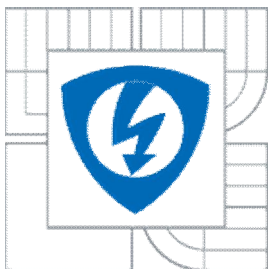




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**
ÚSTAV ELEKTROTECHNILOGIE

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY**

ELEKTRODY PRO LITHNO-IONTOVÉ BATERIE NA BÁZI KOBALTITANU LITHNÉHO

ELECTRODES FOR LITHIUM-IONS BATTERIES BASED ON LiCoO_2

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LIBOR NEJEDLÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2011

Sem vložit zadání

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá elektrodami na bázi kobaltitanu lithného lithno-iontových akumulátorů. První část práce je věnována charakteristice Li-ion baterií, elektrochemickým reakcím a vlastnostem elektrodoových materiálů. V další části je popsán experiment, který se týká vlivu dopování sodíku na výkon vrstevnatých materiálů lithiových akumulátorů. Materiály byly zkoumány pomocí metody cyklické voltametrie, impedanční spektroskopie a galvanostatického měření.

Klíčová slova

Lithno-iontové akumulátory, příměsi, kladná elektroda, záporná elektroda, prekurzor

Abstract

This master's thesis deals with electrodes for lithium-ions batteries based on LiCoO_2 . The first part of the project is devoted to the characteristics of Li-ion batteries, electrochemical reactions and characteristics of electrode materials. The next part describes an experiment that deals with the effects of NA doping on performance of layered materials for lithium secondary batteries. The materials were measured by cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and galvanostatic cycling.

Keywords

Lithium-ion batteries, admixtures, positive electrode, negative electrode, precursor

Bibliografická citace díla:

NEJEDLÝ, L. *Elektrody pro lithno-iontové baterie na bázi kobaltitanu lithného*. Brno, 2011. 61 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříkové, CSc. FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. 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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 26. 5. 2011

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za účinnou, metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále děkuji Prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, z Ústavu anorganické chemie AV ČR, za všestrannou pomoc při řešení diplomové práce.

Obsah

Seznam obrázků	7
Seznam tabulek	8
Úvod	9
1 Lithiové akumulátory	10
1.1 Lithium-iontové akumulátory	10
1.2 Lithno - polymerové akumulátory	11
2 Komponenty lithno-iontových akumulátorů	13
2.1 Interkalační proces	14
3 Kladné elektrodové materiály	16
3.1 Kladné elektrodové materiály	16
3.2 Nové interkalační materiály lithno- iontových baterií	17
4 Materiály pro záporné elektrody	19
4.1 Vlastnosti uhlíku	19
4.2 Super P	19
5 Elektrolyty	21
6 Výzkum vlivu sodíku na výkon vrstevnatých materiálů	22
6.1 Příprava zkoumaných materiálů	22
6.2 Výsledky výzkumu	23
7 Bezpečnostní ochrany akumulátorů	24
7.1 Bezpečnostní ventily	24
7.2 Další obvodové chrániče	25
7.3 Termistory PTC	26
8 Použité měřicí metody a měřicí přístroje	27
8.1 Cyklická voltametrie	27
8.2 Impedanční spektroskopie	28
8.3 Galvanostatické nabíjení/vybíjení	29
8.4 Metody analýz připravených materiálů	29
9 Příprava elektrodových materiálů	31
9.1 Použité měřicí přístroje	31
9.2 Příprava elektrodových materiálů	33
9.2.1 Příprava elektrodového materiálu vyrobeného z prekursorů dusičnanů	33
9.2.2 Příprava elektrodového materiálu vyrobeného z prekursorů uhličitánů	34
9.3 Výroba elektrody	36

10 Proměření připravených vzorků	37
10.1 Elektrody proměřené pomocí cyklické voltametrie	38
10.1.1 Porovnání scanů cyklické voltametrie jednotlivých materiálů	45
10.1.2 Zhodnocení měření	48
10.2 Elektrody proměřené pomocí impedanční spektroskopie	49
10.2.1 Impedance materiálů vyrobených z prekurzoru dusičnanů	49
10.2.2 Impedance materiálů vyrobených z prekurzoru uhličitanů	50
10.2.3 Zhodnocení měření	51
10.3 Elektrody proměřené pomocí galvanostatického cyklování	52
10.3.1 Porovnání nabíjecích/vybíjecích charakteristik jednotlivých materiálů	56
10.3.2 Zhodnocení měření	57
10.4 Rentgenová difrakční analýza	58
10.4.1 Zhodnocení měření	58
11 Závěr	59
12 Použitá literatura	60

Seznam obrázků

Obr. 1 Řez Li-ion článkem [3].....	11
Obr. 2 Elektrodová a celková reakce v Li-ion článku [2]	15
Obr. 3 Schéma elektrochemického procesu v Li-ion článku [2]	15
Obr. 4 Přehled krystalových struktur: a) vrstevnatá struktura b) spinelová struktura c) olivínová struktura.....	18
Obr. 5 Snímek uhlíku Super P. Vlevo: vysoce strukturovaný shluk sloučených primárních částic. Vpravo: primární částice [9].....	20
Obr. 6 Princip vodivého polymerního PTC termistoru. Poloha keramických částic: a) při normální provozní teplotě a b) při zvýšené teplotě [15]	26
Obr. 7 a) Průběh přikládání potenciálu b) Polarizační křivka [17]	27
Obr. 8 Randlesův ekvivalentní obvod [17]	28
Obr. 9 Dry box Braun LabMaster Obr. 10 Potenciostat BIOLOGIC VSP	31
Obr. 11 Elektrodová testovací cela [19].....	32
Obr. 12 Graf cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor dusičnany).....	38
Obr. 13 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)	39
Obr. 14 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)	40
Obr. 15 Graf cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)	41
Obr. 16 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitany)	42
Obr. 17 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitany)	43
Obr. 18 Graf cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany, tabletováno)	44
Obr. 19 Cyklická voltametrie vzorků - 1.scan (prekurzor dusičnany).....	45
Obr. 20 Cyklická voltametrie vzorků - 1.scan (prekurzor uhličitany).....	45
Obr. 21 Cyklická voltametrie vzorků - 3.scan (prekurzor dusičnany).....	46
Obr. 22 Cyklická voltametrie vzorků - 3.scan (prekurzor uhličitany).....	46
Obr. 23 Cyklická voltametrie vzorků - 5.scan (prekurzor dusičnany).....	47
Obr. 24 Cyklická voltametrie vzorků - 5.scan (prekurzor uhličitany).....	47
Obr. 25 Impedance vzorků před cyklováním (prekurzor dusičnany)	49
Obr. 26 Impedance vzorků po cyklování (prekurzor dusičnany)	49
Obr. 27 Impedance vzorků před cyklováním (prekurzor uhličitany)	50
Obr. 28 Impedance vzorků po cyklování (prekurzor uhličitany)	50
Obr. 29 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor dusičnany)	52
Obr. 30 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany). 53	
Obr. 31 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany). 53	

Obr. 32 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)	54
Obr. 33 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)	54
Obr. 34 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)	55
Obr. 35 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)	55
Obr. 36 Nabíjecí/vybíjecí charakteristiky jednotlivých vzorků (prekurzor dusičnany)	56
Obr. 37 Nabíjecí/vybíjecí charakteristiky jednotlivých vzorků (prekurzor uhličitany)	56

Seznam tabulek

Tab. 1 Porovnání parametrů nejpoužívanějších baterií [2]	12
Tab. 2 Charakteristika kladných elektrodových materiálů [2]	18
Tab. 3 Prekurzory pro přípravu $\text{Li}_{1,09}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$	33
Tab. 4 Přehled použitých prekurzorů	34
Tab. 5 Hmotnostní a procentuální zastoupení materiálů	36
Tab. 6 Hodnoty cyklické voltametrie vzorku LiCoO_2 (prekurzor dusičnany)	38
Tab. 7 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)	39
Tab. 8 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)	40
Tab. 9 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)	41
Tab. 10 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitany)	42
Tab. 11 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitany)	43
Tab. 12 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany, tabletováno)	44
Tab. 13 Přehled nabíjecích/vybíjecích kapacit (prekurzor dusičnany)	57
Tab. 14 Přehled nabíjecích/vybíjecích kapacit (prekurzor uhličitany)	57
Tab. 15 Výsledky rentgenové analýzy	58

Teoretická část

Úvod

Lithno-iontové baterie, dále Li-ion, byly na trh uvedeny v roce 1991 a v průběhu 20 let se staly hlavními zdroji elektrické energie pro přenosné elektronické přístroje, zejména bezdrátové telefony a přenosné počítače. Dnešní svět si bez Li-ion baterií nelze představit. Současné lithno-iontové baterie, které jsou označovány jako baterie první generace, se skládají z kobaltitanu lithného (LiCoO_2) a z grafitu. Pro přenosné aplikace se používají akumulátory s kapacitou v rozmezí 550 mAh až 2,5 Ah a pro stacionární aplikace až 45 Ah. V důsledku těchto skutečností je v současné době velký zájem o vývoj lithno-iontových baterií a jejich zdokonalování ve vědeckých a technologických společnostech. Velká část tohoto vývoje je zaměřena na zdokonalení kladné elektrody lithiových článků, neboť její zlepšení může mít velký vliv na celkový výkon článku.

Tato diplomová práce se zabývá elektrodami pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO_2 s cílem zlepšení jejich vlastností vůči přebíjení. Teoretická část práce je zaměřena na přehled kladných elektrodových materiálů a porovnání jejich vlastností mezi sebou. Další část je věnována materiálům pro záporné elektrody a bezpečnostním prvkům používaným v těchto bateriích. V praktických aplikacích je vyžadováno, aby Li-ion baterie splňovaly často specifické požadavky na výkon a rozměry pro různá elektronická zařízení. Proto musí být tyto baterie vybaveny bezpečnostními obvody a dalšími bezpečnostními prvky, které např. v případě přehřátí v důsledku přebíjení zabrání roztržení baterie.

Praktická část se zabývá přípravou aktivních hmot pro kladné elektrody. Jedná se o materiály na bázi kobaltitanu lithného obohaceného příměsí sodíku. Pro tento účel byly vytvořeny dvě sady vzorků, přičemž v jedné byl materiál vytvořen z prekurzorů dusičnanů a v druhé z prekurzorů uhličitanů. Cílem diplomové práce je výzkum vlivu různého množství sodíku na vrstevnatý elektrodový materiál LiCoO_2 , jeho proměření a porovnání výsledků.

1 Lithiové akumulátory

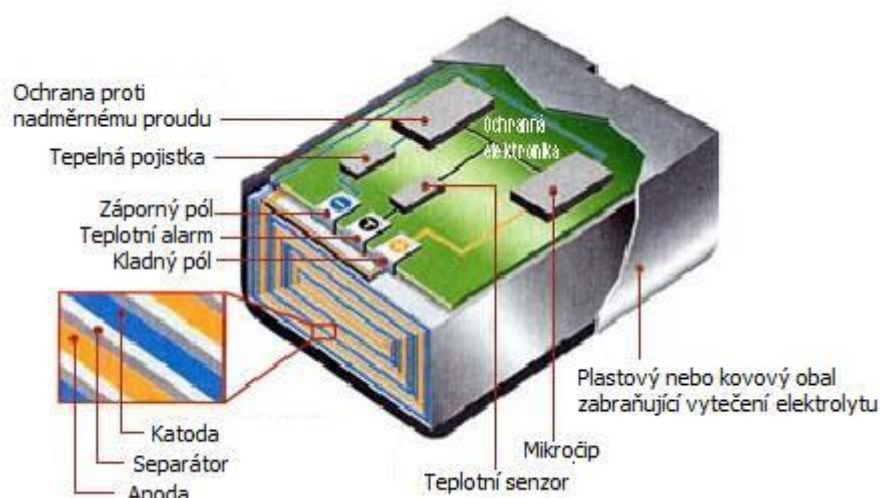
1.1 Lithium-iontové akumulátory

Díky své vysoké energetické hustotě vytlačuje tento typ současné NiCd a NiMH články z mobilních přístrojů a dalších přenosných přístrojů. Nejdříve se jako materiál pro zápornou elektrodu využívalo kovové lithium, protože je velmi reaktivní a žádný jiný prvek nedosahuje tak vysokého záporného napětí. Veliký problém, kvůli kterému se kovové lithium přestalo používat, je ten, že silně reaguje na vzdušnou vlhkost a dochází ke vzniku dendritů na záporné elektrodě vedoucí často ke zkratu. Dnes se používá pouze v primárních článcích. Nyní se využívají jen lithné ionty, které interkalují do aktivních materiálů. Jako kladný aktivní materiál se nejčastěji využívá LiCoO_2 (kobaltitan lithný) nebo LiMn_2O_4 , LiFePO_4 či LiNiO_2 a jako záporný materiál uhlík. Tato kombinace dává jmenovité napětí 3,6V.

Elektrolyt je založen na bázi lithných solí (nejčastěji se používá LiPF_6) a agresivních organických rozpouštědel (propylen- nebo ethylenkarbonát) - pokud vyteče, hrozí poleptání pokožky či koroze uvnitř přístroje. Tomuto nebezpečí čelí většina výrobků uzavřením do stabilního kovového pláště. Separátor, který odděluje elektrody, se obvykle vyrábí buď z tkaného nebo plstěného nylonu. Tento materiál je relativně porézní na to, aby mohl zajistit mikroporézní polypropylenovou iontovou vodivou cestu pro elektrolyt. Mikroporézní membrána z polypropylenu, typicky gerald, se využívá jako plynová bariéra a zároveň nabízí minimální iontový odpor. Pokud je tato plynová bariéra mokrá, je poměrně měkká, a proto je umístěna mezi dvěma vrstvami tkaninového separátoru a tím je zajištěna její větší pevnost.

Dále se tyto akumulátory nesmí vybíjet pod určité napětí (přibližně 3V) nebo přebíjet (přibližně 4,2V), protože by došlo k narušení struktur aktivních materiálů a tím i ke snížení výkonu nebo zničení článku. Proto v obalu akumulátoru bývá zalit mikročip s potřebnými senzory, který zabraňuje přehřátí a roztržení v případě přebíjení článku. Mají větší vnitřní odpor (až 10x větší než NiCd), a proto nemohou dodávat tak vysoké proudy jako NiCd. Lithno-iontové akumulátory pojmu při stejné velikosti asi třikrát více energie než klasické niklkadmiové akumulátory, jsou lehčí a nemají paměťový efekt, čímž je dána jejich velká přednost. Jejich životnost se pohybuje mezi 500-1500 nabíjecími cykly. Před nabíjením je není nutno úplně vybíjet. Za 24 hodin je u nich samovybíjení zanedbatelně malé, teprve po měsíci postrádají necelých 10 % energie. Avšak jejich vysoká hustota energie není zadarmo, výrobní náklady jsou ve srovnání s typy NiCd a NiMH o 30% až 50% vyšší. Mohou pracovat v teplotách -30°C až 60°C.

[1] [2]



Obr. 1 Řez Li-ion článkem [3]

1.2 Lithno - polymerové akumulátory

Lithno - polymerový (Li-pol) akumulátor používá namísto tekutého elektrolytu pevný. Ten tedy nemůže vytéci a článek proto nepotřebuje žádný masivní ochranný obal - stačí pokovená nebo hliníkem pokrytá umělohmotná fólie. Odpadá tu i jinak obvyklý separátor, neboť odstup elektrod zajišťuje přímo pevný elektrolyt. Elektrolyt tvoří polymerový kompozit (jako je polyakrylonitril) obsahující lithiové soli.

Vynikají především nízkou hmotností a vysokou energetickou hustotou. Uvnitř článků dochází ke zcela odlišným chemickým reakcím než u článků NiCd nebo NiMH, proto vyžadují zcela jiné zacházení. Jmenovité napětí Li-pol článku je 3,6 V (na rozdíl od 1,2 V u NiCd a NiMH akumulátorů). V provozu nesmí, tak jako u Li-ion akumulátorů, v žádném případě napětí článku překročit 4,2V při nabíjení nebo poklesnout pod 3V. Překročení těchto hodnot znamená nevratné poškození akumulátoru, proto je nutné pro nabíjení používat speciální nabíječ. [4][5]

Tyto akumulátory jsou zcela bezpečné, avšak při nedodržení správného postupu při nabíjení, stejně jako zkrat článku, vedou k přehřátí článku a jeho poškození vyvíjenými plyny. Pokud teplota uvnitř článku překročí cca 150 °C, dojde k nastartování exotermní chemické reakce (reakce doprovázená vývojem tepla), která může samovolně pokračovat i při odpojení

nabíječe. V důsledku toho může dojít k explozi článku a ke vzniku požáru, neboť vystříknutá náplň článku se na vzduchu sama vznítí. [4][5]

Oproti NiCd a NiMH článkům je zásadní výhodou, že Li-pol články je možno spojovat do sad nejen sériově (a dosáhnout tak vyššího napětí při stejné jmenovité kapacitě), ale i paralelně (vedle sebe, kapacita článků se sčítá, stejně jako maximální velikost dodávaného proudu). Podmínkou je důkladný výběr článků, jejich napětí se nesmí lišit o více než 0,01 V, musí být ze stejné výrobní série a mít za sebou stejnou historii používání. Oproti NiCd a NiMh článkům nevyžadují Li-pol akumulátory úvodní formování, ale je možné, že během několika úvodních cyklů se bude využitelná kapacita poněkud zvyšovat. Li-pol akumulátory také není třeba před nabíjením vybíjet - je tak např. možno zcela bezpečně nabíjet akumulátory vybité na 50%.

V porovnání s typem Li-Ion je Li-Pol při stejné kapacitě asi o 10% až 15% lehčí, ale o 10% až 20% objemnější. Během času ztrácí kapacitu rychleji než článek Li-Ion, ale lépe snáší nižší teploty. Tyto akumulátory lze vyrobit extrémně ploché (o tloušťce jen několik milimetrů) a v libovolném tvaru - dají se dokonce v širokých mezích formovat a ohýbat.

[4][5]

Tab. 1 Porovnání parametrů nejpoužívanějších baterií [2]

	Jmenovité napětí [V]	Specifický výkon [W/kg]	Měrná hustota energie [Wh/kg]
NiMh	1,2	1000	30-100
Ni-Cd	1,2	1400	40-60
Li-ion	3,6	1800	150-250
Li-pol	3,7	3000	130-200

Výhody a nevýhody li- ion akumulátorů

Výhody:

- velký teplotní rozsah
- dlouhá životnost
- uzavřené články (tedy bezúdržbové)
- dlouhá skladovatelnost
- nízké samovybíjení
- nemá paměťový efekt
- vysoká měrná energie a koncentrace energie
- vysoká coulombická a energetická účinnost
- vysoký výkon

Nevýhody:

- pořizovací cena
- degraduje ve vysokých teplotách
- potřeba ochranných obvodů
- snížení kapacity při přebíjení
- válečkové konstrukce nabízejí nižší energetickou hustotu než NiCd a NiMH

[2]

2 Komponenty lithno-iontových akumulátorů

Elektrochemické aktivní materiály v Li-ion bateriích pro kladnou elektrodu jsou oxidy lithia a pro zápornou elektrodu uhlík. Tyto materiály jsou nalisovány na kovovou fólii, která slouží jako proudový kolektor. Výsledný materiál pro kladnou elektrodu je tvořen pojivem, typicky polyvinylidem fluoridem (PVDF) nebo kopolymerem polyvinylidenhexafluoropropylenem fluoridem (PVDF-HFP) a vodivým ředidlem, obvykle černé uhlí nebo grafit s velkou povrchovou plochou. V bateriích, které pracují s kapalným elektrolytem, jsou kladné a záporné elektrody elektricky izolovány mikroporézní polyetylenovou nebo polypropylenovou separátorovou vrstvou. V bateriích s gelovým elektrolytem jsou od sebe odděleny právě vrstvou gel- polymerového elektrolytu nebo vrstvou tuhého elektrolytu.

