100%
-----	-----	-----	------	------

Note: If charge temperature and discharge temperature is not the same, the interval for temperature change is 3 hours.

Percentage index of the discharge at 25 °C at 10A (=1,950mAh) is 100%.

7.7 Temperature dependence of charge capacity

Capacity comparison at each temperature, measured with discharge constant current 10A and 2.5V cut-off after the standard charge is as follows.

	Charge temperature					Discharge temperature
	0 °C	5 °C	25 °C	45 °C	50 °C	25 °C
Relative capacity	80%	90%	100%	95%	95%	

Note: If charge temperature and discharge temperature is not the same, the interval for temperature change is 3 hours.

Percentage index of the discharge at 25 °C at 10A (=1,950mAh) is 100%.

7.8 Charge rate capabilities

Discharge capacity is measured with constant current 10A and 2.5V cut-off after the cell is charged with 4.2V as follows.

	Charge condition	
Current	Standard 1A	Maximum rapid charge 4A
Cut-off	100mA	100mA
Relative Capacity	100%	98%

Note: Percentage index of the discharge at 25 °C at 10A (=1,950mAh) is 100%.

7.9 Discharge rate capabilities

Discharge capacity is measured with the various currents in under table and 2.5V cut-off after the standard charge.

	Discharge condition				
Current	0.40A	4A	10A	18A	20A
Relative Capacity	100%	97%	100%	97%	95%

Percentage index of the discharge at 25 °C at 10A (=1,950mAh) is 100%.

7.10 Cycle life

With standard charge and maximum continuous discharge.

Capacity after 250cycles,

Capacity $\geq$ 1,200mAh (60% of the nominal capacity at 25 °C)

7.11 Storage characteristics

Standard rated discharge capacity after storage for 1 month at 60 °C from the standard charged state is $\geq$ 90% of the initial 10A discharge capacity at 25 °C

7.12 Status of the cell as of ex-factory

The cell should be shipped in $50 \pm 5\%$ charged state. In this case, OCV is from 3.600V to 3.690V.

Spec. No.	ICR18650-26F	Version No.	0.0
-----------	--------------	-------------	-----

SPECIFICATION OF PRODUCT

for Lithium-ion Rechargeable Cell

Model : ICR18650-26F

May, 2009

**Samsung SDI Co.,Ltd.
Energy Business Division**

Spec. No.	ICR18650-26F	Version No.	0.0
-----------	--------------	-------------	-----

1. Scope

This product specification has been prepared to specify the rechargeable lithium-ion cell ('cell') to be supplied to the customer by Samsung SDI Co., Ltd.

2. Description and Model

2.1 Description Cell (lithium-ion rechargeable cell)

2.2 Model [ICR18650-26F](#)

3. Nominal Specifications

Item	Specification
3.1 Nominal Capacity	2600mAh (0.2C, 2.75V discharge)
3.2 Minimum Capacity	2550mAh(0.2C, 2.75V discharge)
3.3 Charging Voltage	4.2 ± 0.05 V
3.4 Nominal Voltage	3.7V
3.5 Charging Method	CC-CV (constant voltage with limited current)
3.6 Charging Current	Standard charge: 1300mA Rapid charge : 2600mA
3.7 Charging Time	Standard charge : 3hours Rapid charge : 2.5hours
3.8 Max. Charge Current	2600mA(ambient temperature 25℃)
3.9 Max. Discharge Current	5200mA(ambient temperature 25℃)
3.10 Discharge Cut-off Voltage	2.75V
3.11 Cell Weight	47.0g max
3.12 Cell Dimension	Height : 65.00mm max Diameter : 18.40mm max
3.13 Operating Temperature	Charge : 0 to 45℃ Discharge: -20 to 60℃
3.14 Storage Temperature	1 year : -20~25℃ (1*) 3 months : -20~45℃ (1*) 1 month : -20~60℃ (1*)

Note (1): If the cell is kept as ex-factory status (50% of charge),
the capacity recovery rate is more than 80%.

Spec. No.	ICR18650-26F	Version No.	0.0
-----------	--------------	-------------	-----

4. Outline Dimensions

See the attachment (Fig. 1)

5. Appearance

There shall be no such defects as scratch, rust, discoloration, leakage which may adversely affect commercial value of the cell.

6. Standard Test Conditions

6.1 Environmental Conditions

Unless otherwise specified, all tests stated in this specification are conducted at temperature $25 \pm 5^\circ\text{C}$ and humidity $65 \pm 20\%$.

6.2 Measuring Equipment

(1) Ammeter and Voltmeter

The ammeter and voltmeter should have an accuracy of the grade 0.5 or higher.

(2) Slide caliper

The slide caliper should have 0.01 mm scale.

(3) Impedance meter

The impedance meter with AC 1kHz should be used.

7. Characteristics

7.1 Standard Charge

This "Standard Charge" means charging the cell with charge current 1300mA and constant voltage 4.2V at 25°C for 3hours.

7.2 Standard Discharge Capacity

The standard discharge capacity is the initial discharge capacity of the cell, which is measured with discharge current of 520mA with 2.75V cut-off at 25°C within 1hour after the standard charge.

Standard Discharge Capacity $\geq 2550\text{mAh}$

7.3 Initial internal impedance

Initial internal impedance measured at AC 1kHz after rated charge.

Initial internal impedance $\leq 100\text{m}\Omega$

7.4 Temperature Dependence of Discharge Capacity

Capacity comparison at each temperature, measured with discharge constant current 520mA and 2.75V cut-off after the standard charge is as follows.

Charge Temperature	Discharge temperature			
25°C	-10°C	0°C	25°C	40°C
Relative Capacity	50%	80%	100%	80%

Note: If charge temperature and discharge temperature is not the same,

Spec. No.	ICR18650-26F	Version No.	0.0
-----------	--------------	-------------	-----

the interval for temperature change is 3 hours.

Percentage as an index of the capacity at 25 °C (=2550mAh) is 100%.

7.5 Temperature Dependence of Charge Capacity

Capacity comparison at each temperature, measured with discharge constant current 520mA and 2.75V cut-off after the standard charge is as follows.

	Charge temperature			Discharge temperature
	0 °C	25 °C	45 °C	25 °C
Relative Capacity	80%	100%	80%	

Note: If charge temperature and discharge temperature is not the same,
the interval for temperature change is 3 hours.

Percentage as an index of the capacity at 25 °C (=2550mAh) is 100%.

7.6 Charge Rate Capabilities

Discharge capacity is measured with constant current 520mA and 2.75V cut-off after the cell is charged with 4.2V as follows.

	Charge Condition			
Current	0.2C (520mA)	0.5C (1300mA)	1.0C (2600mA)	2.0C (5200mA)
Cut-off	7h or 0.05C	2.5h or 0.05C	2.5h or 0.05C	2.5h or 0.05C
Relative Capacity	100%	95%	90%	80%

Note: Percentage as an index of the capacity at 25 °C (=2550mAh) is 100%.

7.7 Discharge Rate Capabilities

Discharge capacity is measured with the various currents in under table and 2.75V cut-off after the standard charge.

	Discharge Condition			
Current	0.2C (520mA)	0.5C (1300mA)	1.0C (2600mA)	2.0C (5200mA)
Relative Capacity	100%	95%	90%	80%

Note: Percentage as an index of the capacity at 25 °C (=2550mAh) is 100%.

7.8 Cycle Life

Each cycle is an interval between the charge (charge current 1300mA) with 2.5h or

Spec. No.	ICR18650-26F	Version No.	0.0
-----------	--------------	-------------	-----

0.05C cut-off and the discharge (discharge current 1500mA) with 2.75V cut-off.
Capacity after 299cycles and plus 1 day, measured under the same condition
in 7.2

Capacity $\geq$ 1785mAh(70% of the capacity at 25℃)

7.9 Storage Characteristics

Capacity after storage for 30days at 25℃ from the standard charge,
measured with discharge current 1300mA with 2.75V cut-off at 25℃.

Capacity retention(after the storage) $\geq$ 2040mAh (80% of the capacity at 25℃)

7.10 Status of the cell as of ex-factory

The cell should be shipped in 50% charged state. In this case, OCV is from 3.65V to 3.85V.

8. Mechanical Characteristics

8.1 Drop Test

Test method: Cell(as of shipment or full charged) drop onto the oak-board
(thickness: $\geq$ 30mm) from 1.5m height at a random direction 6 times.

Criteria: No leakage

8.2 Vibration Test

Test method: Cell(as of shipment) is vibrated along 2 mutually
perpendicular axes with total excursion of 1.6mm and with
frequency cycling between 10Hz and 55Hz by 1Hz/min.

Criteria: No leakage

9. Safety

9.1 Overcharge Test

Test method: To charge the standard charged cell with 12V and 2.6A at 25℃
for 2.5 hours.

Criteria: No fire, and no explosion.

9.2 External Short-circuit Test

Test method: To short-circuit the standard charged cell by connecting positive and
negative terminal by less than 50m Ω wire for 3hours.

Criteria: No fire, and no explosion.

9.3 Reverse Charge Test

Test method: To charge the standard charged cell with charge current 2.6A
By -12V for 2.5 hours.

Criteria: No fire, and no explosion.

Spec. No.	ICR18650-26F	Version No.	0.0
-----------	--------------	-------------	-----

Test method: To heat up the standard charged cell at heating rate 5℃ per minute up to 130℃ and keep the cell in oven for 60 minutes.

Criteria: No fire, and no explosion.

10. Warranty

Samsung SDI will be responsible for replacing the cell against defects or poor workmanship for 15months from the date of shipping. Any other problem caused by malfunction of the equipment or mix-use of the cell is not under this warranty.

The warranty set forth in proper using and handling conditions described above and excludes in the case of a defect which is not related to manufacturing of the cell.

11. Others

11.1 Storage for a long time

If the cell is kept for a long time(3months or more), It is strongly recommended that the cell is preserved at dry and low-temperature.

11.2 Other

Any matters that specifications does not have, should be conferred with between the both parties.

11.3 PTC Specification

	PTC Specification (in the Cell)			
Item	Hold Current	Resistance	Power Dissipation	Resistance After Trip
Spec.	2.7A	9~18m Ω	Max. 2.5W	Max. 33m Ω

12. Packing

See Fig.2,
Package Drawing



路华能源科技（保山）有限公司

ROOFER ROOFER ENERGY TECHNOLOGY (BAOSHAN) CO., LTD

锂离子电芯规格书

Specification

for

Lithium-ion Rechargeable Cell

电芯型号: INR18650-2500A

Cell Type: INR18650-2500A

文件编号 Document No	PS-LPE-002	生效日期 Effective date	2018-04-11
版次 Edition	A03	页数 Pages	11
批准 Approved	审核 Checked	编制 Designed	
吴建峰	江峰	古建虎	
客户确认 Customer confirmation			



路华能源科技（保山）有限公司

ROOFER ROOFER ENERGY TECHNOLOGY (BAOSHAN) CO., LTD

1. Preface 前言

This Product Specification describes the technique requirements, test procedure and precaution notes of prismatic type Lithium-ion Rechargeable cell to be supplied to customer by Roof Energy Technology (BAOSHAN) CO., LTD