Od představení Li-ion baterií firmou SONY v roce 1990 vznikla široká paleta variant. Jeden typ gel-polymerových baterií využívá stejných materiálů jako baterie, které používají

kapalné elektrolyty, ale v jiné konstrukci, jenž umožňuje vyrobit články tenčí. Gel-polymerové baterie, označované na trhu též jako polymerové Li-ion baterie, jsou výrobky, kde mikroporézní separátorová vrstva, používaná v tradičních bateriích, je nahrazena vrstvou PVDF-HFP nebo jiným polymerem. Tato vrstva je impregnována kapalným elektrolytem a pevný proudový kolektor ve formě fólie je nahrazen otevřeným kolektorem ve formě kovové mřížky.

V gel- polymerových člancích jsou kladné, separátorové a záporné vrstvy vázané polymerem a mohou být na sebe laminovány do formy monolitického zařízení . Navzdory těmto rozdílům může být aktivní chemický článek identický ve válcových nebo hranolových Li-ion bateriích. [2]

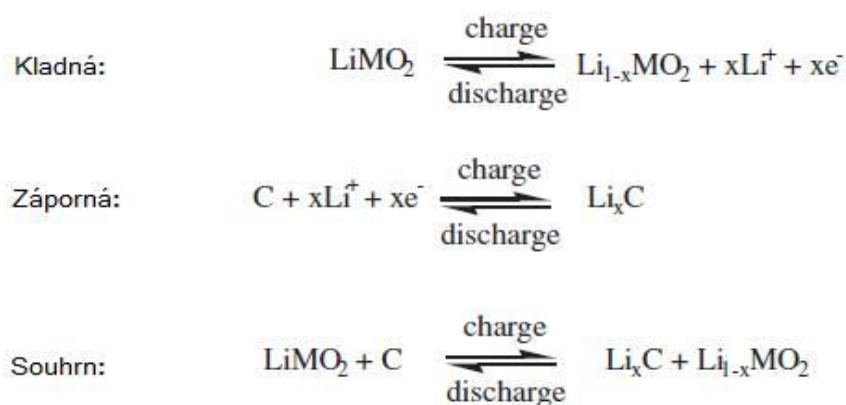
2.1 Interkalační proces

Aktivní materiály v Li-ion člancích pracují na reverzibilním včleňování lithia do interkalačního procesu. Je to topotaktická reakce, kdy jsou ionty lithia reverzibilně odebírány nebo vkládány do hostitele bez významných strukturálních změn hostitele. Materiál kladné elektrody v Li-ion člancích je oxid kovu, který má buď vrstevnatou, nebo tunelovou strukturu. Grafitový uhlík je materiál záporné elektrody a má vrstevnatou strukturu podobnou grafitu. Takto oxid kovu, grafit a jiné materiály zastávají funkci hostitele, do kterých se včleňují ionty lithia (hosté) a společně vytvářejí sendvičové struktury.

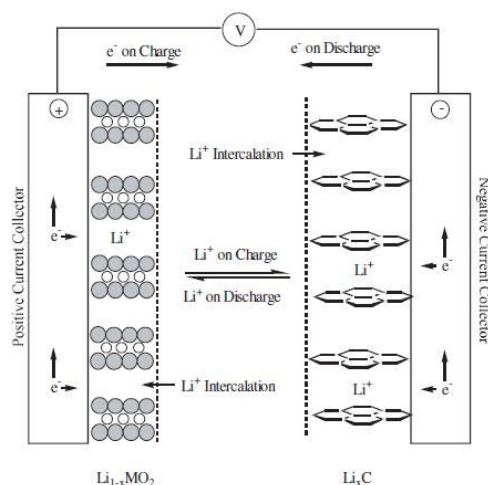
Interkalační materiály, původně objeveny v Číně před 2 700 lety, byly v druhé polovině minulého století pouze předmětem chemického výzkumu. Dnes interkalační sloučeniny tvoří základ pro řadu technologií, které sahají od supravodičů po katalýzu. Interkalační materiály, které se běžně používají, obsahují grafit, vrstevnaté silikáty - jako je slída ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$), jíly a vrstevnaté přechodné kovové dichalogenidy - jako je TiS_2 . Interkalace různých elektronových donorů (včetně lithia a elektronových akceptorů, jako jsou halogenidy) do grafitu je stále studována. Oblast grafitových interkalačních sloučenin je velmi bohatá jak v chemické rozmanitosti, tak hloubce studia. [2][6]

Zvláštní zajímavostí na poli Li-ion baterií je práce na interkalaci alkalických kovů z grafitu a souvisejících uhlíků, zejména Li_xC_6 ($0 < x < 1$). Je-li Li-ion článek nabíjen, kladný materiál oxiduje a záporný materiál redukuje. V tomto procesu jsou lithné ionty odebírány

z kladného materiálu a jsou včleňovány do materiálu záporného, jak je znázorněno na obr. 2. V tomto schématu LiMO_2 představuje oxid kovu kladného materiálu a uhlík (C) záporný materiál. Obrácený děj nastává při vybíjení. Kovové lithium se v článcích nepoužívá. Li-ion baterie jsou méně reaktivní, více bezpečnější a mají větší počet cyklů než dobíjitelné lithiové baterie, využívající kovové lithium jako zápornou elektrodu. Nabíjecí/vybíjecí proces Li-ion článku je znázorněn na obr. 3. [2]



Obr. 2 Elektrodová a celková reakce v Li-ion článku [2]



Obr. 3 Schéma elektrochemického procesu v Li-ion článku [2]

3 Kladné elektrodové materiály

3.1 Kladné elektrodové materiály

Výzkumy vhodných materiálů pro kladné elektrody lithno- iontových baterií byly zaměřeny na materiály s vysokou energetickou hustotou. Prvním z těchto materiálů byl materiál LiCoO_2 , který dosahuje provozního napětí 3,9 V vs lithium, zatím co záporná grafitová elektroda dosahuje vůči lithiu nejnižšího napětí, a to 0,1 V. Oba materiály vykazují vysokou hmotnostní a objemovou specifickou kapacitu. Hledání materiálů pro kladné elektrody s vysokou hustotou energie jako je LiCoO_2 pro lithno- iontové baterie je obtížné. Různé výzkumy jsou zaměřeny na hledání materiálů s vyšším napětím nebo/a vyšší kapacitou než LiCoO_2 .

Dalším zkoumaným materiálem byl materiál LiMn_2O_4 , který má spinelovou strukturu, dosahuje napětí 3,95- 4,1 V a jeho teoretická kapacita je 148 mAh/g. Tento materiál byl vyvinut jako alternativa k materiálu LiCoO_2 , nicméně dosahuje nižší kapacity. Jako jednou z možností může být řada dalších 5 V lithiových interkalačních materiálů založených na spinelové struktuře manganu. Mezi tyto materiály patří $\text{Li}[\text{Ni}^{2+}_{1/2}\text{Mn}^{4+}_{3/2}]\text{O}_4$ se supermřížkovou strukturou a napětím 4,75 V vs lithium. Tzn. přibližně o 0,8 V vyšší napětí než u LiCoO_2 , přičemž nabíjecí kapacita je 135 mAh/g. Lze tedy očekávat vyšší energetickou hustotu při kombinaci $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ a záporné grafitové elektrody. [7][8]

LiNiO_2 je izostrukturální s LiCoO_2 , vykazuje vyšší kapacitu než LiCoO_2 , ale nižší provozní napětí. Protože materiály LiNiO_2 a LiCoO_2 (nebo $\alpha\text{-LiAlO}_2$) jsou tvořené pevným roztokem, byly důkladně zkoumány jejich kombinace, jako je například $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$. Tyto kladné elektrodové materiály obvykle vykazují vyšší nabíjecí kapacitu než LiCoO_2 . Nicméně jejich provozní napětí, které je nižší než u LiCoO_2 , po přepočítání na energetickou hustotu, znehodnotí jejich vyšší kapacitu.

Vrstevnatý materiál LiMnO_2 je také izostrukturální s LiCoO_2 . Bohužel je strukturálně nestabilní v důsledku přesunu iontů manganu, při němž dochází k vytváření neuspořádané spinelové struktury. S cílem stabilizovat LiMnO_2 bylo provedeno několik studií. Bylo zjištěno, že pokud je více než 50% iontů lithia odstraněno během nabíjení, má tendenci se přeměňovat na spinelovou strukturu. Této přeměně ve spinelovou strukturu lze zabránit

výměnou poloviny iontů Mn za chrom. V tomto případě je kapacita (190 mAh/g) větší než kapacita, které se může dosáhnout nezávislou redukční reakcí, jako například Mn^{3+} na Mn^{4+} . To znamená, že jsou zúčastněny ionty chromu, jejichž oxidační číslo je od Cr^{3+} do Cr^{6+} . Naneštěstí používání chromu je nežádoucí, protože Cr^{6+} je toxické. [7][8]

V roce 2001 byly navrženy, jako možné alternativy místo materiálu LiCoO_2 , lithium nikl mangan oxidy s nebo bez kobaltu. $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ se skládá z Co^{3+} , Ni^{2+} a Mn^{4+} , zatím co $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ se skládá z Ni^{2+} a Mn^{4+} . Přestože provozní napětí $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ je o něco nižší než u LiCoO_2 , nabíjecí kapacita je větší, takže lithno-iontové baterie skládající se z $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a grafitové elektrody jsou ekvivalentní nebo lepší než současné lithno-iontové baterie složené z LiCoO_2 a grafitové elektrody s ohledem na energetickou hustotu. Materiály $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ dosahují téměř stejného provozního napětí a nabíjecí kapacity jako $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Nicméně jejich příprava je obtížnější a specifická krystalová struktura je stále neznámá. I malé množství iontů niklu v lithiových stranách má velký vliv na velikost kapacity. Tento materiál vykazuje nabíjecí kapacitu 200 mAh/g. Přestože materiál $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ještě není zcela prostudován, má lepší vlastnosti než LiCoO_2 a má podobnou charakteristiku jako $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. V budoucnosti by mohl nahradit materiál LiCoO_2 v kladných elektrodách lithno-iontových baterií.

[7][8]

3.2 Nové interkalační materiály lithno-iontových baterií

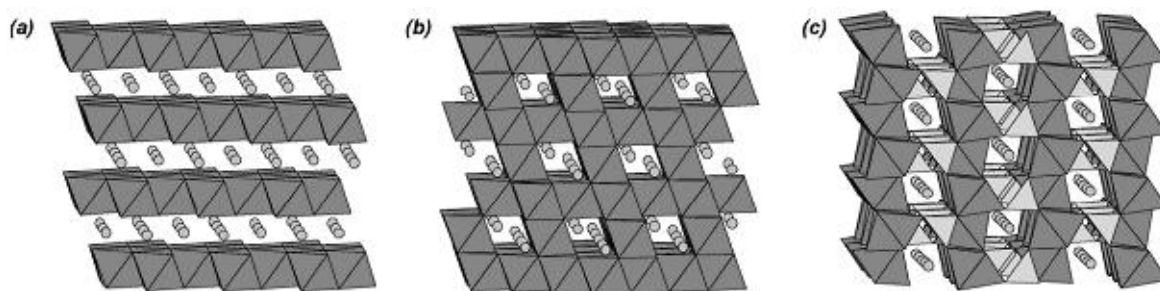
Další skupinou materiálů, které mají hexagonální stohování iontů oxidů, jsou materiály s olivínovou strukturou. Nejzajímavější z těchto materiálů je LiFePO_4 , mezi jehož výhody patří, že je složený z netoxických a levných materiálů.

Bylo zjištěno, že k extrakci lithia ze struktury nedochází snadno, pokud olivínová struktura obsahuje Mn, Co nebo Ni; avšak v případě LiFePO_4 k ní snadno dochází. Odstranění lithia z LiFePO_4 nastane při rozpouštěcí reakci s pohybem dvoufázového rozhraní, ve kterém je FePO_4 formováno na potenciál 3,43 V vs Li. U tohoto materiálu lze dosáhnout teoreticky specifické kapacity 170 mAh/g. Dále bylo zjištěno, že extrakce/vkládání lithia z/do materiálu má dobré reverzibilní schopnosti po mnoho cyklů.

Tyto materiály nemají tak velkou tendenci ztrácet kyslík a reagovat s organickými rozpouštědly elektrolytů jako materiály s vrstevnatou strukturou a také jsou bezpečnější při

vyšších teplotách. Díky tomu mají předpoklady pro použití v mnoha aplikacích, například v automobilech a tam, kde vznikají bezpečnostní otázky při používání jiných kladných elektrodoých materiálů.

[7][8]



Obr. 4 Přehled krystalových struktur: a) vrstevnatá struktura b) spinelová struktura c) olivínová struktura [7]

Tab. 2 Charakteristika kladných elektrodoých materiálů [2]

Materiál	Kapacita [mAh/g]	Pracovní napětí [V]	Výhody nebo nevýhody
LiCoO ₂	155	3.88	Nejpoužívanější, Co je drahý
LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂	190	3.70	Přijatelná cena
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	220	3.76	Nejvyšší specifická kapacita
LiNiO ₂	200	3.55	Nejvíce exotermicky rozkladatelný
LiMn ₂ O ₄	120	4.00	Mn je levný, málo toxický, nejméně exotermicky rozkladatelný
LiFePO ₄	160	3.30	Použití při vysokých teplotách, vyšší bezpečnost, dobré skladovací vlastnosti, nevýhodou je nižší kapacita než u ostatních li-ion baterií

4 Materiály pro záporné elektrody

Jako první se používal pro zápornou elektrodu materiál z kovového lithia pro jeho vysokou kapacitu. Ovšem díky bezpečnostním problémům s kovovým lithiem se začal průmysl soustředit na využití interkalace lithných iontů do uhlíku, protože uhlíkové elektrody jsou stabilnější.

První Li-ion baterie, které byly uvedeny na trh, využívaly jako záporný elektrodový materiál koks. Materiály z koksu nabízejí dobrou kapacitu (180 mAh/g) a jsou stabilnější v přítomnosti propylen karbonátu (PC – základ elektrolytů) oproti grafitovým materiálům. Poruchy, které mohou nastat v koksových materiálech, jsou přichycení vrstev potlačující reakce nebo jejich odlupování v přítomnosti propylen karbonátu. V polovině devadesátých let většina Li-ion článků využívala elektrody z grafitu, zejména Mesocarbon Microbead (MCMB) carbon. MCMB uhlík nabízí vyšší kapacitu, 300 mAh/g, a malou povrchovou plochu. Tím jsou zajištěny menší ztráty kapacity a dobré bezpečnostní vlastnosti. V současné době se pro záporné elektrody používá široká škála typů uhlíků. Některé články využívají přírodní grafit, který je levný, zatímco jiné články využívají tvrdé uhlíky, které nabízejí vyšší kapacitu než grafitové materiály. [2]

4.1 Vlastnosti uhlíku

Ideální materiál by měl mít co největší kapacitu a žádné kapacitní ztráty. MCMB uhlíky nabízí dobrou kapacitu 300 mAh/g a jejich ztrátová kapacita je 20 mAh/g. Levnější grafitové materiály sice dosahují vyšší kapacity 350mAh/g, ale také mají větší ztrátovou kapacitu 50 mAh/g a většinou mají menší hustotu energie než MCMB uhlíky. Teoretická specifická kapacita uhlíku (LiC_6) je 372 mAh/g. Tvrdé uhlíkové materiály nabízejí vyšší kapacitu, větší jak 1000 mAh/g, ale nebyly příliš rozšířeny, protože mají větší ztrátovou kapacitu a vyšší napětí (1V vs. Lithium) než grafitové materiály. [2]

4.2 Super P

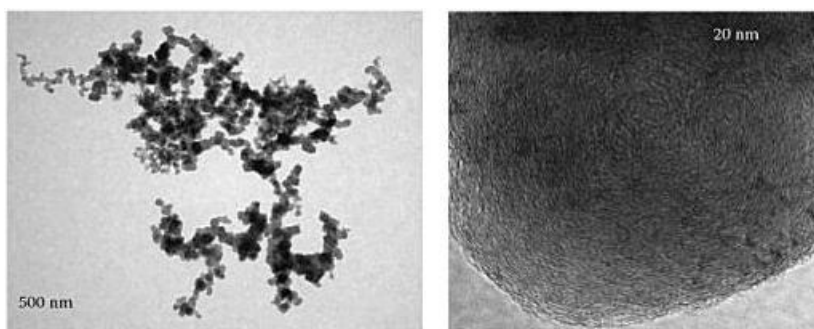
Mechanismus tvorby černého uhlíku je založen na formování jádra nebo růstu center pro primární uhlíkové částice, dále růstem a sloučením jader do soustředných primárních částic a sdružování primárních částic do primárních shluků. V některých případech také

růstem sekundárních shluků, které se vytváří pyrolytickým nanášením na povrch shluku. Tyto shluky jsou seskupovány pomocí Van der Walsových sil.

Vodivé uhlíky jsou vysoce strukturované shluky primárních částic uhlíku o velikosti několika desítek nanometrů. Velikost těchto částic u materiálu Super P je 40 nm. Typické primární částice mají soustřednou strukturu složenou z opakujících se uhlíkových vrstev. Na obr. 5 lze vidět vysoce strukturovaný shluk vodivého uhlíku Super P. Je zde vidět zvětšený obraz téměř kulovitých primárních částic. Čím více je tento uhlík strukturovaný, tím menší je požadovaná koncentrace uhlíku ve směsi s dielektrickými či polovodivými materiály.