本标准规定了由路华能源科技（保山）有限公司生产的锂离子电芯的技术要求，测试方法及注意事项。

2. Description 说明

2.1 Product 产品: Lithium-ion Rechargeable cell 锂离子可充性电芯

2.2 Model (Type) 电芯型号: INR18650-2500A

3. Specification 标准

Item 项目	Specification 标准	Remark 备注
3.1 Capacity 容量	标称容量: 2500mAh 最低容量: 2450mAh	0.2C ₅ rate, 3.0V cut-off
3.2 Internal Impedance 内阻	≤60mΩ	AC (含PTC)
3.3 Nominal Voltage 额定电压	3.7V	From 4.20V to 2.75V
3.4 Charging Current (Std.) 标准充电电流	0.2C ₅	500mA 0~ 45°C
3.5 Discharge Current (Std.) 标准放电电流	0.2C ₅	500mA 0~ 45°C
3.6 Charging Current (Std.) 最大充电电流	0.5C ₅	1250mA 20~ 45°C
3.7 Discharge Current (Std.) 最大放电电流	1.0C ₅	2500mA 20~ 45°C
3.8 Maximum Instantaneous Discharge Current (Std.) 最大瞬间放电电流	2.0C ₅	5000mA 20~ 45°C
3.9 Charging Voltage 充电电压	4.20±0.05V	
4.0 End-of-charge Current 充电终止电流	0.02C ₅	50 mA At CV mode
4.1 Discharge Cut-off Voltage 放电终止电压	3.0 V	

This spec manual is the enterprise standard of ROOFER, without authorization, any pirate or circulation is prohibited. 4/11/2018
该规格书为路华公司企业标准,未经授权,不可翻印,传播。



路华能源科技（保山）有限公司

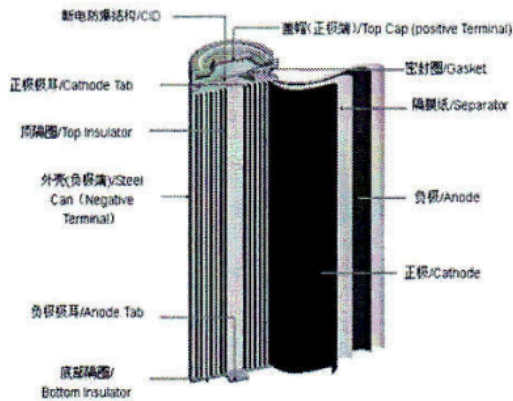
ROOFER ROOFER ENERGY TECHNOLOGY (BAOSHAN) CO., LTD

4.2 Operating Temperature 工作温度	Charge: 0 to 45℃ Discharge: -10 to 60℃	
4.3 weight 重量	MAX46.2g	
4.4Storage Temperature 贮存温度	1month: -5~45℃ 6month: 0~45℃	

4. Dimensions 尺寸

For details, please refer to annex A.
对于图形结构的详细资讯, 请参阅附件A。

5. Construction 电芯结构



A cell is made of cathode, anode, separator, can and header.
电芯由正极, 负极, 隔膜, 壳体 and 盖板组成。

6. Test Conditions 测试条件

6.1 Standard Test Conditions 标准测试条件

Unless otherwise specified, all tests stated in this Product Specification are conducted at temperature 23℃±2℃ and humidity 65%±20% RH.

若无特别要求, 此规格书上的产品测试条件均为温度: 23℃±2℃, 湿度: 65%±20% RH。

6.2 Standard Charge Method 标准充电制式

The "Standard Charge" means charging the Cell at a constant current of 0.2C₅A until the voltage is 4.20V, then charged at a constant voltage of 4.20V until its current is 0.01C₅A.

“标准充电”即在环境温度为23℃±2℃的条件下, 先以恒定电流0.2C₅A充电至4.20V, 再以4.20V的恒压充电至电流为0.01C₅A。

6.3 Quick Charge Method 快速充电制式

The "Quick Charge" means charging the Cell at a constant current of 0.5C₅A until the voltage is 4.20V,

This spec manual is the enterprise standard of ROOFER, without authorization, any pirate or circulation is prohibited. 4/11/2018
该规格书为路华公司企业标准, 未经授权, 不可翻印, 传播。

Product Specification

Product Name: Lithium-ion Cell

Model: HTCFR18650-1800mAh-3.2V

Make By: Wang Fuhui

Checked By: Zhou Hui

Approved By: Li Tao

Shandong Goldencell Electronics Technology Co.,Ltd

Headquarter

Add : Thailand Industrial Park, Hi-tech District,
Zaozhuang

City, Shandong Province, China.

Toll-free telephone : 400-812-5699

Tel: +86-632-5296888

Fax: +86-632-5292918

Postcode : 277800

Email: service@goldencell.biz

Branch office (Shenzhen)

Add: B905, Wuhan University Research Bldg., No. 2 Yue
xing Rd., Hi-
tech Industrial Park, Nanshan District, Shenzhen, China

Tel: +86-755-28891995

Fax : +86-755-28892486

Postcode : 518057

Web site: www.goldencellbattery.cn

1. Application Scope

This product specification describes product performance indicators of Lithium-ion cell produced by Shandong Golden-cell Electronics Technology Co., Ltd.