Shluknutí primárních částic uhlíku vytváří prázdná místa. Výsledný „mrtvý“ objem je závislý na velikosti a tvaru shluků, seskupení shluků a pórovitosti primárních částic. Proto lze strukturu uhlíku uvažovat jako součet počtu prázdných prostorů na jednotku hmotnosti, tedy [9][10]

- 1) mezishluková místa
- 2) meziprostor bez shluků
- 3) mezičásticová pórovitost a póry částic



Obr. 5 Snímek uhlíku Super P. Vlevo: vysoce strukturovaný shluk sloučených primárních částic. Vpravo: primární částice [9]

Čím více strukturované jsou tyto shluky, tím větší je objem těchto dutin. Objem těchto dutin je vyjádřen pomocí tzv. čísla absorpce oleje (OAN- oil absorption number). To je určeno k měření objemu dutin a tedy k určení průměrné úrovně struktury. Čím vyšší je číslo OAN, tím více je struktura shluků komplexnější. Velké smykové síly, které vznikají při intenzivním mísení nebo lisování během disperze uhlíku do kapaliny nebo elastomeru, nemají vliv na primární částice, ale mohou porušit primární shluky uhlíku. Toto narušení je doprovázeno poklesem čísla OAN a vede ke zvýšení odporu elektrody. Nedávnými výzkumy bylo experimentálně prokázáno, že mechanické vlastnosti uhlíku jsou převážně ovlivňovány jeho elektrickým stavem. [9][10]

5 Elektrolyty

Elektrolyty jsou klíčovými prvky elektrochemických zařízení, zvláště tam, kde jsou elektrody tvořeny vysoce reaktivními materiály. Výběr elektrolytu je rozhodující z hlediska výkonu a bezpečnosti lithno- iontových baterií. Elektrolyty pro tyto baterie se většinou skládají ze soli rozpuštěné ve dvou nebo více rozpouštědlech. Je to proto, neboť na elektrolyty jsou kladeny různorodé a často i protichůdné požadavky, které nelze splnit jedinou sloučeninou. Tyto požadavky jsou například - vysoká tekutost versus vysoká dielektrická konstanta, proto jsou často současně používána rozpouštědla s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Sůl je rozpuštěná v binárním nebo termálním roztoku rozpouštědel z ethylenkarbonátu (EC) a lineárních karbonátů, jako je dimethylkarbonát (DMC), diethylkarbonát (DEC) a ethylmethylkarbonát (EMC). Mezi nejčastěji používané elektrolyty (soli) patří LiClO_4 , LiPF_6 a LiBF_4 . [11][12]

LiClO_4 (chloristan lithný) byl populární elektrolyt pro jeho snadnou rozpustnost a vysokou vodivost (9 mS/cm v EC/DMC při 20°C), stejně jako pro vysokou anodickou stabilitu. Ve srovnání s ostatními solemi má výhody v tom, že je méně hygroskopická a je stabilní při okolní vlhkosti. Nicméně vysoký oxidační stav chloru v chloristanu z něj dělá silný oxidant, který za určitých podmínek (např. vysoká teplota) snadno a bouřlivě reaguje s většinou organických látek. Nyní je už spíše používán jen pro laboratorní testy, jelikož se s ním snadno manipuluje a je levný.

V dnešní době je nejvíce používaným elektrolytem elektrolyt LiPF_6 (hexafluorofosfát), neboť splňuje mnohostranné požadavky, které jsou kladeny při různých kompromisech a omezeních. Nabízí vysokou iontovou vodivost (<10 mS/cm v EC/DMC při 20°C). Nevýhodou však je jeho velká citlivost na okolní vlhkost, rozpouštědla a vysoké teploty, což způsobuje obrovské potíže při jeho přípravě a čištění. [12]

Gel polymerové elektrolyty (GPE) jsou atraktivní pro lithno-iontové baterie, díky kombinaci výhod tekutého elektrolytu (vysoká iontová vodivost) a pevného elektrolytu (bezpečnost). V GPE jsou polymerní matrice důležité pro fixaci elektrolytu. Mezi matrice, které jsou nejvíce vhodné pro použití v těchto elektrolytech, patří polyakrylonitril (PAN), poly (vinyliden difluorid) (PVDF), poly (methyl metakrylát) (PMMA) a poly (etylenoxid) (PEO). GPE s těmito maticemi vykazují vysokou iontovou vodivost, obvykle přes 10 mS/cm

při pokojové teplotě. Nicméně, mechanické vlastnosti většiny z nich jsou špatné, protože impregnace tekutého elektrolytu do polymerní matrice vede ke změkčení polymeru. Jeden ze způsobů, jak tento problém vyřešit, je použít pro mechanické posílení polyetylen (PE) nebo netkanou textilií. Bohužel, použitím těchto prostředků pro zpevnění matrice klesne iontová vodivost gelového elektrolytu, a tak je třeba tyto gely ještě vylepšit pro použití v lithno-iontových bateriích. [13]

6 Výzkum vlivu sodíku na výkon vrstevnatých materiálů

Pracovníci na univerzitě Hanyang v Korei se zabývali vlivem dopování Na na vlastnosti vrstevnatých $\text{Li}_{1.1-x}\text{Na}_x[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ materiálů pro lithno-iontové baterie. Níže je popsán postup přípravy tohoto materiálu a jejich dosažené výsledky.

6.1 Příprava zkoumaných materiálů

Pomocí sol- gel metody byly připraveny vrstevnaté $\text{LiNa}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) prášky používající kyselinu glykolovou jako chelatačního činidla. $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ byly rozpuštěny v destilované vodě a poté přikapávány do neustále míchaného vodného roztoku glykolové kyseliny. Molární poměr kyseliny glykolové a kovových iontů byl stejný. PH roztoku bylo udržováno kolem hodnoty sedm, přidáváním hydroxidu amonného (NH_4OH). Výsledný roztok byl vypařován při $70\text{ }^\circ\text{C} - 80\text{ }^\circ\text{C}$, dokud nebyl sol průhledný. Jako další se odpařila voda, čímž se sol proměnil ve viskózní průhledný gel. Vzniklé gelové prekurzory byly žíhány, při teplotě $480\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 hodin na vzduchu, pro eliminaci organických látek. Výsledné prášky byly lisovány na pelety, dále žíhány při $900\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin na vzduchu a potom chlazeny při pokojové teplotě.

Prášky byly podrobeny rentgenové analýze, kde bylo použito $\text{Cu K}\alpha$ záření k určení krystalické fáze syntetizovaného materiálu. Při výrobě kladných elektrod bylo smícháno 20 mg připraveného $\text{Li}_{1.1-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ s 12 mg vodivých pojiv (8 mg TAB a 4 mg grafitu). Směs byla nalisována na 200 mm^2 nerezovou tkaninu, která sloužila jako proudový kolektor a sušena při teplotě $130\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 hodin ve vakuové peci. Testované články

byly katodou, kovové lithium anodou a byly oddělené porézním polypropylenovým filmem. Jako elektrolyt byl použit 1M LiPF₆ ve směsi etylen karbonátu (EC) a diethyl karbonátu (DEC) v poměru 1:1. Článek byl sestaven v boxu s argonem. Nabíjecí/vybíjecí měření byla provedena v rozmezí 2,0 a 4,6 V s proudovou hustotou 40 mA/g při 30 °C. [14]

6.2 Výsledky výzkumu

Byla provedena rentgenová analýza (XRD) materiálů Li_{1.1-x}Na_xNi_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}O₂ (x = 0, 0.05, 0.1 a 0.2) připravených při 900 °C.. Všechny vzorky mají fázově-čistou vrstevnatou strukturu bez příměsných fází. To znamená, že Li_{1.1-x}Na_xNi_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}O₂ má stejnou strukturu jako LiNiO₂ a LiCoO₂ formovanou při různých hodnotách x. Toto je připisováno homogennímu míchání kovů na atomární úrovni použitím sol-gel syntetické metody. [14]

První nabíjecí/vybíjecí napěťové cykly Li_{1.1-x}Na_xNi_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}O₂ (x = 0, 0.05, 0.1 a 0.2) článků byly změřeny mezi 2.0 a 4.6V při konstantní proudové hustotě 0.4 mA/cm². Všechny články vykazovaly velmi hladké a konzistentní nabíjecí/vybíjecí průběhy. Nicméně, v důsledku zvýšení obsahu Na byly první nevratné kapacity malé, vzhledem ke snížení obsahu lithia. Napěťové charakteristiky Li/Li_{1.1-x}Na_xNi_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}O₂ článků se dramaticky nezměnily ani po 50 cyklech. To naznačuje, že lithium bylo reverzibilně vkládáno/ odjímáno do uspořádané vrstevnaté struktury. Dále byly proměřeny vybíjecí kapacity v závislosti na počtu cyklů jako funkce závislosti množství Na nahrazeného v Li_{1.1-x}Na_xNi_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}O₂ elektrodě. Li/Li_{1.1-x}Na_x[Ni_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}]O₂ (x = 0) článek zpočátku dosahoval vybíjecí kapacity 200 mAh/g. Nicméně, vybíjecí kapacita se postupně snižovala s počtem cyklů na 160 mAh/g (po 50 cyklech). Avšak pro množství x = 0.05 a 0.1 Na v dopované elektrodě se množství uchované kapacity výrazně zlepšilo, ačkoli počáteční kapacita článku se snížila v důsledku zvýšení obsahu sodíku. Například, Li/Li_{1.05}Na_{0.05}[Ni_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}]O₂ článek vykazoval počáteční vybíjecí kapacitu 195 mAh/g a jeho vybíjecí kapacita po 50 cyklech byla 180 mAh/g. To odpovídá 92% počáteční vybíjecí kapacity. Je vysoce pravděpodobné, že sodík stabilizuje strukturu pilířovým efektem. [14]

Dále byl změřen vliv náhrady Na v Li/Li_{1.1-x}Na_x[Ni_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}]O₂ (0 ≤ x ≤ 0.2) článcích na míru schopnosti cyklovat při různých proudových hustotách s potenciálovým rozsahem 2.0-4.6 V. Články byly nabíjeny při konstantní proudové hustotě 0.4 mA/cm² před každým vybíjecím testováním. Vybíjecí kapacita se pomalu snižovala se vzrůstající proudovou hustotou. Z naměřených dat bylo zjištěno, že normalizovaná vybíjecí kapacita

elektrody dopované Na je vyšší, než u elektrody bez Na při vyšší proudové hustotě. Získaná normalizovaná vybíjecí kapacita $\text{Li/Li}_{1.1-x}\text{Na}_x[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ ($x = 0.05, 0.1$) článků byla více než 80% z 0.1C ($0.2\text{mA}/\text{cm}^2$). Toto zvýšení vybíjecí kapacity jasně demonstruje výhody elektrod dopovaných Na. Tyto závěry byly učiněny na základě toho, že ionty sodíku zřejmě zastávají funkci pilířů ve struktuře.

Dále byly proměřeny impedanční charakteristiky $\text{Li}_{1.1-x}\text{Na}_x[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05$) elektrod jako funkce obsahu sodíku měřeného při pokojové teplotě po prvním cyklu. Při dopování vzorku Na měl vzorek menší půlkruh ve srovnání se vzorkem bez Na, což naznačuje, že elektrody obsahující 5 % sodíku mají nižší impedanci než elektrody s nulovým obsahem sodíku. Je zřejmé, že ionty sodíku v lithiových vrstvách usnadňují pohyb lithiových iontů. [14]

7 Bezpečnostní ochrany akumulátorů

Převládající mechanismus v lithiových bateriích, který zajišťuje jejich bezpečný provoz, je založen na omezení protékajícího proudu. Proudový omezovač, součástka s kladným teplotním koeficientem, je navržený tak, aby reagoval na vysoké teploty. Při provozu těchto zařízení hraje roli několik faktorů, a to: teplo vytvořené v akumulátoru, teplotně izolační vlastnosti obalu, okolní teplo, kumulace tepla v akumulátoru a dále rozsah a trvání výboje. Kromě ochrany proti nadměrným proudům, které mohou být příčinou poškození akumulátoru, musí proudová ochrana tolerovat normální a přechodové přepětí. Celková velikost ochranného obvodu se musí vlézt do velmi malého prostoru a obvod musí být relativně levný. Je třeba zdůraznit, že baterie chráněné pomocí vnějších elektronických zařízení, jako jsou prvky PTC a integrované obvody, mají nejen vyšší výrobní náklady, ale také nižší energetickou hustotu. [15][16]

7.1 Bezpečnostní ventily

Klasickými bezpečnostními mechanismy těchto zařízení jsou bezpečnostní ventily, dále proudové chrániče, jako jsou pojistky a jističe. Bezpečnostní ventily se otevírají při náhlém zvýšení tlaku, při kterém hrozí únik plynu z článku. Vytvoří-li se uvnitř článku tlak,

plastová laminátová membrána je proražena špičkou, která je zabudována do ventilu v horní části článku. Tím je umožněno bezpečné uvolnění plynu a zabránění nebezpečnému prasknutí pláště článku. Bezpečnostní ventily mohou být konstruovány pro provoz na určité přednastavené teplotě, která je běžnou provozní teplotou článku. V dnešní době jsou ventily zálohované dalšími bezpečnostními zařízeními. Při situacích, kdy dochází k elektrickému přetížení článku, je článek chráněn dalšími součástkami, jako jsou součástky s teplotním koeficientem, které zareagují dříve než bezpečnostní ventily. Pokud jsou baterie vystaveny velkému mechanickému namáhání, pomáhají ventily k uvolnění tlaku a tím brání zvýšení teploty v článku. [15]

7.2 Další obvodové chrániče

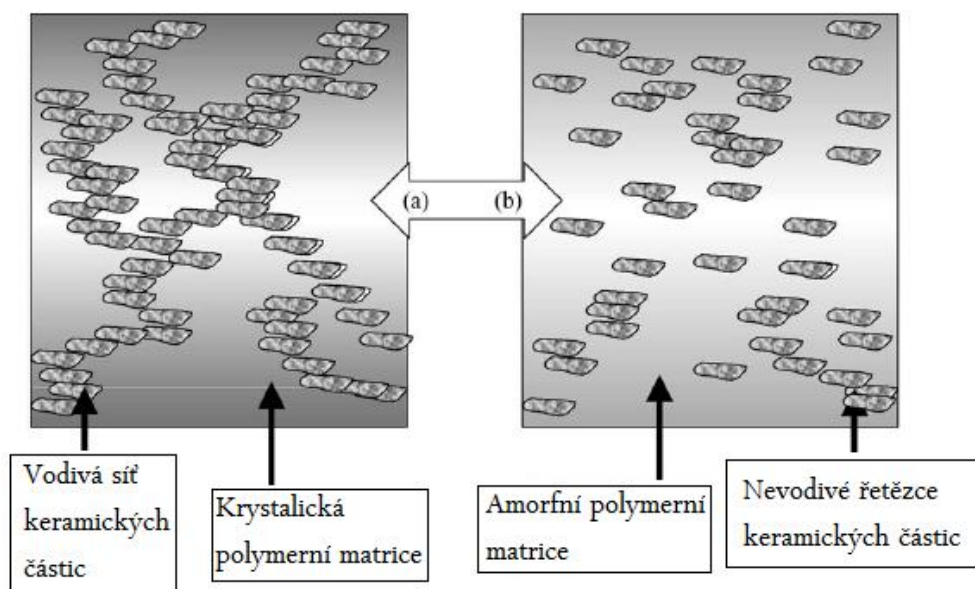
K ochraně výkonových baterií mohou být použity další proudové chrániče, jako jsou magnetické spínače, bimetalové termostaty a elektronické ochranné moduly, jež neustále monitorují změny teploty uvnitř baterie.

Mezi tyto součástky patří termistory, které budou popsány níže. Jsou citlivé na změnu teploty uvnitř baterie, a tím poskytují informace pro externí ovládání pomocí kalibrovaného odporu. Termistor může být umístěn v nabíječce baterií. Je vhodný pro použití tam, kde jsou požadované specifické podmínky nabíjení a regulování nabíjecího proudu baterie. Na rozdíl od článků s vodným elektrolytem, které mají vnitřní vyrovnávací mechanismus jako je rekombinace plynu, lithno- iontové články vyžadují externí nabíjecí/vybíjecí ochranný systém, zejména při použití ve speciálních aplikacích. Tento ochranný systém může být realizován pomocí elektronického ovládacího obvodu. Nicméně, náklady na výrobu tohoto obvodu jsou malé, ve srovnání s náklady na výrobu samotné baterie. Základní obvod se skládá z vnějšího obvodu, řízeného mikroprocesorem, založeného na technologii MOSFET. Vnější obvod se aktivuje, pokud článek v baterii dosáhne určitého stavu nabití/vybití dříve než ostatní články. Tím je zajištěno rovnovážné nabíjení článků v jedné baterii a zabránění jejich poškození vlivem přebíjení/vybíjení. Takto je nabíjecí/vybíjecí proces pozastaven do té doby, než se dosáhne opět vyrovnaného stavu. Tyto obvody mohou sloužit také jako indikátor stavu nabití lithno- iontových článků, také mohou být navrženy jako napětově citlivé, a tak sloužit k zapnutí nebo vypnutí nabíjecího/vybíjecího obvodu. [15][16]

7.3 Termistory PTC

Mohou se použít buď klasické keramické termistory nebo vodivé polymerní termistory. Vodivé polymerní PTC součástky jsou nelineární PTC termistory, založené na polymerních kompozitech a vodivých částicích. Je známo, že při teplotě nad teplotou jejich skelného přechodu (T_g) se polymer transformuje do amorfního stavu a opět se vrací do svého krystalického stavu, jakmile klesne teplota pod jejich T_g . Při běžných provozních teplotách, vodivé částice, vložené do krystalické polymerní matrice, kladou procházejícímu proudu nízký odpor. Při zvýšené teplotě (typicky 125°C), se polymerová struktura změní do amorfního stavu. S tím je spojené rozšiřování vodivých cest v matrici mezi vloženými částicemi, čímž se rapidně zvýší odpor součástky. Tímto se sníží proud na relativně malou a bezpečnou úroveň. Po rozpojení obvodu součástka chladne, následuje návrat polymerní matrice zpět do normálního stavu a návrat odporu součástky na nízkou hodnotu.

Vodivé polymerní proudové PTC omezovače mají stále ještě nějaké nedostatky. Ačkoli mohou zareagovat v několika milisekundách, jejich odezva je stále pomalejší než u klasických pojistek. Jsou také limitovány maximálním proudem a napětím. Nicméně, ve srovnání s keramickými termistory mají při běžném provozu nižší odpor, což znamená, že nemají vliv na běžný provoz baterie. [15]

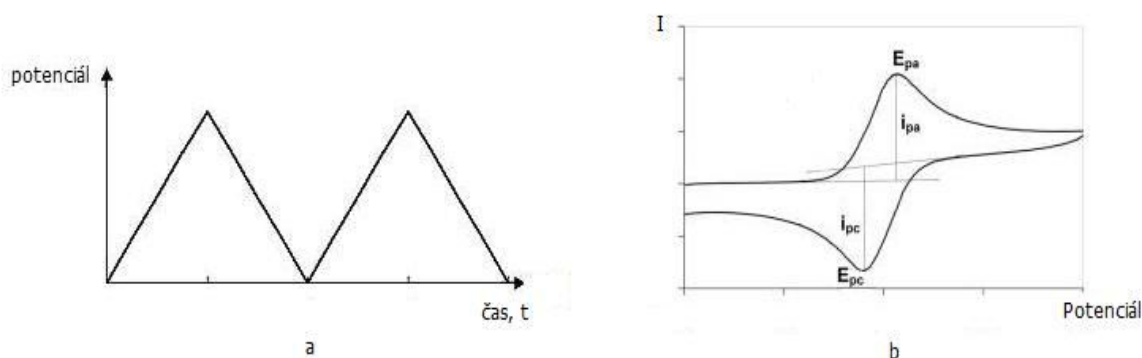


Obr. 6 Princip vodivého polymerního PTC termistoru. Poloha keramických částic: a) při normální provozní teplotě a b) při zvýšené teplotě [15]

8 Použité měřicí metody a měřicí přístroje

8.1 Cyklická voltametrie

Při měření cyklické voltametrie se na pracovní elektrodu vkládá potenciál trojúhelníkového průběhu s rychlostí změny dE/dt . Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního (initial) k „zlomovému“ (vertex) potenciálu, což je tzv. dopředný scan a poté je snižován ke konečnému (final) potenciálu, tzv. zpětný scan. Počáteční a koncový potenciál jsou shodné. Dopředný a zpětný scan tvoří jeden cyklus. Základní parametry pro nastavení jsou meze potenciálu a krok zvyšování (snižování) potenciálu na jednu sekundu.



Obr. 7 a) Průběh přikládaného potenciálu

b) Polarizační křivka [17]

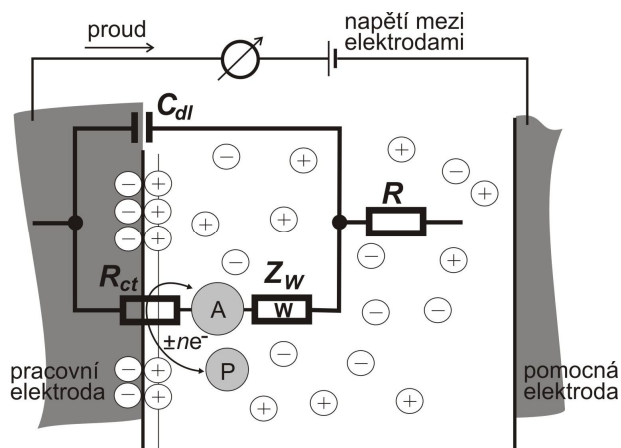
Odezva systému je tzv. polarizační křivka, tj. závislost protékajícího proudu na potenciálu elektrody. Potenciál je měřen mezi referenční a pracovní elektrodou a proud je měřen mezi pracovní elektrodou a protielektrodou.

Při dopředném scanu dochází k oxidaci. Jak je vidět z obr. 7b) polarizační křivky, se vzrůstajícím potenciálem s definovaným přírůstkem napětí za jednu sekundu dochází k exponenciálnímu růstu anodového proudu až po hodnotu potenciálu E_{pa} , kdy je polarizace v elektrodě maximální. Od této hodnoty potenciál stále roste, ale v elektrodě již nejsou další částice potřebné pro oxidaci, míra polarizace se snižuje, a proud začne klesat. Při zpětném scanu dochází k opačnému jevu, redukci. Potenciál začne klesat od maximální hodnoty a katodový proud začne opět exponenciálně růst až do doby, kdy opět dojde k poklesu počtu částic potřebných pro redukci. Od hodnoty potenciálu E_{pc} začne katodový proud klesat.

Při měření cyklické voltametrie se těchto cyklů prování několik - pro zjištění elektrochemické aktivity, stálosti a účinnosti zkoumaného materiálu. [17]

8.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie se zabývá měřením celkové impedance obvodu Z , jímž prochází střídavý proud sinusového tvaru. Celková impedance se skládá z jednotlivých kroků, z nichž se skládá elektrodový proces, jako je transport elektroaktivního materiálu mezi povrchem elektrody a roztokem, reakce přenosu náboje a odpor v roztoku elektrolytu.



Obr. 8 Randlesův ekvivalentní obvod [17]

Na obr. 8 je zobrazen náhradní elektrický obvod, kde C_{dl} představuje kapacitu elektrické dvojvrstvy, R odpor elektrolytu, odpor R_{ct} představuje aktivační polarizaci a impedance Z_w reprezentuje transport reagující částice z roztoku k povrchu elektrody.

Jednotlivé impedance se projevují při různých frekvencích různě, proto se frekvence při měření programově mění od mHz až po kHz. Celková impedance je vyjádřena jako součet reálné a imaginární složky. V impedanční spektroskopii se zobrazuje závislost imaginární složky Z_{img} , která je frekvenčně závislá, na reálné složce Z_{real} , která je frekvenčně nezávislá, při různých frekvencích. Tento graf se nazývá Nyquistův graf.

Pokud je odpor a kapacita zapojena paralelně, v grafu se projeví jako polokružnice. Při spojení odporu a kapacity sériově - projeví se toto zapojení v grafu jako série bodů ležících na přímce rovnoběžné s imaginární osou. Při vysokých frekvencích se impedance kondenzátoru neprojeví a výsledná impedance je dána pouze odporem R .

Impedanční spektroskopie je velmi všestranný nástroj pro měření vnitřních elektrických vlastností, nejčastěji impedance, jakéhokoli materiálu a jeho rozhraní. [17]

8.3 Galvanostatické nabíjení/vybíjení

Toto měřicí metoda se používá pro analýzu a předpověď výkonu aktivních materiálů v reálných provozních podmínkách. Pracovní elektrodou prochází konstantní proud (nabíjecí nebo vybíjecí) a při tom je zaznamenáváno napětí jako funkce času mezi minimálními a maximálními hodnotami. Proud I je nastaven jako podíl ($C/2$, $C/5$, atd.) nebo jako násobek (C , $2C$, $5C$, atd.) stanovené vybíjecí kapacity elektrody (C), kde C je náboj dodaný za 1 hodinu. Primární poznatky získané z těchto měření jsou kapacita elektrody, změna potenciálu jako funkce stavu nabití, termodynamická reverzibilita, cyklovatelnost a odhad ohmického poklesu. Testování materiálů citlivých na vlhkost je nejvhodnější provádět v boxu s argonovou atmosférou nebo ve speciálních uzavřených celách. Cyklování může být také prováděno v termostatickém boxu pro zjišťování vlivu teploty. Elektrody pro superkondenzátory jsou obvykle testovány při vysoké proudové hustotě a přístroje provádějící toto měření musí být schopny zaznamenávat napětí při vysoké vzorkovací frekvenci (několik milisekund). Tyto přístroje jsou sice komerčně dostupné, nicméně jsou stále velmi drahé.

[9]

8.4 Metody analýz připravených materiálů

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

K zobrazení předmětu metodou skenovací elektronové mikroskopie lze využít sekundární elektrony, odražené elektrony, nebo katodoluminiscenční záření. Zdrojem elektronů je žhavená katoda. Svazek elektronů je usměrněn elektronovou optikou. Těsně nad vzorkem je deflekční cívka, která vychyluje svazek tak, že přejíždí po řádcích celou plochu vzorku. Odražené či sekundární elektrony jsou v detektoru převáděny na optický signál na obrazovce. Pracovní prostor skenovacího mikroskopu je vyvakuován (tlak pod 10^{-6} Pa) a vzorky vodivě pokoveny. Obraz vzniká na základě různé emise sekundárních (resp. odražených) elektronů v závislosti na chemickém složení jednotlivých fází ve vzorku. Materiály s vyšším středním atomovým číslem odrážejí elektrony více než látky s nižším atomovým číslem. Proto se na stínítku jeví prvně jmenované fáze jako světlejší. Rozlišovací schopnost skenovacích elektronových mikroskopů je kolem 2-10 nm, dosažitelné zvětšení až 200 000x.

[18]

Prvková analýza (EDS)

Zkoumaný vzorek musí být upraven do podoby rovinného, naleštěného výbrusu či nábrusu, postaveného kolmo na dopadající svazek primárních elektronů. Primárním svazkem vybuze rtg. záření snímá a vyhodnocuje polovodičový spektrometr. Jeho základem je monokrystal křemíku, který energii rtg. kvant mění na elektrický náboj a ten je dále zesilován a registrován v řídicím počítači. Získané spektrum se pak vyhodnotí a přepočítá na obsahy jednotlivých prvků. Všechny prvky se měří v jedné operaci, analýza je proto velmi rychlá. Mez stanovitelnosti se liší pro různé prvky, většinou se pohybuje kolem 0,1-0,5 hmot. %. [18]

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Při použití XRD se rentgenové záření většinou monochromatizuje pro získání záření jen o jedné vlnové délce. Vzniklé záření pak dopadá na studovaný vzorek. Povaha vzorku je různá podle použité metody. Pro monokrystalové metody se používá drobný krystalek zkoumané látky, který se orientovaně přilepí na držák. Pro práškovou metodu se vzorek upraví do podoby jemného prášku, který se poté upevní vhodným způsobem do držáku. K detekci difraktovaného rentgenového záření se používá buď fotografický film nebo polovodičový detektor. Míra zčernání filmu je úměrná intenzitě dopadnuvšího rtg. záření a měří se mikrofotometrováním. Detektor se pomocí automatické mechaniky během analýzy pohybuje po půlkruhové dráze a zaznamenává tak postupně rentgenové záření difraktované při různých úhlech 2θ . Měření jsou zpracovávána a vyhodnocována řídicím počítačem. Cílem analýzy je určení fázového (minerálního) složení zkoumaného vzorku. Vychází se ze zásady, že neexistují dvě různé látky (fáze, minerály), které by měly identický difrakční záznam. Z polohy jednotlivých linií se zjistí příslušné d-hodnoty a jejich relativní intenzity. S použitím tabelovaných hodnot d-hodnot a jejich intenzit pro různé minerály je pak možno provést identifikaci zjišťovaného nerostu. [18]

Praktická část

9 Příprava elektrodových materiálů

V praktické části byl zkoumán vliv sodíku na vrstevnatý materiál LiCoO_2 , kde lithium bylo nahrazováno různým množstvím sodíku, $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ($x = 0, 0.01$ a 0.05). Byly vytvořeny dvě sady vzorků, přičemž v jedné byl materiál vytvořen ze směsi dusičnanů a v druhé ze směsi uhličitanů.

9.1 Použité měřicí přístroje

Jelikož bylo manipulováno s materiály citlivými na vlhkost, bylo zapotřebí vytvořit vhodné inertní prostředí. K tomuto účelu byl využit dry box od firmy Braun LabMaster. Jako inertní plyn byl použit argon, hodnota vlhkosti v dry boxu byla $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$ a množství kyslíku $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$. Pro záznam výsledku měření byl použit potenciostat BIOLOGIC VSP.

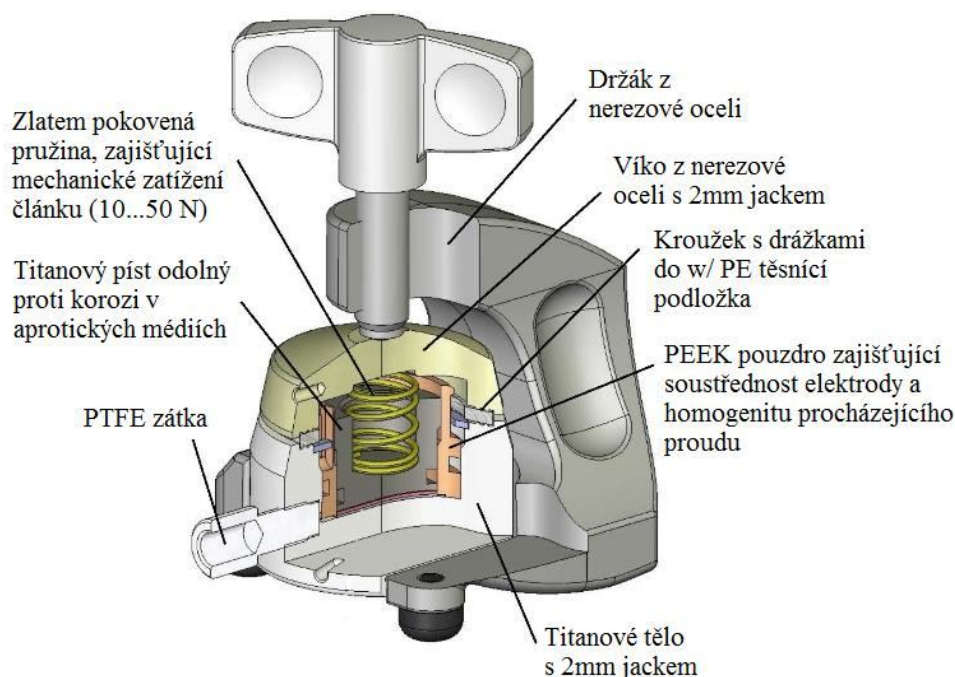


Obr. 9 Dry box Braun LabMaster



Obr. 10 Potenciostat BIOLOGIC VSP

Elektrochemická testovací cela ECC-Std



Obr. 11 Elektroodová testovací cela [19]

ECC elektrochemická cela je zkušební cela pro měření systému lithno-iontových baterií a další aprotických chemikálií. Je vhodná pro měření cyklické voltametrie a impedanční spektroskopie, jakož i pro testování životnosti zkoumaného materiálu.

Charakteristika

- Přesná sendvičová geometrie s průměrem 18mm a se soustředností lepší než 0,1mm
- Nastavitelný, reprodukovatelný a homogenní tlak na elektrodách
- Spolehlivá těsnící PE podložka
- Snadné a spolehlivé doplňování elektrolytu, buď to při montáži, nebo později pomocí injekční stříkačky
- Rychlá montáž, demontáž a snadné čištění jednotlivých součástí cely
- Znovupoužitelné součásti cely s výjimkou PE těsnění
- Malé a definované množství elektrolytu, okolo 0,1 cm³
- Materiály, které jsou v kontaktu s měřenými materiály, jsou titan a PEEK

[19]

9.2 Příprava elektrodoových materiálů

9.2.1 Příprava elektrodoového materiálu vyrobeného z prekursorů dusičnanů

Postup přípravy elektrodoových materiálů je pro všechny materiály shodný. Mění se pouze poměr dusičnanu sodného a dusičnanu lithného. Níže je uvedena tabulka s prekurzory pro výrobu materiálu $\text{Li}_{1,09}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ a příklad výpočtu.

Tab. 3 Prekurzory pro přípravu $\text{Li}_{1,09}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$

Chemikálie	Vzorec	M_r [g/mol]	m [g]
Dusičnan lithný	LiNO_3	68,95	1,503
Dusičnan kobaltnatý	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	5,821
Dusičnan sodný	NaNO_3	84,99	0,017

Množství jednotlivých prvků bylo stanoveno na 0,02M.

Příklad výpočtu hmotnosti pro LiNO_3 :

$$m = M_r \cdot n \cdot x$$

m - hmotnost [g]

M_r - molární hmotnost [g/mol]

n - koncentrace [mol/l]

x - procentuální zastoupení materiálu v aktivní hmotě

$$m = 68,95 \cdot 0,02 \cdot 1,09 = \underline{1,503\text{g}}$$

Pozn. Uvedený výpočet je shodný pro všechny vytvořené vzorky at' z prekursorů dusičnanů či uhličitánů

Postup přípravy:

1. Byly naváženy jednotlivé materiály dle vypočtených hmotností
2. Tyto materiály byly pro důkladné rozmíchání rozpuštěny v minimálním množství vody a poté sušeny v peci po dobu 12 hodin při teplotě 90 °C
3. Po usušení byl materiál rozdrcen tloučkem
4. Výsledná směs byla žíhána v trubicové peci za přítupu vzduchu
 - 2 hodiny při teplotě 400 °C (nárůst teploty 3 °C/min)
 - 2 hodiny při teplotě 600 °C (nárůst teploty 3 °C/min)
 - 6 hodin při teplotě 900 °C

9.2.2 Příprava elektrodového materiálu vyrobeného z prekurzorů uhličitánů

Při výrobě elektrodového materiálu z uhličitánů byly použity dva různé způsoby přípravy. V prvním případě byl materiál vsypán do vypékací misky a poté žihán. Kdežto ve druhém byl materiál vždy mezi jednotlivými kroky žíhacího procesu rozdrcen a slisován do tablet.

9.2.2.1 Výroba elektrodového materiálu bez lisování do tablet

Postup přípravy elektrodových materiálů je pro všechny vytvořené materiály shodný. Mění se pouze poměr hydrogenuhličitanu sodného a uhličitanu lithného.

Tab. 4 Přehled použitých prekurzorů

Chemikálie	Vzorec	M_r [g/mol]
Uhličitan lithný	Li_2CO_3	73,89
Uhličitan kobaltnatý	$CoCO_3$	118,94
Uhličitan sodný	$NaHCO_3$	84,01

Množství jednotlivých prvků bylo stanoveno na 0,02M.

Postup přípravy:

1. Byly naváženy jednotlivé materiály dle vypočtených hmotností
2. Tyto materiály byly pro důkladné rozmíchání rozpuštěny v minimálním množství vody a poté sušeny v peci po dobu 12 hodin při teplotě 90 °C
3. Po usušení byl materiál rozdrcen tloučkem
4. Výsledná směs byla žihána ve vakuové peci za přístupu vzduchu
 - 2 hodiny při teplotě 400 °C (nárůst teploty 3 °C/min)
 - 2 hodiny při teplotě 600 °C (nárůst teploty 3 °C/min)
 - 6 hodin při teplotě 900 °C
5. Poté byl vyžiháný materiál opět rozdrcen a znovu vyžihán se stejným teplotním profilem

9.2.2.2 Výroba elektrodového materiálu pomocí lisování do tablet

Postup přípravy:

1. Byly naváženy jednotlivé materiály dle vypočtených hmotností
2. Tyto materiály byly pro důkladné rozmíchání rozpuštěny v minimálním množství vody a poté sušeny v peci po dobu 12 hodin při teplotě 90 °C
3. Po usušení byl materiál rozdrcen tloučkem
4. Výsledná směs byla žíhána v trubicové peci za přístupu vzduchu
 - 30 hodin při teplotě 400 °C (nárůst teploty 3 °C/min)
 - rozdrcení materiálu a zhotovení tablet
 - 8 hodin při teplotě 650 °C (nárůst teploty 3 °C/min)
 - rozdrcení materiálu a zhotovení tablet
 - 8 hodin při teplotě 950 °C

9.3 Výroba elektrody

Postup výroby elektrody uvedený v této kapitole je shodný pro všechny vyrobené elektrody. Mění se pouze použitý aktivní materiál.

Elektrody byly vyráběny v poměru 80 % aktivní hmoty, 10 % super C, 10 % PVDF

Postup výroby elektrody:

1. Podle vzájemného poměru byly vypočítány a odváženy hmotnosti jednotlivých materiálů
2. Vzniklá směs byla důkladně rozmíchána v NMP za pomoci magnetické míchačky
3. Tato směs byla nanesena na hliníkovou fólii a poté sušena v sušárně
4. Vzniklá elektroda byla slisována pod tlakem 1 000 kg

Použité materiály:

Aktivní materiály:

- LiCoO_2
- $\text{Li}_{1,09}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$
- $\text{Li}_{1,05}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$
- uhlík (Super C)

Pojivo:

PVDF- Polyvinyliden difluorid

NMP- Methylypyrrolidone (N-methyl-2-pyrrolidon)

Příklad výpočtu:

Připravovaný materiál 80% LiCoO_2 + 10%PVDF+ 10% Super C

Tab. 5 Hmotnostní a procentuální zastoupení materiálů

	LiCoO_2	Super C	PVDF
m [%]	80	10	10
m [mg]	250	31	31

10 Proměření připravených vzorků

Měření proběhlo pomocí již v textu teoreticky rozebíraných elektrochemických metod a to cyklické voltametrie, impedanční spektroskopie a galvanostatického cyklování, jejichž nastavení je uvedeno níže.