2. Model

HTCFR18650-1800mAh-3.2V

3. Appearance and Dimension



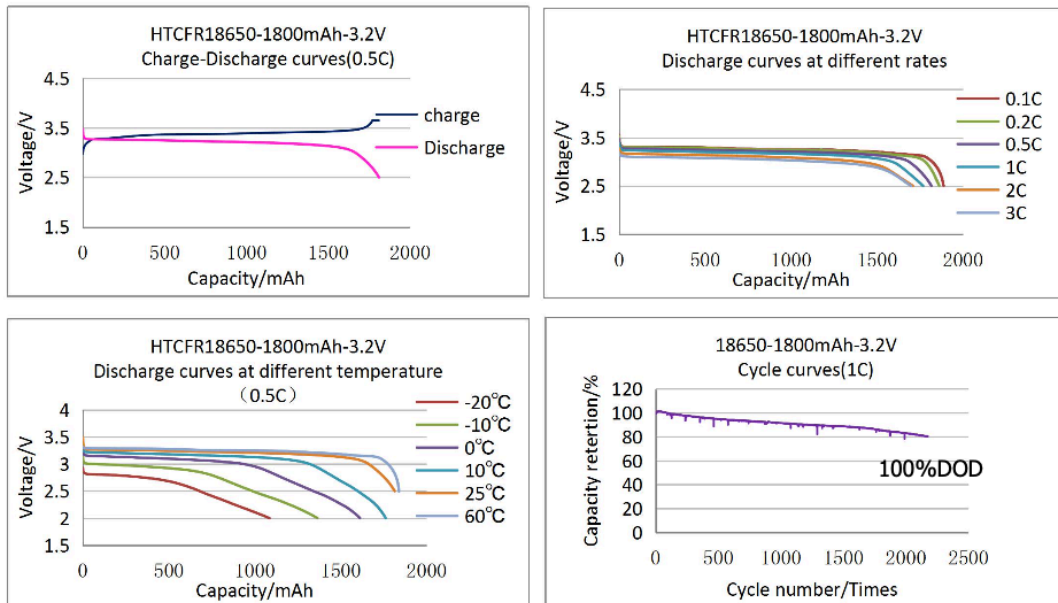
Item	Dimension(mm)
H	65.2±0.3
Φ1	8.2±0.15
Φ2	18.45±0.1
Φ3	18.30±0.1

4. Major Technical Parameters

NO.	Item	Standard	Note
1	Standard Capacity	1800mAh	0.2C,(current value of 1800mA at 1C)
2	Minimum Capacity	1750mAh	0.2C
3	Standard Voltage	3.2 V	
4	Alternating Internal Resistance	≤40mΩ	
5	Charge Conditions	Cut-off Voltage	constant-current charge to 3.65V at 0.5C, constant voltage charge to stop until 0.01C m A.
		Cut-off Current	
6	Max. Charging Current	1.8A	
7	Discharge Cut-off Voltage	2.5V	
8	Standard Discharge Current	0.9A	
9	Fast Discharge Current	1.8A	This current is the maximum current recommended for the combination of cores, and the specific value should be determined according to the combination structure. The maximum operating current is set at a temperature not exceeding 60 ℃.
10	Max. Continuous Discharge Current	5.4A	Only for single cell
11	Pulse Discharge Current	10A, 5s	
12	Cycle Characteristic	2000 times (100%DOD)	the residual capacity is no less than 80% of rated capacity at 1C rate.
		4000 times (80%DOD)	
		7000 times (50%DOD)	

NO.	Item	Standard	Note
13	Working Temperature	Charge: 0℃~55℃	
		Discharge: -20℃~60℃	
14	Storage Temperature	-20℃~55℃	Short-term storage (< 3 months)
15	Cell Weight	Approx 41.5g	

5. Characteristics Curves



6. Electrical Characteristics

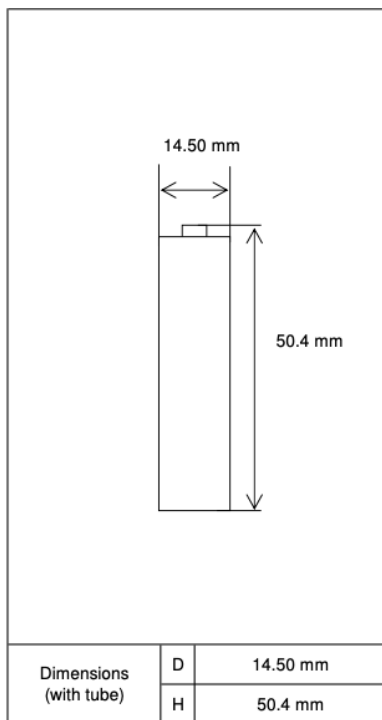
NO.	Item	Test Method	Standard
1	discharge capacity at normal temperature	After full charge, the experiment can be put on hold for 10 minutes; 0.2C discharge to 2.5V allows five repetitions. When the range of three consecutive experiments is less than 3% of the rated capacity, the experiment can be completed ahead of time and the maximum value of the test results can be obtained.	≥1750mAh
2	Discharge performance at different temperatures	After standard charging of normal batteries, it should be stored at least 12 hours in the constant temperature environment of - 20 ℃, - 10℃, 0℃, 10 ℃ and 25 ℃, respectively, and 5 hours of 60 ℃. Then discharge with 0.5C current to the corresponding termination voltage. When the ambient temperature is more than 15 ℃, the termination voltage is 2.5V, if less than 15 ℃, which is 2.0V.	discharge capacity /initial capacity *100% -20℃≥40%; 10℃>80; -10℃≥60%; 25℃≥100%; 0℃≥70%; 60℃≥95%.

NO.	Item	Test Method	Standard
3	Discharge performance at normal temperature different rate	After standard charging of normal batteries, it should be placed for 10 minutes at the prescribed ambient temperature. Then discharged to 2.5V at different rates of 0.2C, 0.5C, 1C, 2C and 3C, respectively. The capacity of batteries with different discharge rates was recorded, and the temperature rise T of batteries with different discharge rates was recorded synchronously.	discharge capacity / initial capacity *100% 0.1C: $\geq 100\%$ T: $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 0.2C: $\geq 100\%$ T: $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 0.5C: $\geq 100\%$ T: $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 1C: $\geq 95\%$ T: $\leq 15^{\circ}\text{C}$ 2C: $\geq 90\%$ T: $\leq 25^{\circ}\text{C}$ 3C: $\geq 85\%$ T: $\leq 30^{\circ}\text{C}$
4	Charge retention at normal temperature	Normal batteries are charged according to the standard. They are placed in open circuit for 28 days at room temperature, and then discharged to 2.5V at 0.5C. The recovery capacity of the battery was tested according to the charging and discharging standards.	storage capacity $\geq$ initial capacity *90% recovery capacity $\geq$ initial capacity *95%
5	Charge retention and capacity recovery capability at high temperature	After standard charging, normal batteries are placed open circuit for 7 days in the environment of $55 \pm 2^{\circ}\text{C}$. After the storage period expires, they are placed for 5 hours at room temperature, and then discharged to 2.5V at 0.5C. The recovery capacity of the battery was tested according to the charging and discharging standards	storage capacity $\geq$ initial capacity *90% recovery capacity $\geq$ initial capacity *95%
6	Cycle characteristic	After filling up the battery, stand for 10 minutes, then charge and discharge according to 1C. It is counted as a cycle. The interval between each cycle should not be less than 10 minutes, and the discharge capacity should end when it is less than 80% of the rated capacity.	≥ 2000 times

7. Safety Characteristics

NO.	Item	Test Method	Standard
1	Overcharge	Normal batteries are charged at 1C constant current until the charging termination voltage is 1.5 times or after charging time reaches 1h, then stop charging and the appearance changes of the batteries are observed for 1h.	No explosion, No fire.
2	Over Discharge	After normal charge, test the batteries' initial state. When the batteries are normal, discharge to 0V at 0.5C. Observe cell's variation of appearance.	No explosion, No fire.
3	External Short-circuit	After standard charging of normal batteries, direct short circuit positive and negative poles for 10 minutes, external line resistance should be less than 5 mΩ. When the temperature of batteries drops to 10 °C, the test is completed and the appearance changes of batteries are observed for 1 hour.	No explosion, No fire.
4	Thermal Abuse	The initial state of the normal battery was measured. After standard charging, the battery was placed in the oven. The temperature was increased to $130 \pm 2^{\circ}\text{C}$ at a rate of $(5 \pm 2^{\circ}\text{C})/\text{min}$ and kept for 30 minutes. Then the appearance of the battery was observed for one hour.	No explosion, No fire.
5	Drop	After standard charging of normal batteries, the initial state of the batteries was measured, and the test batteries were freely dropped from 1.5m height to flat cement ground, once in each direction.	No explosion, No fire.
6	Heavy Impact	A diameter of 15.8 mm steel rod is placed in the middle of the fully charged cell, then the weight of 10kg hammer from 1.0m height free falls to the cell upper.	No explosion, No fire.

Specifications

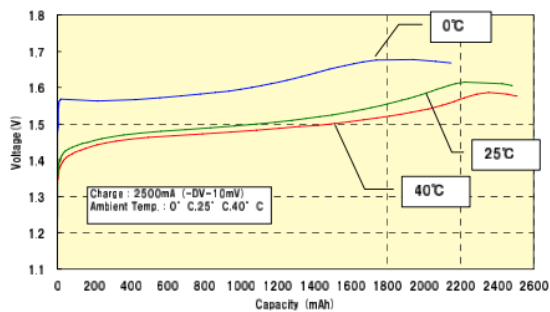


Type : Nickel-Metal Hydride Battery		Size : AA Consumer Type
Capacity ¹⁾	Typical	2550mAh
	Minimum	2450mAh
Nominal Voltage		1.2V
Charging Current x Time	Fast Charge ²⁾	2550mA × 1.1h
Ambient Temp.	Charge Condition	Fast Charge ²⁾
	Discharge Condition	0°C - 40°C
	Less than 90days	0°C - 50°C
	Less than 1year	-20°C - 40°C
Internal Impedance ³⁾ (after discharge to E.V.=1.0V)		Approx. 25mΩ (at 1KHz)
Weight ⁴⁾		Approx. 30 g
Size ⁴⁾ : (Diameter) x (Height)		φ:14.5mm X H:50.4mm

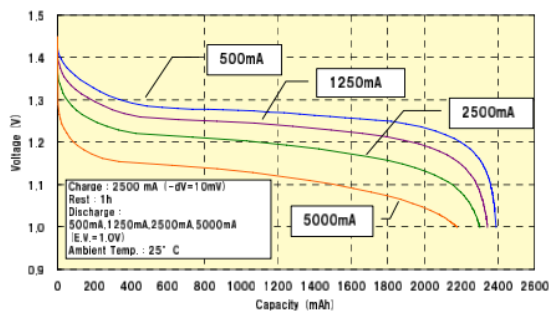
- 1)Single cell capacity under the following condition.
Charge : 250mA x 16h, Discharge : 500mA(E.V.=1.0V) at 25deg.C
2)Use recommended charging system.
3)After a few charge and discharge cycles under the above 1) condition.
4)With Label.