Cyklická voltametrie:	potenciálové okno	2.5 V ÷ 4.3 V
	scan rate	0.1 mV/s
Impedanční spektroskopie	frekvenční rozsah	1 MHz ÷ 1 mHz
Galvanostatické cyklování	potenciálové okno	2.5 V ÷ 4.2 V
	nabíjecí kapacita	0.1C

Elektrodové materiály byly proměřeny pomocí samostatně naprogramované procedury v programu EC-Lab. Procedura se skládala z následujících kroků:

Procedura pro měření cyklické voltametrie:

1. Impedanční spektroskopie
2. Cyklická voltametrie
3. Impedanční spektroskopie

Procedura pro galvanostatické cyklování:

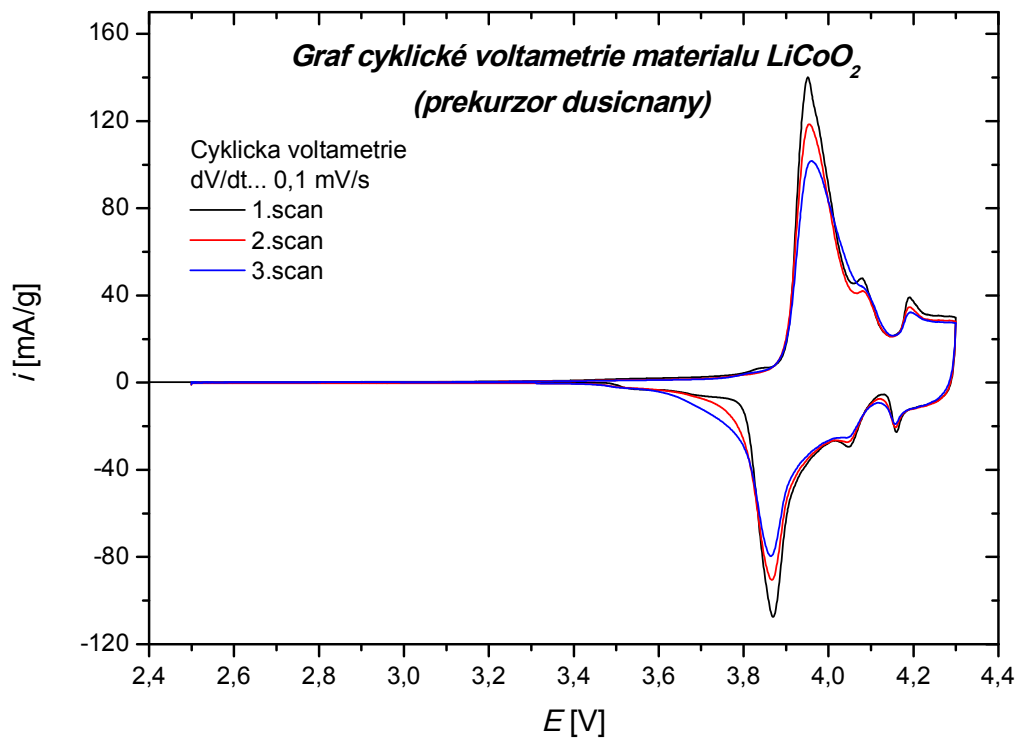
1. Impedanční spektroskopie
2. Galvanostatické cyklování
3. Impedanční spektroskopie

Pozn. U popisu níže uvedených vytvořených vzorků je vždy v závorce uvedeno, z jakých prekurzorů byl vzorek zhotoven.

10.1 Elektrody proměřené pomocí cyklické voltametrie

Vzorek č. 1 – materiál LiCoO_2 (prekurzor dusičnany)

Hmotnost aktivního materiálu: 2,56 mg



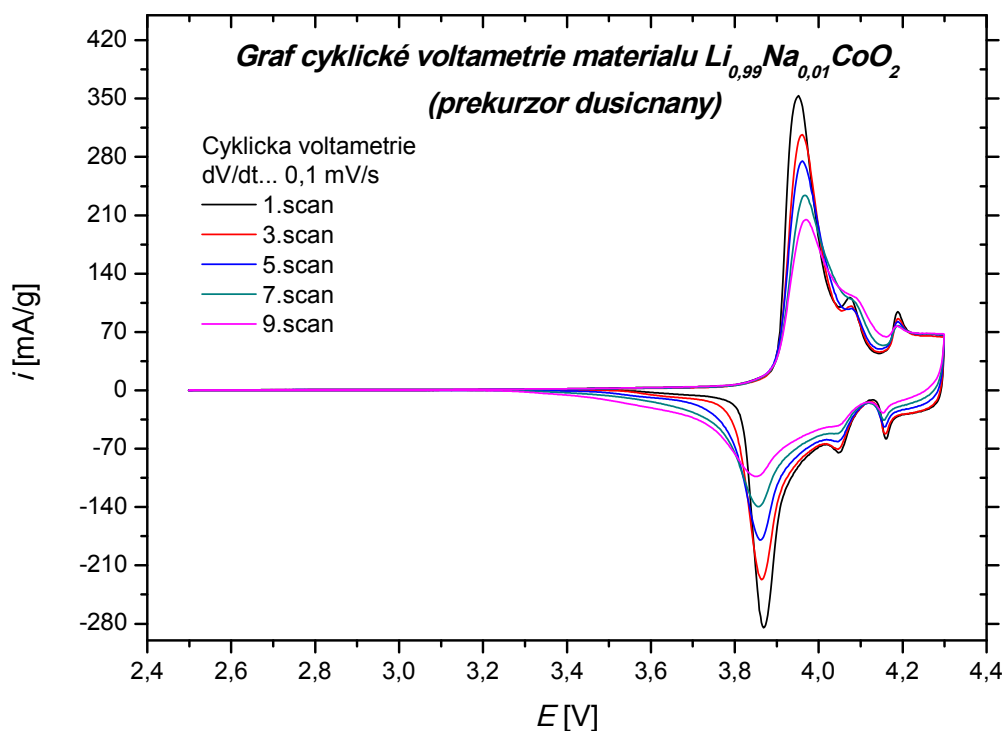
Obr. 12 Graf cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor dusičnany)

Tab. 6 Hodnoty cyklické voltametrie vzorku LiCoO_2 (prekurzor dusičnany)

Scan č.		1	2	3
Pozice [V]	dopř. scan	3,95	3,95	3,96
	zpět. scan	3,87	3,87	3,86
Výška [mA/g]	dopř. scan	140,10	118,50	102,00
	zpět. scan	107,40	90,58	79,85
Šířka(1/2) [V]	dopř. scan	0,094	0,102	0,130
	zpět. scan	0,078	0,094	0,105
Kapacita [mC/g]	dopř. scan	468119	422398	420532
	zpět. scan	333082	335156	336309
Kapacita [mAh/g]	dopř. scan	130,03	117,33	116,81
	zpět. scan	92,52	93,10	93,42
η [%]		71,15	79,35	79,97

Vzorek č. 2 – materiál $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Hmotnosť aktívneho materiálu: 2,16 mg



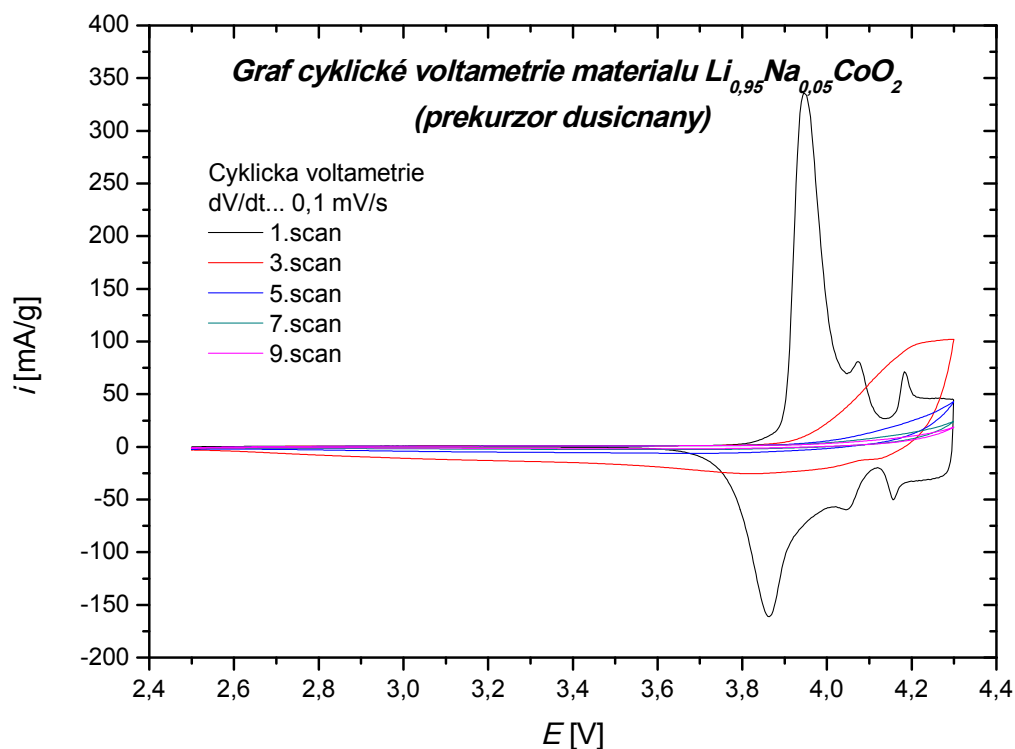
Obr. 13 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Tab. 7 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Scan č.		1	3	5	7	9
Pozice [V]	dopř. scan	3,95	3,96	3,96	3,97	3,97
	zpět. scan	3,87	3,86	3,86	3,86	3,85
Výška [mA/g]	dopř. scan	355,20	309,30	276,20	234,80	205,10
	zpět. scan	288,10	228,50	180,80	140,20	103,80
Šířka(1/2) [V]	dopř. scan	0,082	0,088	0,101	0,130	0,176
	zpět. scan	0,070	0,090	0,117	0,153	0,217
Kapacita [mC/g]	dopř. scan	547 447	511 741	492 701	473 533	466 257
	zpět. scan	420 497	396 229	374 954	345 855	318 974
Kapacita [mAh/g]	dopř. scan	152,07	142,15	136,86	131,54	129,52
	zpět. scan	116,80	110,06	104,15	96,07	88,60
η [%]		76,81	77,43	76,10	73,04	68,41

Vzorek č. 3 – materiál $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Hmotnosť aktívneho materiálu: 2,24 mg



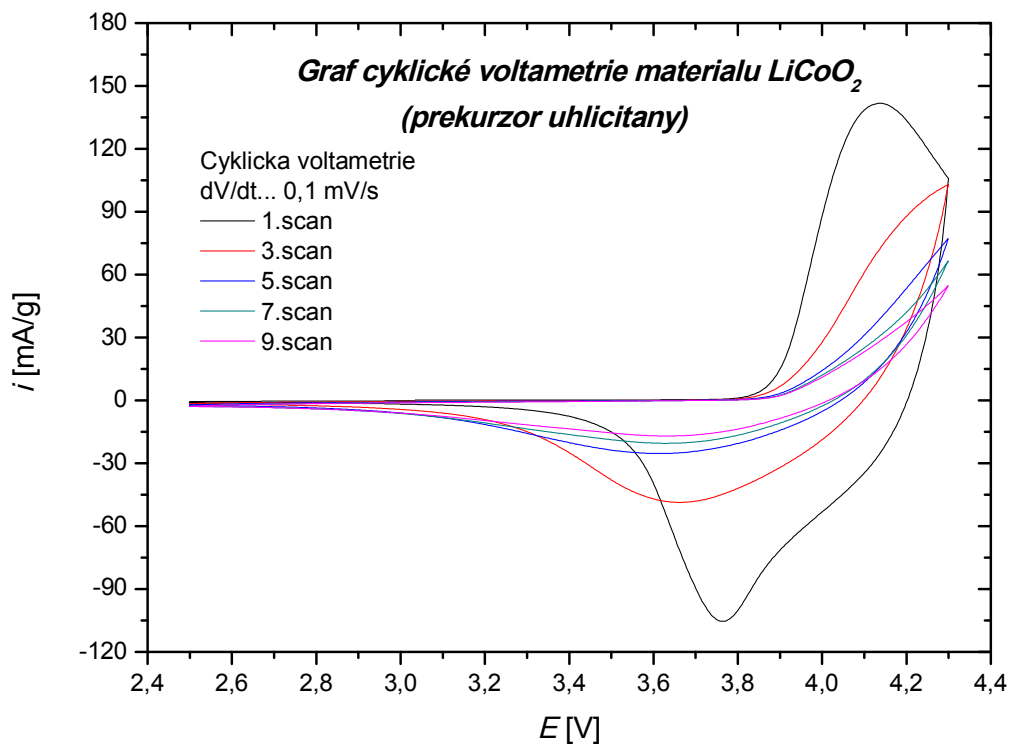
Obr. 14 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Tab. 8 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Scan č.		1	3	5	7	9
Pozice [V]	dopř. scan	3,95	4,30	4,30	4,30	4,30
	zpět. scan	3,86	3,82	3,72	3,66	3,66
Výška [mA/g]	dopř. scan	338,70	102,00	43,11	24,40	18,86
	zpět. scan	158,40	24,30	5,61	2,30	1,61
Šířka(1/2) [V]	dopř. scan	0,072	0,191	0,071	0,064	0,050
	zpět. scan	0,117	0,716	0,898	0,778	0,695
Kapacita [mC/g]	dopř. scan	440 000	277311	107100	68672	55 716
	zpět. scan	320 174	189468	46538	17242	10952
Kapacita [mAh/g]	dopř. scan	122,22	77,03	29,75	19,08	15,48
	zpět. scan	88,94	52,63	12,93	4,79	3,04
η [%]		72,77	68,32	43,45	25,11	19,66

Vzorek č. 4 – materiál LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

Hmotnosť aktívneho materiálu: 11,44 mg



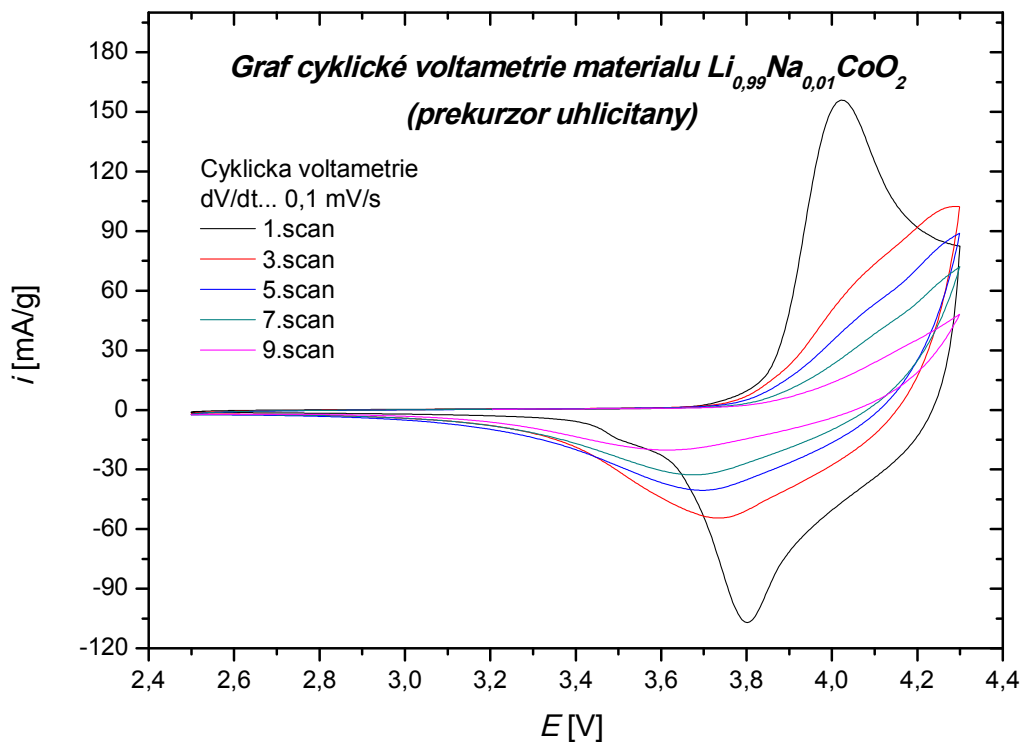
Obr. 15 Graf cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

Tab. 9 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

Scan č.		1	3	5	7	9
Pozice [V]	dopř. scan	4,14	4,30	4,30	4,30	4,30
	zpět. scan	3,76	3,66	3,64	3,66	3,66
Výška [mA/g]	dopř. scan	141,80	103,00	76,92	66,20	54,54
	zpět. scan	104,70	46,67	22,76	17,88	14,50
Šířka(1/2) [V]	dopř. scan	0,301	0,161	0,082	0,056	0,072
	zpět. scan	0,375	0,552	0,622	0,608	0,596
Kapacita [mC/g]	dopř. scan	470 130	314159	211829	182416	161 603
	zpět. scan	415 406	257473	137752	105359	83885
Kapacita [mAh/g]	dopř. scan	130,59	87,27	58,84	50,67	44,89
	zpět. scan	115,39	71,52	38,26	29,27	23,30
η [%]		88,36	81,96	65,03	57,76	51,91

Vzorek č. 5 – materiál $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitaný)

Hmotnosť aktívneho materiálu: 6,40 mg



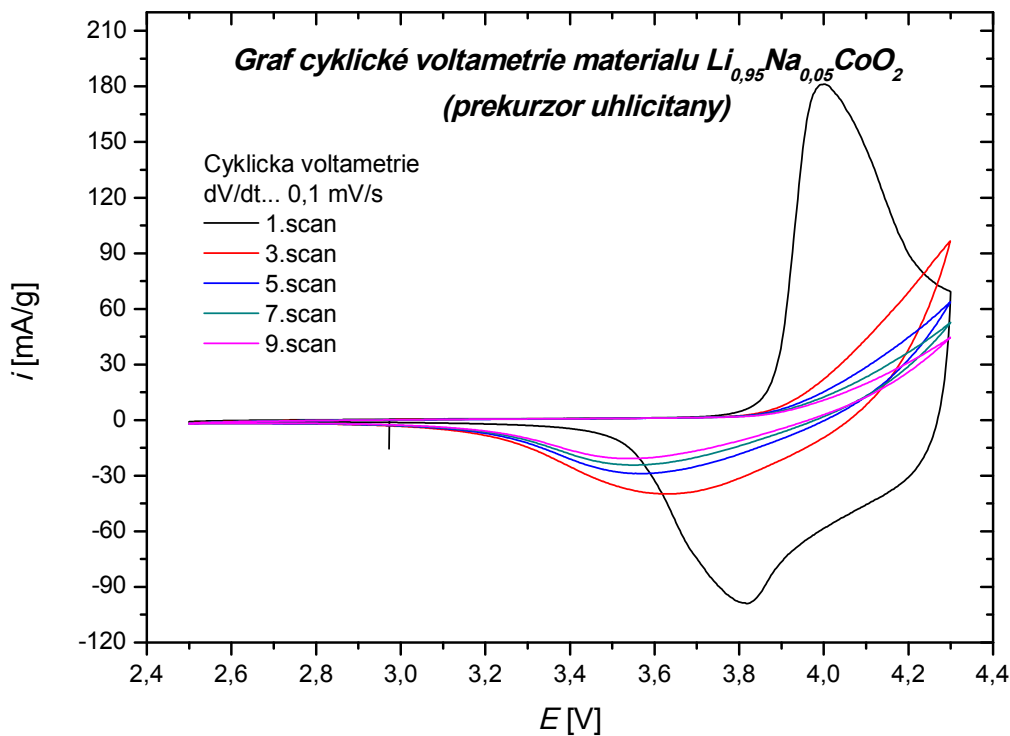
Obr. 16 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitaný)

Tab. 10 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitaný)

Scan č.		1	3	5	7	9
Pozice [V]	dopř. scan	4,02	4,29	4,30	4,30	4,30
	zpět. scan	3,80	3,74	3,70	4,68	3,62
Výška [mA/g]	dopř. scan	156,70	103,20	89,21	72,06	48,16
	zpět. scan	107,00	53,95	39,94	31,96	19,53
Šířka(1/2) [V]	dopř. scan	0,372	0,251	0,191	0,146	0,121
	zpět. scan	0,284	0,526	0,554	0,528	0,554
Kapacita [mC/g]	dopř. scan	497511	358468	289755	223654	149789
	zpět. scan	377957	297674	233983	179120	112521
Kapacita [mAh/g]	dopř. scan	138,20	99,57	80,49	62,13	41,61
	zpět. scan	104,99	82,69	65,00	49,76	31,26
η [%]		75,97	83,04	80,75	80,09	75,12

Vzorek č. 6 – materiál $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitaný)

Hmotnost aktivního materiálu: 3,36 mg



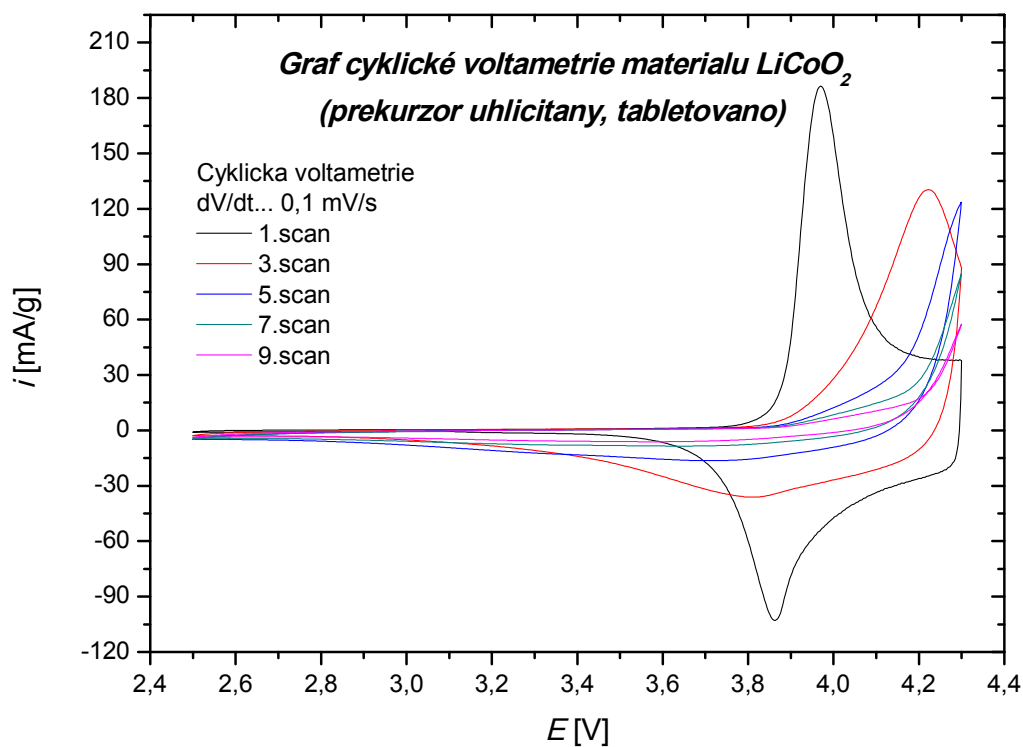
Obr. 17 Graf cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitaný)

Tab. 11 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitaný)

Scan č.		1	3	5	7	9
Pozice [V]	dopř. scan	4,00	4,30	4,30	4,30	4,30
	zpět. scan	3,82	3,65	3,58	3,55	3,54
Výška [mA/g]	dopř. scan	182,40	97,16	64,05	52,99	44,87
	zpět. scan	99,61	39,36	28,15	23,69	20,22
Šířka(1/2) [V]	dopř. scan	0,274	0,103	0,075	0,060	0,052
	zpět. scan	0,435	0,557	0,515	0,502	0,494
Kapacita [mC/g]	dopř. scan	531232	285910	207686	179692	157252
	zpět. scan	444521	225200	151103	124766	105315
Kapacita [mAh/g]	dopř. scan	147,56	79,42	57,69	49,91	43,68
	zpět. scan	123,48	62,56	41,97	34,66	29,25
η [%]		83,68	78,77	72,76	69,43	66,97

Vzorek č. 7 – materiál LiCoO_2 (prekurzor uhličitany, tabletováno)

Hmotnost aktivního materiálu: 4,56 mg



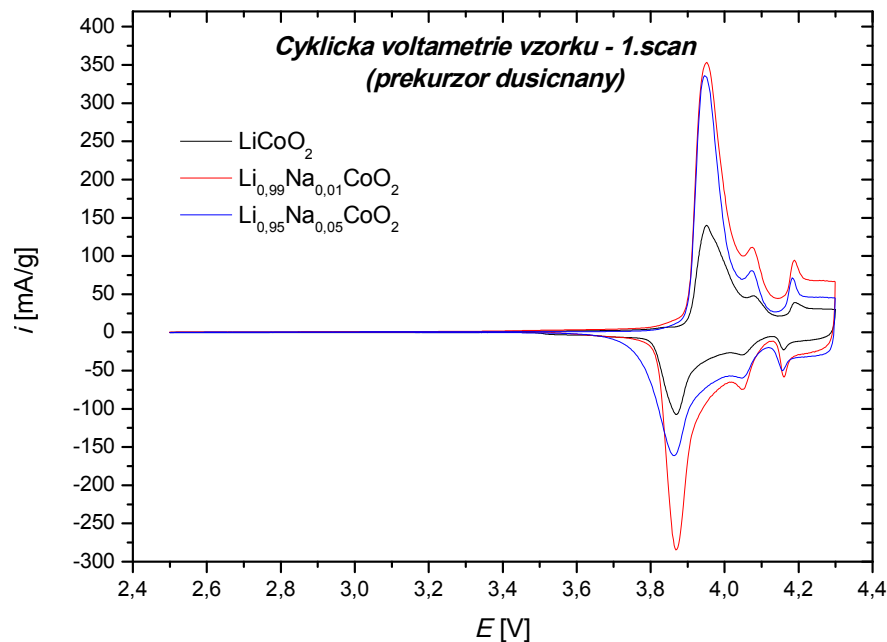
Obr. 18 Graf cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany, tabletováno)

Tab. 12 Hodnoty cyklické voltametrie materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany, tabletováno)

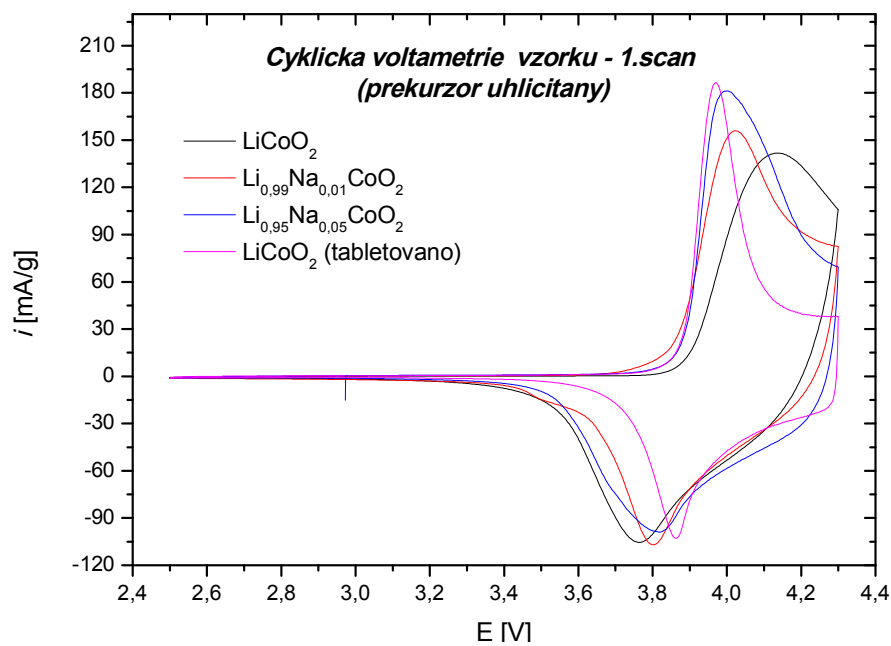
Scan č.		1	3	5	7	9
Pozice [V]	dopř. scan	3,97	4,22	4,30	4,30	4,30
	zpět. scan	3,86	3,81	3,72	3,68	3,64
Výška [mA/g]	dopř. scan	186,70	130,20	123,80	85,01	57,70
	zpět. scan	102,40	35,53	15,18	7,33	5,22
Šířka(1/2) [V]	dopř. scan	0,125	0,195	0,048	0,014	0,004
	zpět. scan	0,191	0,638	0,847	0,887	0,799
Kapacita [mC/g]	dopř. scan	347236	301423	217142	150657	109354
	zpět. scan	287208	235034	124095	62212	40720
Kapacita [mAh/g]	dopř. scan	96,45	83,73	60,32	41,85	30,38
	zpět. scan	79,78	65,29	34,47	17,28	11,31
η [%]		82,71	77,97	57,15	41,29	37,24

10.1.1 Porovnání scanů cyklické voltametrie jednotlivých materiálů

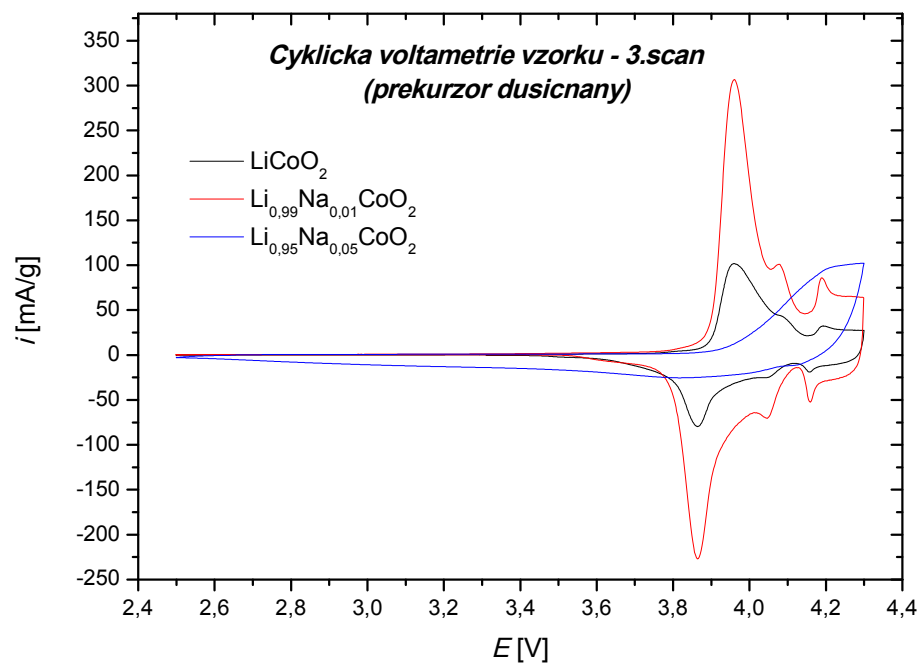
V této části budou mezi sebou porovnány průběhy cyklické voltametrie jednotlivých materiálů při stejném cyklu.



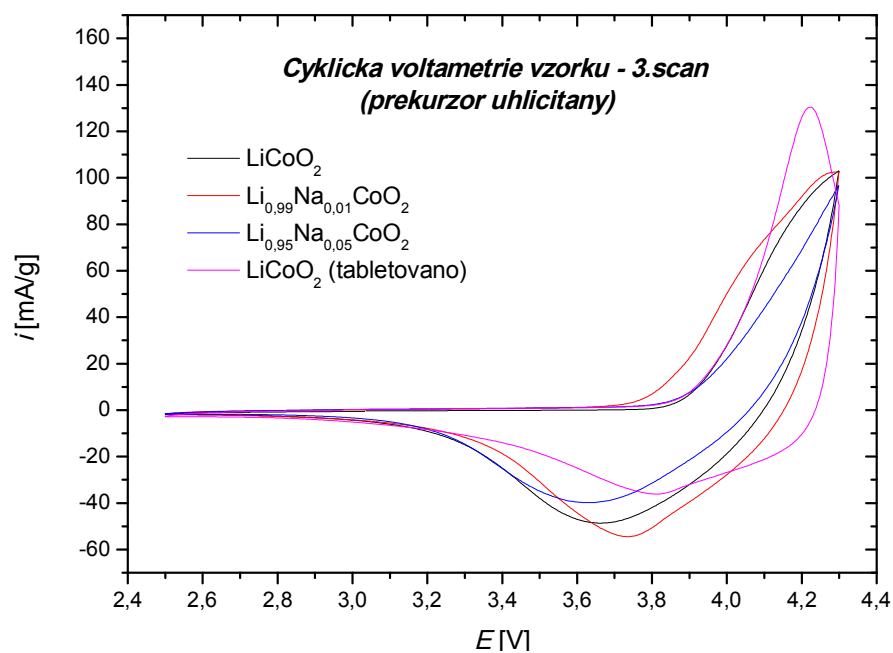
Obr. 19 Cyklická voltametrie vzorků - 1.scan (prekurzor dusičnany)



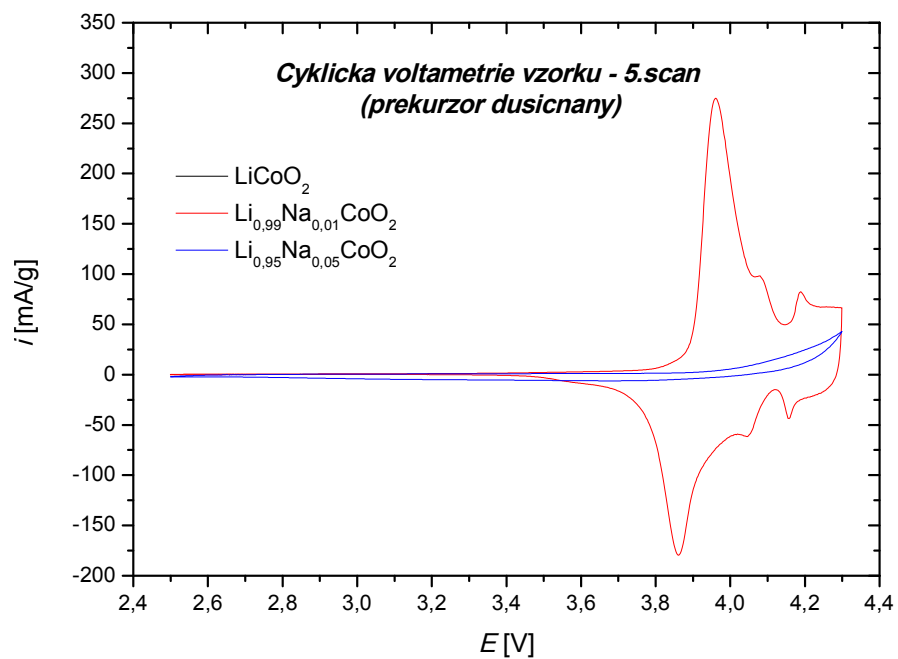
Obr. 20 Cyklická voltametrie vzorků - 1.scan (prekurzor uhličitaný)



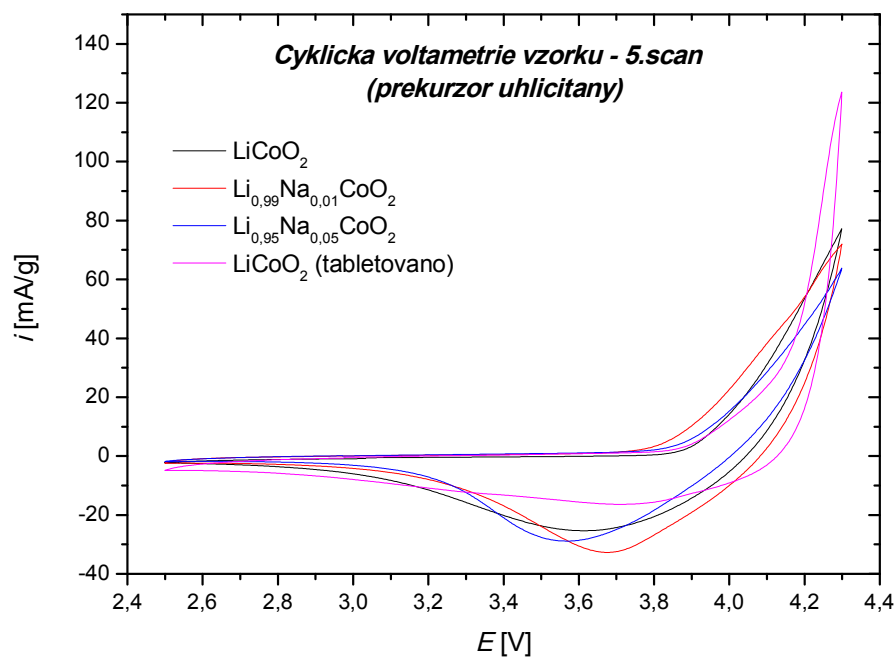
Obr. 21 Cyklická voltametrie vzorků - 3.scan (prekurzor dusičnany)



Obr. 22 Cyklická voltametrie vzorků - 3.scan (prekurzor uhličitaný)



Obr. 23 Cyklická voltametrie vzorků - 5.scan (prekurzor dusičnany)



Obr. 24 Cyklická voltametrie vzorků - 5.scan (prekurzor uhličitaný)

10.1.2 Zhodnocení měření

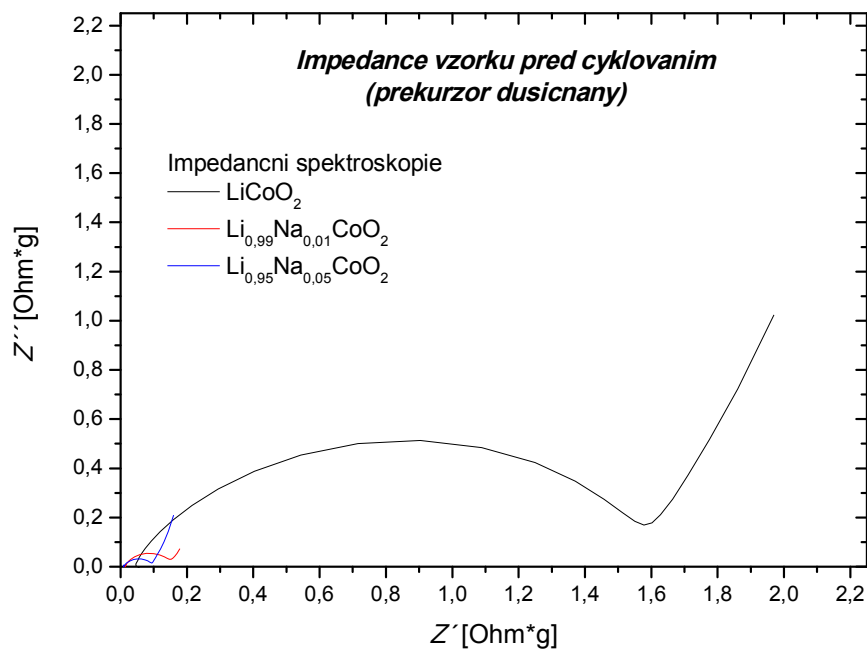
Z grafů lze vidět, že z materiálů zhotovených z prekursorů dusičnanů, porovnaných vždy při stejném cyklu, dosahuje nejlepších výsledků materiál s příměsí 1% sodíku, tedy $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$. Naopak nejhorších hodnot dosáhl materiál s příměsí 5% sodíku. U materiálů připravených z uhličitanů není tento rozdíl tolik patrný, ale opět materiál s příměsí 1% dosahuje nejvyrovnanějších výsledků. Z toho lze usoudit, že optimální množství sodíku, při kterých by materiál dosahoval nejlepších výsledků, leží mezi 1% a 5% příměsí sodíku.