Typical Characteristics

Charge

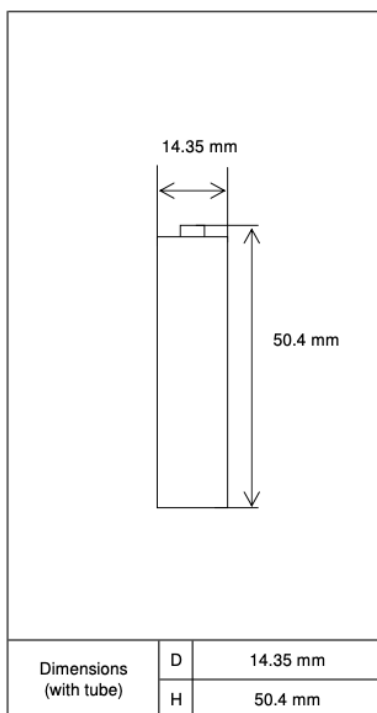


Discharge





Specifications



Type : Nickel-Metal Hydride Battery		Size : AA Consumer Type
Capacity ¹⁾	Typical	2000mAh
	Minimum	1900mAh
Nominal Voltage		1.2V
Charging Current x Time	Fast Charge ²⁾	2000mA × 1.1h
Ambient Temp.	Charge Condition	Fast Charge ²⁾ 0℃ - 40℃
	Discharge Condition 0℃ - 50℃	
	Storage Condition	Less than 90days -20℃ - 40℃
		Less than 1year -20℃ - 30℃
Internal Impedance ³⁾ (after discharge to E.V.=1.0V)		Approx. 25mΩ (at 1000Hz)
Weight ⁴⁾		Approx.27g
Size ⁴⁾ :(Diameter) x (Height)		14.35(D) x 50.4(H) mm

1) Single cell capacity under the following condition.

Charge : 200mA×16h, Discharge : 400mA(E.V.=1.0V) at 25°C

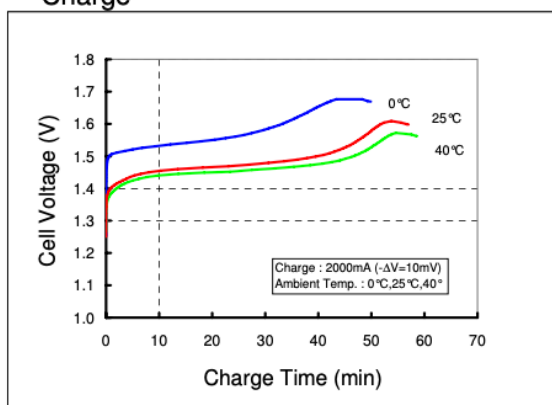
2) Use recommended charging system.

3) After a few charge and discharge cycles under the above 1) condition.

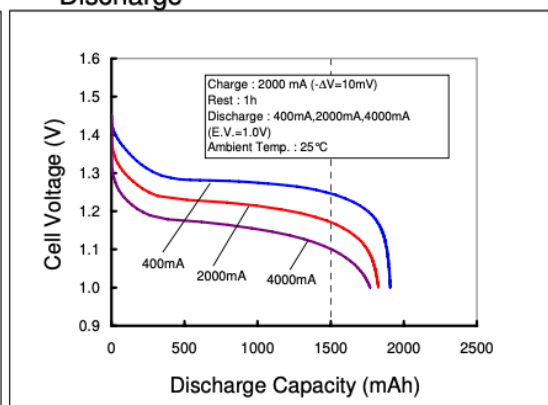
4) With tube.

Typical Characteristics

Charge



Discharge





KEEPPower TECHNOLOGY CO., LIMITED

ADD: 5F, Bldg 4, Fenmenao Industrial Park, Bantian, Shenzhen 518129, China

TEL: +86 755 8995 6056

FAX: +86 755 8930 9659

Li-ion Rechargeable Battery Data Sheet of KP Protected 18650 2600mAh

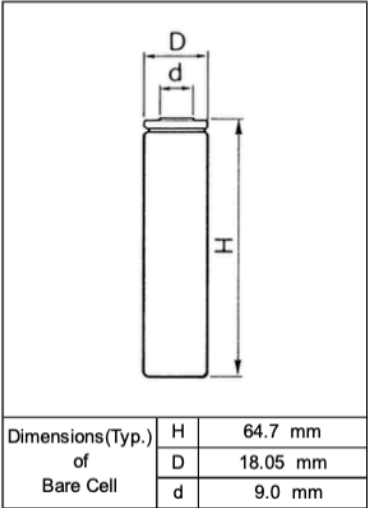
No.	Item	Details	Remarks
1.1	Product Name	Keppower Protected 18650 3.7V 2600mAh	
1.2	Supplier	Keppower Technology Co., Limited	
1.3	Cell	Sanyo UR18650FM 2600mAh	
1.4	Capacity	Min. 2500mAh; Normal: 2600mAh	Discharge:0.2CmA
1.5	Normal Voltage	3.70V	
1.6	Standard Charge voltage	4.20V	Full Charged Voltage
1.7	Standard Charge current	1300mA	
1.8	Charge Time(Std.)	3 hours	
1.9	Standard Discharge Cut-off Voltage	2.75V	
1.10	Standard Discharge current	520mA	
1.11	Standard Discharge cut off current	30mA	
1.12	Maximum Continuous Discharge current	5000mA	
1.13	Storage Temperature	-20℃~+60℃	Less than 1 month
1.14		-20℃~+45℃	Less than 3 months
1.15	Weight	Max 48.0g	
1.16	Size	(L)68.90mm*(D)18.50mm	

www.keppower.com.cn



Cell Type UR18650SA

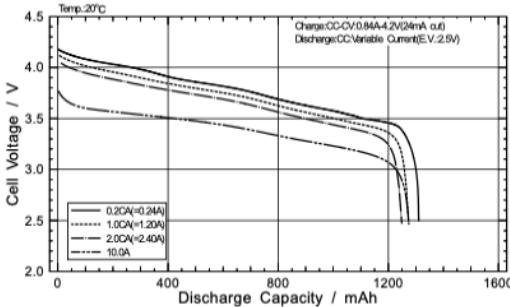
Specifications



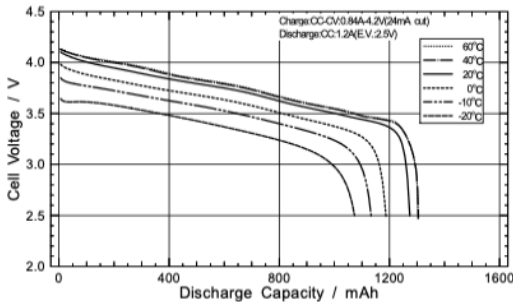
Nominal Capacity		Min.1250mAh
Nominal Voltage		3.7V
Charging Method		Constant Current -Constant Voltage
Charging Voltage		4.2V
Charging Current		Std.875mA
Charging Time		3hrs.
Ambient Temperature	Charge	0~+40°C
	Discharge	-20~+60°C
	Storage	-20~+50°C
Weight (Max.)		44.3g
Dimensions (Max.)	(D)	18.10mm
	(H)	64.80mm
Volumetric Energy Density		277Wh/l
Gravimetric Energy Density		104Wh/kg

Typical Characteristics

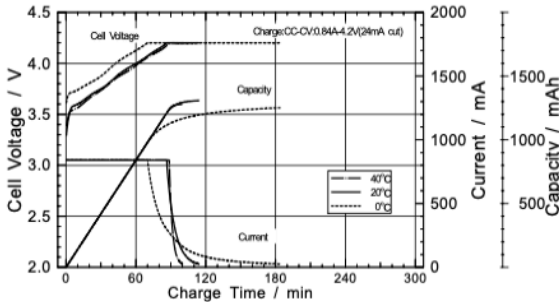
Discharge rate characteristics



Discharge temperature characteristics



Charge characteristics



Lithium-Ion Battery Specifications リチウムイオンバッテリー仕様

1. General 概要

1.1 Scope 適用範囲

This specification is applied to Lithium-Ion Rechargeable Batteries provided by Sony.
本仕様書はソニー製リチウムイオンバッテリーに適用する。

1.2 Product Category 製品カテゴリー

Lithium-Ion Rechargeable Battery リチウムイオンバッテリー

1.3 Cell Type 機種名

US18650VTC5A



1.4 Cell designation based on IEC61960. IEC61960 に基づく呼び方

INR19/66



1.5 Applicable Safety Standard 適用安全規格 (Registration name : US18650VTC5A)

UL1642: File No.MH12566
IEC62133 2nd Edition

2. Cell Rating セル定格

Item 項目		Rating 定格	Note 備考
2.1 Rated Capacity 定格容量		2500mAh	Discharge at 0.2ItA, 2.0Vcutoff after Standard Charge 0.2ItA, 2.0V 終止放電での容量規格値、充電は標準充電。
2.2 Maximum Charge Voltage 最大充電電圧		4.25V	
2.3 Cut Off Voltage 放電終止下限電圧		2.0V	
2.4 Continuous Maximum Charge Current 連続最大充電電流		6.0A	
2.5 Continuous Maximum Discharge Current 連続最大放電電流		35.0A	(With 80 deg temperature cut) (温度カット 80℃あり)
		30.0A	(Without 80 deg temperature cut) (温度カット 80℃なし)
2.6 Allowable Environment Temperature 使用雰囲気温度	Charge 充電	0~+60℃	Refer to the cell temperature spec of 2.8 for cell surface temperature. セル表面温度に関しては 2.8 のセル温度規格を参照のこと。
	Discharge 放電	-20~+60℃	
2.7 Weight 質量		47.1+/-1.5 g	

※ Cell condition at the shipment About 55% discharged. セル 出荷状態 約 55%放電

ソニーエナジー・デバイス株式会社
Sony Energy Devices Corporation

仕様書番号 Spec. No.	KU※※※※※	Ver.	0.3	仕様書ページ Spec. page	4/14
--------------------	---------	------	-----	----------------------	------

[Confidential]

Product Specifications (Tentative)