Ze srovnání kapacit materiálů vyrobených z dusičnanů a materiálů vyrobených z uhličitanů vyplývá, že prvně zmíněné materiály dosahují vyšších kapacit. Je to zřejmě dáno tím, že v žíhacím procesu, kdy se vytváří vrstevnatá struktura LiCoO_2 , dochází k chemickým reakcím mezi těmi částicemi, které jsou spolu v přímém kontaktu. Jelikož při žíhání dochází při vyšších teplotách k rozpuštění dusičitých prekursorů, probíhají tím snáze i reakce mezi částicemi. Zatímco při žíhání materiálu z prekursorů uhličitanů k jejich rozpuštění nedochází. Z toho vyplývá, že pokud je materiál pouze vsypán do vypékačské misky, nejsou spolu částice v těsném kontaktu. Proto nedojde k vytvoření tak kvalitní vrstevnaté struktury LiCoO_2 jako v prvním případě. Tento problém lze vyřešit slisováním těchto prekursorů do tablet, což podpoří tyto reakce a dojde k vytvoření stabilnější vrstevnaté struktury.

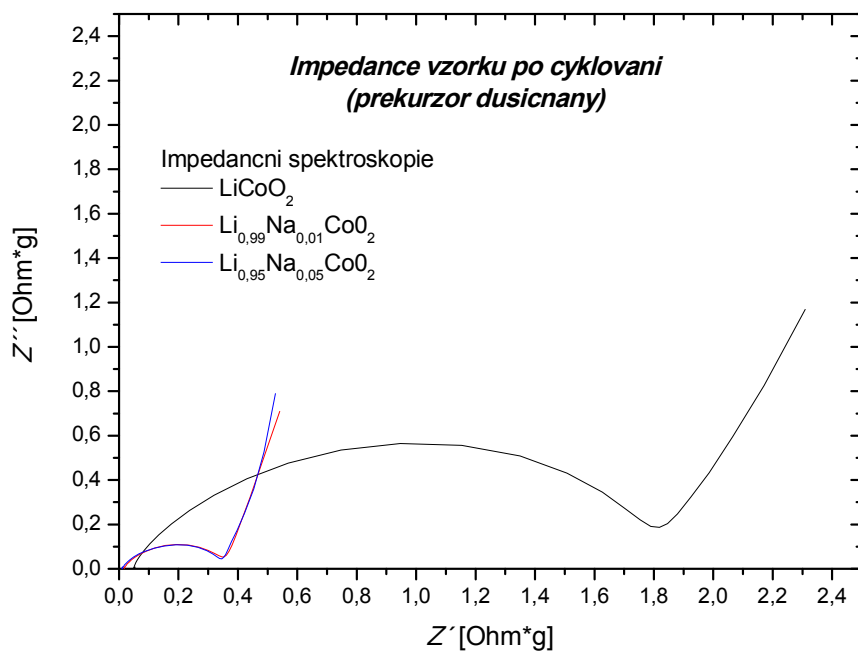
To je také patrné také ze srovnání materiálů LiCoO_2 , vyrobených z prekursorů uhličitanů, kde v jednom případě byl žíhaný materiál pouze vsypán do žíhací misky, a ve druhém byly mezi jednotlivými žíhacími procesy tvořeny tablety. Lze vidět, že materiál vyráběný pomocí slisování do tablet je stabilnější a má konzistentnější průběh.

10.2 Elektrody proměřené pomocí impedanční spektroskopie

10.2.1 Impedance materiálů vyrobených z prekursoru dusičnanů

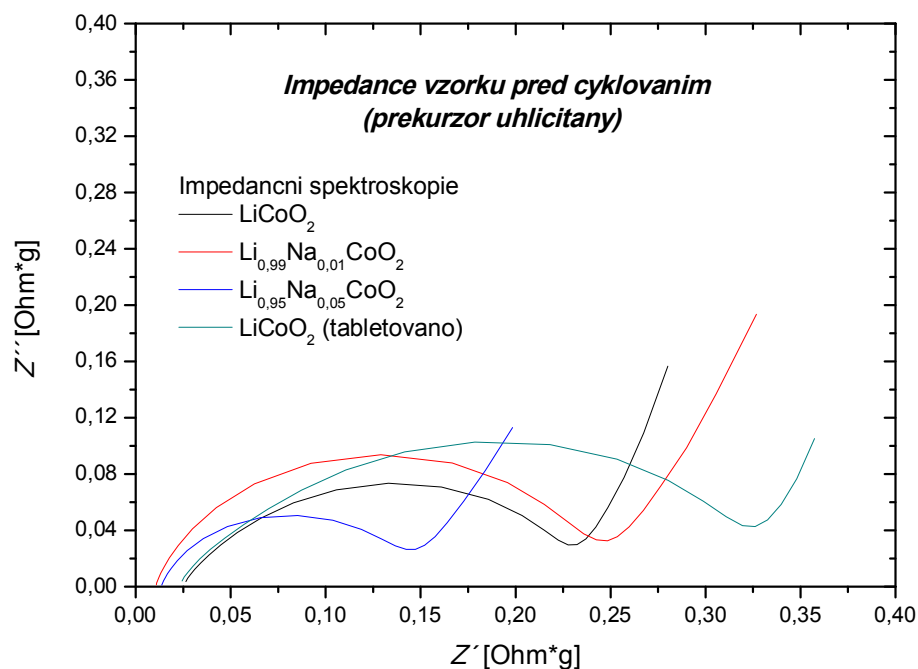


Obr. 25 Impedance vzorků před cyklováním (prekurzor dusičnany)

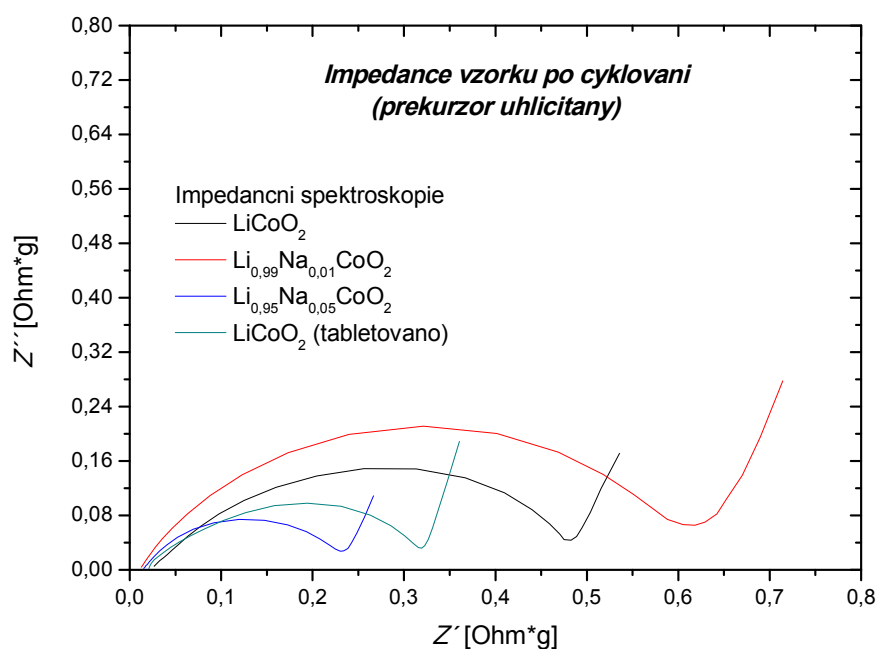


Obr. 26 Impedance vzorků po cyklování (prekurzor dusičnany)

10.2.2 Impedance materiálů vyrobených z prekursoru uhličitanů



Obr. 27 Impedance vzorků před cyklováním (prekurzor uhličitaný)



Obr. 28 Impedance vzorků po cyklování (prekurzor uhličitaný)

10.2.3 Zhodnocení měření

Z porovnání průběhů materiálů z prekurzorů dusičnanů lze vidět, že se vzrůstajícím podílem sodíku, se zmenšuje impedance elektrody. U materiálů z prekurzoru uhličitanů má materiál $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ nepatrně vyšší impedanci než materiál LiCoO_2 . Nicméně materiál s příměsí 5% sodíku již opět dosahuje nižší impedance než čistý materiál LiCoO_2 . To potvrzuje teoretické předpoklady, že sodík stabilizuje strukturu a tím napomáhá snadnější interkalaci lithných iontů. Ke stejným závěrům dospěli také pracovníci z univerzity Hanyang, jejichž experiment je popsán v kapitole 6.

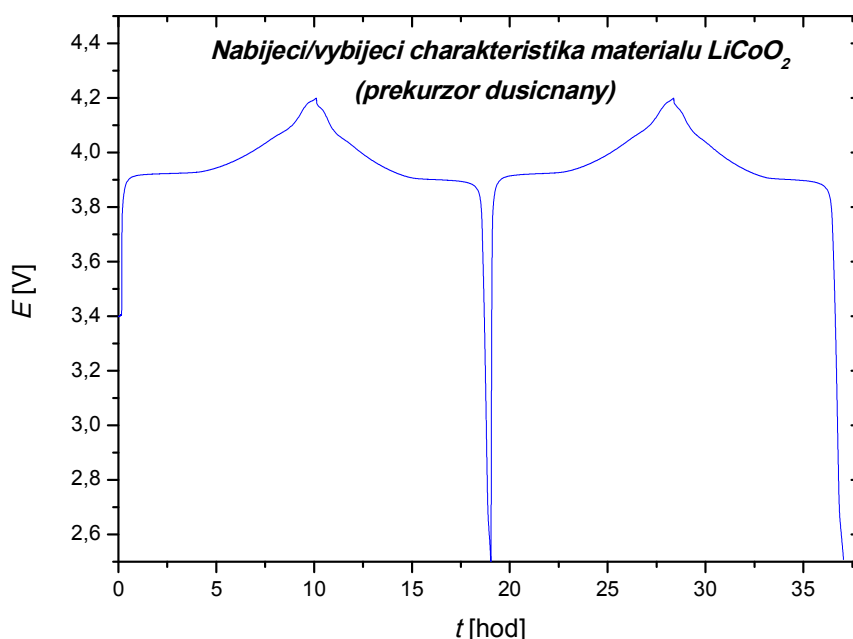
Ze srovnání průběhů cyklické voltametrie před a po cyklování je patrné, že impedance po skončení cyklování je větší než impedance před začátkem cyklování. Pouze u materiálu LiCoO_2 vyrobeného pomocí tabletování se impedance s počtem cyklů nemění.

10.3 Elektrody proměřené pomocí galvanostatického cyklování

Každý vzorek byl nejdříve proměřen při konstantním proudu, který byl určen z hmotnosti elektrodového materiálu a předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Poté byly provedeny dva cykly nabíjení/vybíjení. Následně byl z vybíjecího času stanoven proud takový, aby jeden cyklus nabíjení/vybíjení trval 20 hodin, tedy aby nabíjecí/vybíjecí proud byl 0,1C. Po nastavení proudu byly opět proměřeny dva cykly.

Vzorek č. 1 – materiál LiCoO_2 (prekurzor dusičnany)

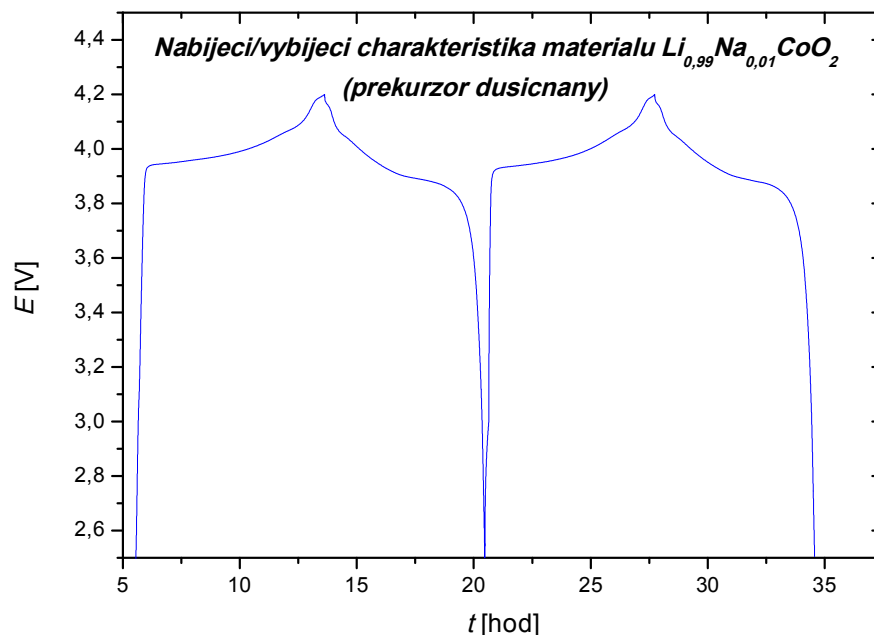
Hmotnost aktivního materiálu: 3,92 mg



Obr. 29 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor dusičnany)

Vzorek č. 2 – materiál $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

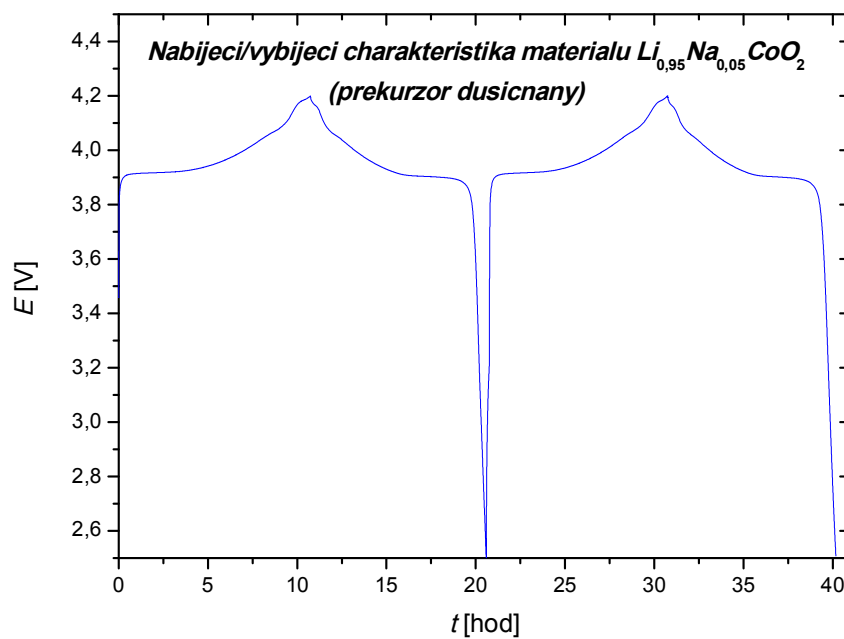
Hmotnost aktivního materiálu: 2,40 mg



Obr. 30 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Vzorek č. 3 – materiál $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

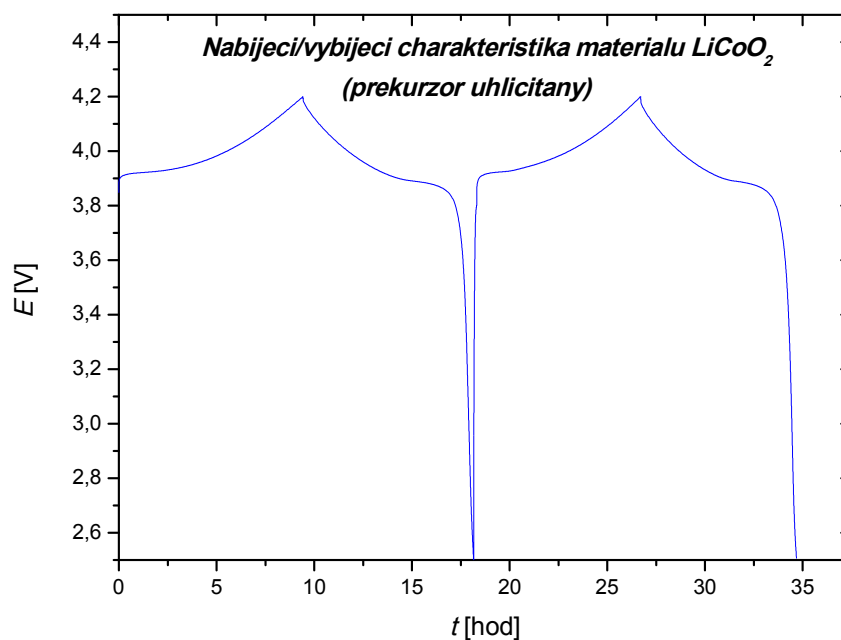
Hmotnost aktivního materiálu: 2,24 mg



Obr. 31 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor dusičnany)

Vzorek č. 4 – materiál LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

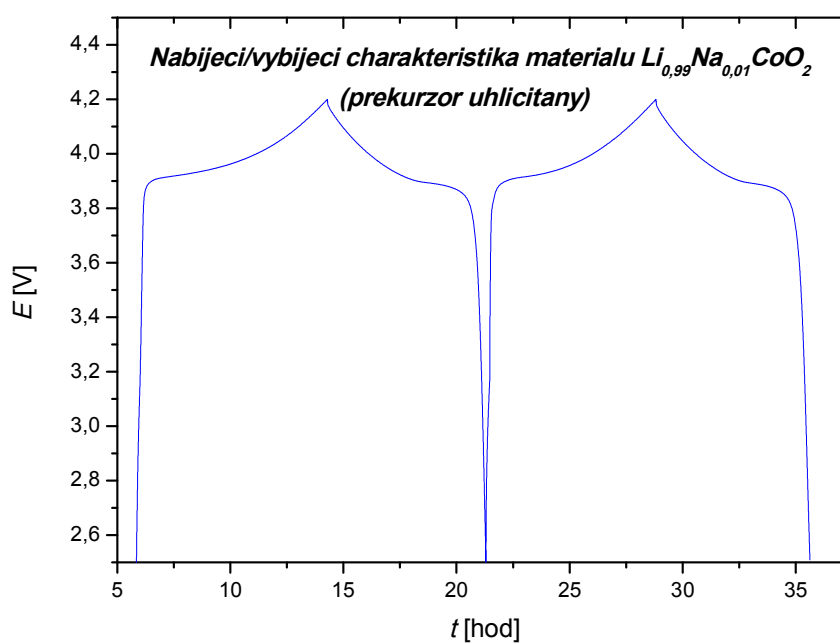
Hmotnost aktivního materiálu: 5,84 mg



Obr. 32 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

Vzorek č. 5 – materiál $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitany)

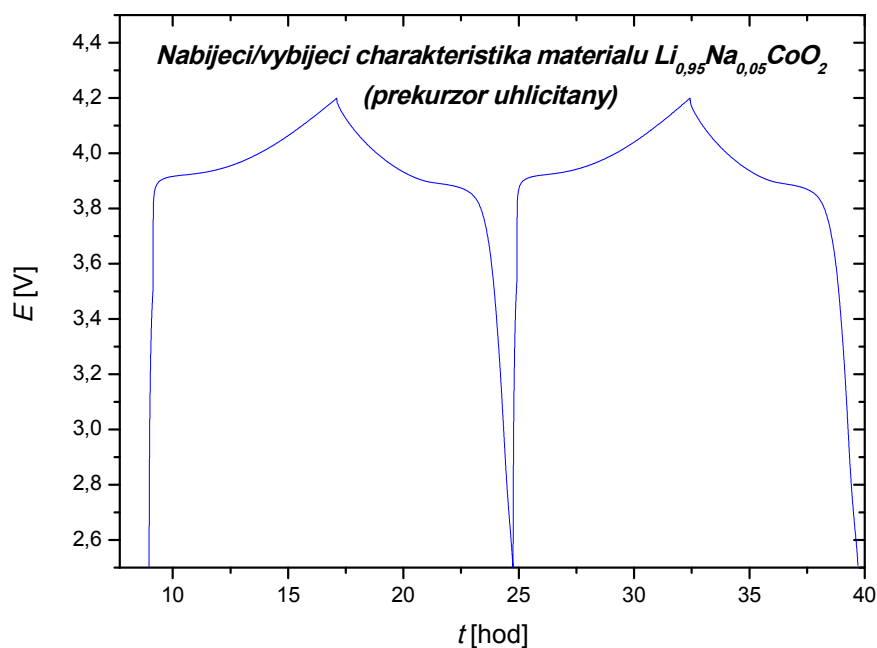
Hmotnost aktivního materiálu: 2,88 mg



Obr. 33 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

Vzorek č. 6 – materiál $\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$ (prekurzor uhličitany)

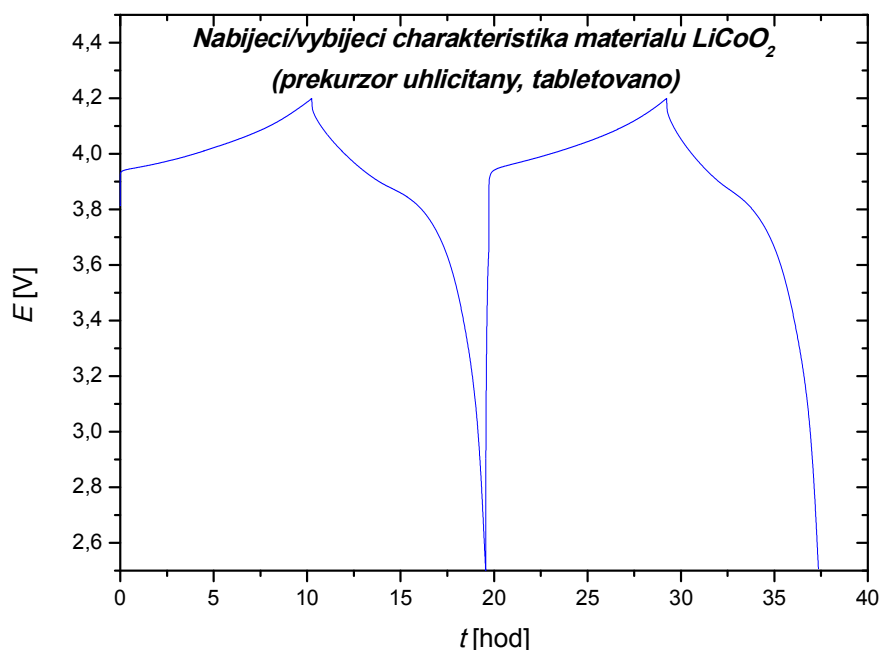
Hmotnost aktivního materiálu: 3,60 mg



Obr. 34 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

Vzorek č. 7 – materiál LiCoO_2 (prekurzor uhličitany, tabletováno)

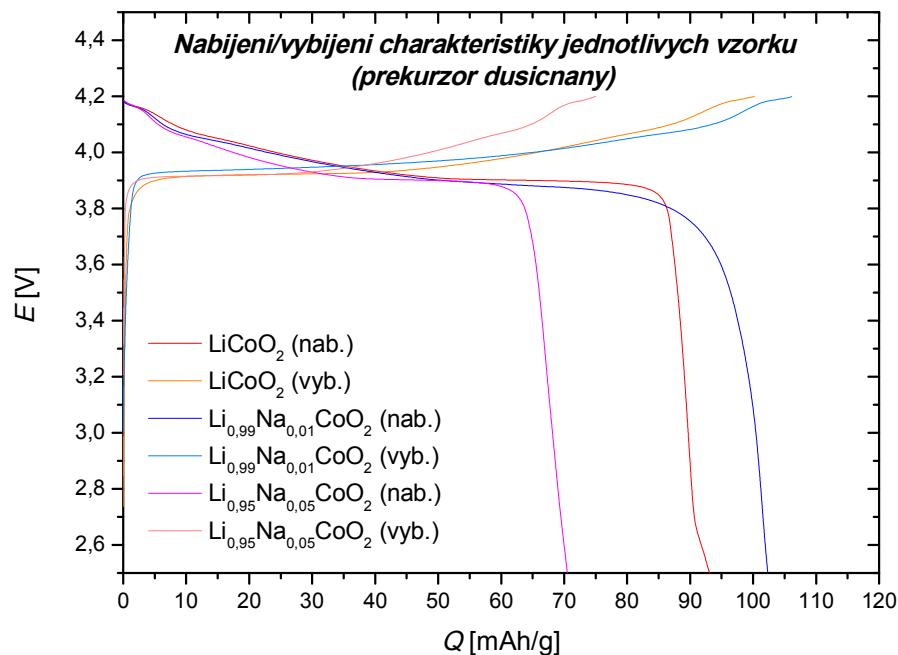
Hmotnost aktivního materiálu: 7,44 mg



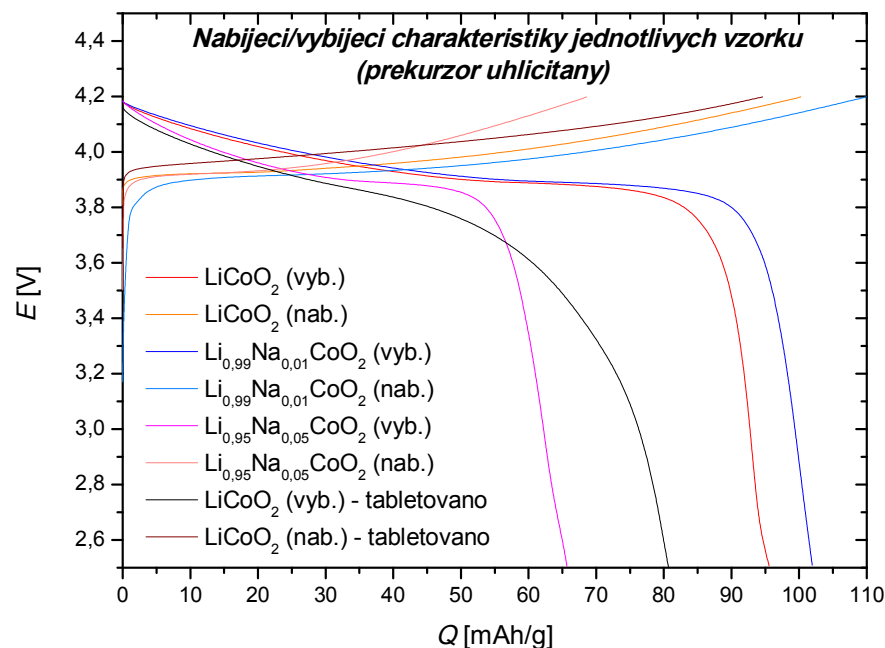
Obr. 35 Nabíjecí/vybíjecí charakteristika materiálu LiCoO_2 (prekurzor uhličitany)

10.3.1 Porovnání nabíjecích/vybíjecích charakteristik jednotlivých materiálů

Zobrazené charakteristiky jsou porovnány při druhém cyklu galvanostatického nabíjení/vybíjení.



Obr. 36 Nabíjecí/vybíjecí charakteristiky jednotlivých vzorků (prekurzor dusičnany)



Obr. 37 Nabíjecí/vybíjecí charakteristiky jednotlivých vzorků (prekurzor uhličitaný)

Tab. 13 Přehled nabíjecích/vybíjecích kapacit (prekurzor dusičnany)

Vzorek	Cyklus 1		Cyklus 2		E _{plato}	
	C _{nab.}	C _{vyb.}	C _{nab.}	C _{vyb.}	E _{nab.}	E _{vyb.}
	mAh/g		mAh/g		V	
LiCo ₂	106,85	95,60	100,18	93,08	3,95	3,91
Li _{0,99} Na _{0,01} CoO ₂	129,88	102,61	106,38	102,33	3,97	3,90
Li _{0,95} Na _{0,05} CoO ₂	80,66	73,62	74,99	70,50	3,95	3,91

Tab. 14 Přehled nabíjecích/vybíjecích kapacit (prekurzor uhličitany)

Vzorek	Cyklus 1		Cyklus 2		E _{plato}	
	C _{nab.}	C _{vyb.}	C _{nab.}	C _{vyb.}	E _{nab.}	E _{vyb.}
	mAh/g		mAh/g		V	
LiCo ₂	113,08	104,54	100,52	95,64	3,98	3,91
Li _{0,99} Na _{0,01} CoO ₂	126,77	104,96	110,17	101,97	3,96	3,91
Li _{0,95} Na _{0,05} CoO ₂	68,80	65,71	64,77	62,66	3,97	3,90
LiCo ₂ (tabletováno)	102,11	92,42	94,83	80,68	4,03	3,83

10.3.2 Zhodnocení měření

Z grafu a uvedené tabulky materiálů vyrobených z prekurzorů dusičnanů, kde jsou porovnány nabíjecí/vybíjecí průběhy jednotlivých vzorků je vidět, že opět nejvyšší kapacity dosahuje materiál, který obsahuje 1% sodíku a to 102 mAh/g. Nejhorší výsledky opět dosahuje materiál s obsahem 5% sodíku, kde kapacita dosahuje 70 mAh/g. Nabíjecí a vybíjecí plato je u všech vzorků téměř stejné. Při nabíjení je tento potenciál roven 3,95 V a při vybíjení 3,91 V.

Výsledky dosažené u materiálů vyrobených z prekurzorů uhličitánů jsou podobné výsledkům dosažených u materiálů z prekurzorů dusičnanů. Největší kapacitu má opět materiál Li_{0,99}Na_{0,01}CoO₂, 102 mAh/g, a nejnižší materiál Li_{0,95}Na_{0,05}CoO₂, 63 mAh/g. Potenciál plata při nabíjení je 3,97 V a při vybíjení 3,91 V.

Toto zjištění potvrzuje již výše zmíněné závěry, které byly zjištěny na základě cyklické voltametrie.

10.4 Rentgenová difrakční analýza

Pro zjištění zda a v jaké míře se vytvořila vrstevnatá struktura LiCoO_2 byly vytvořené materiály zkoumány pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Tab. 15 Výsledky rentgenové analýzy

prekurzor dusičnany			prekurzor uhličitany		
	Zastoupení složek [%]			Zastoupení složek [%]	
Materiál	LiCoO_2	Co_3O_4	Materiál	LiCoO_2	Co_3O_4
LiCo_2	95,0	5,0	LiCo_2	100,0	0,0
$\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$	91,9	8,1	$\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$	100,0	0,0
$\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$	91,6	8,4	$\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$	91,6	8,4

10.4.1 Zhodnocení měření

Jak dokazuje rentgenová analýza vyrobených vzorků, téměř všechny prekursor vstupující do reakce zreagovaly a vytvořila se vrstevnatá struktura LiCoO_2 . Avšak z naměřených výsledků těchto materiálů je patrné, že v prvním cyklu dosahovaly vzorky dobrých kapacit, ale dále tato kapacita s počtem cyklů výrazně klesala. To je zřejmě způsobeno tím, že vytvořená vrstevnatá struktura LiCoO_2 rychle degradovala. Příčinou může být, že kalcinační teplota $900\text{ }^\circ\text{C}$ je již příliš vysoká nebo doba žíhání při této teplotě, která v tomto případě byla 8 hodin, příliš dlouhá.

11 Závěr

V této diplomové práci byly vyrobeny a proměřeny elektrody na bázi kobaltitanu lithného, kde bylo lithium nahrazováno různým množstvím sodíku, a to $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ($x=0$, 0.01 a 0.05). Byly vytvořeny dvě sady vzorků, přičemž v první sadě byl materiál vytvořen z prekurzorů dusičnanů a ve druhé z prekurzorů uhličitánů. Ze vzniklých materiálů byly vytvořeny elektrody, které byly následně proměřeny pro zjištění jejich elektrochemických vlastností. Každý vzorek byl proměřen pomocí cyklické voltametrie, nabíjecích/vybíjecích charakteristik a impedanční spektroskopie. Dále byl tento materiál podroben strukturální analýze, ze které byly zjištěny fázové složky v materiálu a jejich procentuální zastoupení.

Naměřené výsledky ukazují, že materiál s 1 % obsahem sodíku vykazuje lepší stabilitu a zároveň dosahuje vyšších kapacit než čistý materiál LiCoO_2 . Zatímco materiál s 5 % sodíku vykazuje naopak menší stabilitu a také velmi rychle degraduje. Budoucí výzkum by proto bylo vhodné zaměřit na důkladnější proměření materiálů s obsahem sodíku v rozmezí 1 % až 5 %. Další pozitivní vlastností tohoto dopování je, že se vzrůstajícím obsahem Na v materiálu celková impedance elektrody klesá.

Stále je však třeba zlepšit stabilitu těchto vrstevnatých materiálů a zmírnit tak jejich degradaci. Tohoto zlepšení a tím snížení degradace těchto materiálů by bylo možné dosáhnout úpravou žíhací procedury. Další zlepšení jistě také přinese již výše popsané vyrábění tablet mezi jednotlivými kroky žíhacího procesu.

12 Použitá literatura

- [1] CENEK, M. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha : FCC public, 2003. 248 s. ISBN 80-86534-03-0.
- [2] LINDEN, D.; REDDY, T.B. *Handbook Of Batteries*. New York : 2001. 1453 s. ISBN 0-07-135978-8.
- [3] *Wwww.cettra.cz* [online]. 2004 [cit. 2008-11-15]. Cettra.cz. Dostupné z WWW: <<http://www.cettra.cz/vysilacky-radiostanice/MOTOROLA/Baterie-NiCd,-NiMH-.../Co-s-Li-Ion-clanky/22>>.
- [4] SCHALKWIJK, W.A.; SCROSATI, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. New York : 2002. 513 s. ISBN 0-306-47508-1.
- [5] *Wwww.va-models.com* [online]. 2006 [cit. 2008-10-30]. Va-models. Dostupné z WWW: <<http://www.va-models.com/info-lipol.php?>>>.
- [6] NEJEDLÝ, L. *Studium vlivu příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů lithno-iontových baterií*. Brno, 2009. 62 s. Bakalářská práce. VUT FEKT.
- [7] OHZUKU, T.; BRODD, R.J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* . 2007, 174, s. 449_456.
- [8] HUGGINS, R. *Advanced Batteries : Materials Science Aspect*. 1 edition. New York: 2008. Positive Electrodes in Lithium Systems, 550 s. ISBN 978-0-378-76423-8.
- [9] BÉGUIN, F; FRĄCKOWIAK, E. *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. 1 edition. New York : CRC Press, 2009. 517 s. ISBN 978-1420053074.
- [10] *Wwww.timcal.com* [online]. 2009 [cit. 2011-03-21]. TIMCAL graphite and carbon. Dostupné z WWW: <<http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7EVDTT?Opendocument&lang=en>>.
- [11] ZHANG, S.S., et al. LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery. *Journal of Power Sources*. 2002, 107, s. 18-23.
- [12] KANG, X. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical reviews*. 2004, 104, s. 4303-4417.
- [13] RAO, M.M., et al. Preparation and performance analysis of PE-supported P(AN-co-MMA) gel polymer electrolyte for lithium ion battery application. *Journal of Membrane Science*. 2008, 322, s. 314-319.

- [14] Park, S. –H., Shin, S. –S., Sun, Y. –K.: The effects of Na doping on performance of layered $\text{Li}_{1.1-x}\text{Na}_x[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ materials for lithium secondary batteries, *Materials Chemistry and Physics*. 2006, 95, s. 218-221
- [15] Balakrishnan, P. G., Ramesh, R., Prem Kumar, T.: Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 2006, 155, s. 401-414
- [16] *Batteryuniversity.com* [online]. 2003 [cit. 2010-10-08]. Battery University. Dostupné z WWW: <http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_ion_safety_concerns>.
- [17] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132s. ISBN 80-86369-07-2
- [18] DOLNÍČEK, Z. *Laboratorní metody výzkumu*. Olomouc, 2005. 62 s. Skripta. UNIVERZITA PALACKÉHO.
- [19] *El-cell.com* [online]. [cit. 2010-11-05]. EL-CELL. Dostupné z WWW: <<http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-std>>.