5.5 Electrical Performance 電氣的性能

Item 項 目	Condition 条 件	Specification 規格値
5.5.1 Open-Circuit Voltage 開路電圧	Shipping condition 出荷状態	3.40-3.80V and the OCV shall be within 0.04V on the same cell lot. 3.40V~3.80V 且つ同一ロット内の電圧差は0.04V以内
5.5.2.1 AC Impedance(1) 内部抵抗(1)	After standard charge within 3 days.(1kHz) 標準充電後 3日以内.(1kHz)	7mΩ~15mΩ
5.5.2.2 AC Impedance(2) 内部抵抗(2)	Shipping condition.(1kHz) 出荷状態(1kHz)	7mΩ~15mΩ
5.5.3.1 Capacity(1) 放電容量(1)	After standard charging. discharge at 0.2ItA(500mA) cut off voltage 2.0V 標準充電後、0.2ItA(500mA) 放電 2.0V 終止	2500mAh or more
5.5.3.2 Capacity(2) 放電容量(2)	After standard charging, Standard discharging 標準充電後、標準放電	2375mAh or more
5.5.3.3 Capacity(3) 放電容量(3)	After standard charging. discharge at 10A(10000mA) cut off voltage 2.5V 標準充電後、10A(10000mA) 放電 2.5V 終止	2250mAh or more
5.5.3.4 Capacity(4) 放電容量(4)	After standard charging. discharge at 30A(30000mA) cut off voltage 2.5V 標準充電後、30A(30000mA) 放電 2.5V 終止	1500mAh or more
5.5.3.5 Capacity(5) 放電容量(5)	After standard charging. discharge at 0.2ItA(500mA) cut off voltage 2.000V 標準充電後、0.2ItA(500mA) 放電 2.000V 終止	2500mAh or more
5.5.4 Charge/Discharge Cycle 充電放電サイクル	Charge at 4.2V, 4.0A, Cut-off current 100mA<->Discharge at 10A, 2.5V Cut-off After 500cycles 充電 4.2V,4.0A 100mA終止 <- ->放電 10A,2.5V 終止 500 サイクル後	1750mAh or more
5.5.5 Storage Characteristic 保存特性	After standard charging, stored at 23 °C for 28 days. Remaining capacity from 10A (2.5V cut off) discharging. 標準充電後、23°C- 28 日間保存 10A(2.5Vcut)放電での残存容量	2025mAh or more
	After above measurement, Recovery capacity by discharge at 10A, 2.5V cutoff after standard charge 残存容量測定後、 標準充電、10A(2.5Vcut)放電での回復容量	2140mAh or more
	After standard charging, stored at 45 °C for 28 days. Remaining capacity from 10A (2.5V cut off) discharging. 標準充電後、45°C- 28 日間保存 10A(2.5Vcut)放電での残存容量	1910mAh or more

ソニーエナジー・デバイス株式会社
Sony Energy Devices Corporation

仕様書番号 Spec. No.	KU※※※※※	Ver.	0.3	仕様書ページ Spec. page	7/14
--------------------	---------	------	-----	----------------------	------

[Confidential]

Product Specifications (Tentative)

Features & Benefits

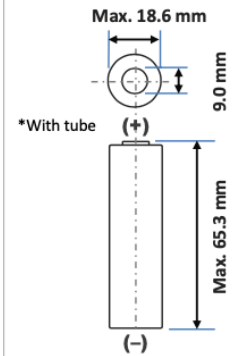
- High energy density and voltage
- Long, stable power with a flat discharge voltage
- Ideal for portable communications, portable computing, and robotics.

Specifications

Rated capacity ⁽¹⁾	Min. 2650mAh
Capacity ⁽²⁾	Min. 2700mAh Typ. 2800mAh
Nominal voltage	3.7V
Charging	CC-CV, Std. 1890mA, 4.30V, 3.0 hrs
Weight (max.)	49.0 g
Temperature	Charge: 0 to +45°C Discharge: -20 to +60°C Storage: -20 to +50°C
Energy density ⁽³⁾	Volumetric: 576 Wh/l Gravimetric: 204 Wh/kg

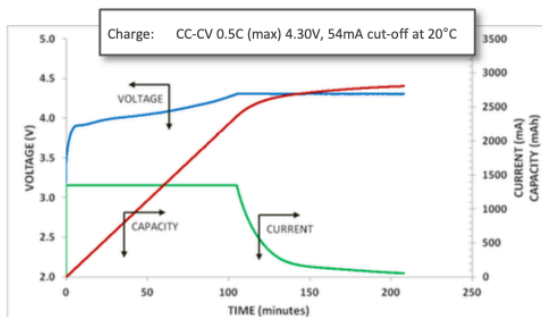
⁽¹⁾ At 20°C ⁽²⁾ At 25°C ⁽³⁾ Energy density based on bare cell dimensions

Dimensions

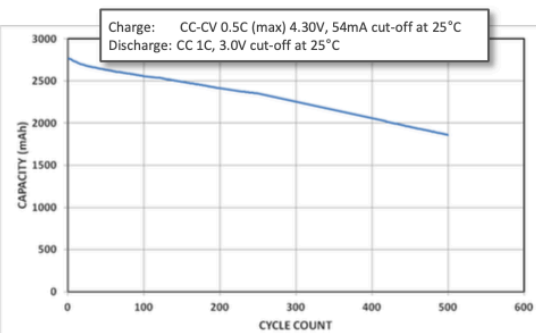


For Reference Only

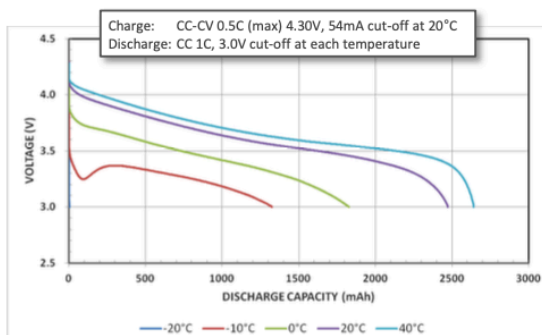
Charge Characteristics



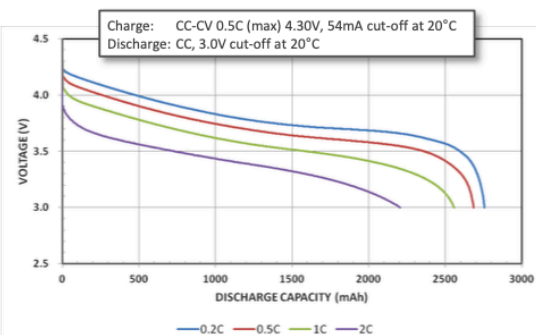
Cycle Life Characteristics



Discharge Characteristics (by temperature)



Discharge Characteristics (by rate of discharge)



The data in this document is for descriptive purposes only and is not intended to make or imply any guarantee or warranty.