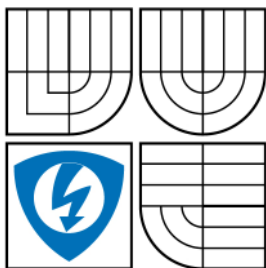


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNologiÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

VÝZKUM ELEKTROCHEMICKÝCH A MATERIÁLOVÝCH CHARAKTERISTIK NOVĚ VYVINUTÝCH VRSTEVNATÝCH ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO LITHNO-IONTOVÉ BATERIE

THE RESEARCH ON ELECTROCHEMICAL AND MATERIAL CHARACTERISTICS
NEW DEVELOPED LAYERED ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

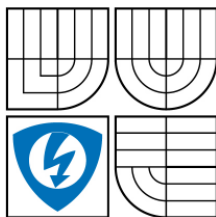
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MIROSLAV KRATOCHVÍL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Miroslav Kratochvíl
Ročník: 2

ID: 88435
Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

**Výzkum elektrochemických a materiálových charakteristik nově
vyvinutých vrstevnatých elektrodových materiálu pro lithno-iontové baterie**

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se použitím vrstevnatých materiálu v elektrodách lithno- iontových akumulátoru. Připravte vrstevnaté elektrodové materiály pomocí roztoku solí. Proměřte jejich elektrochemické vlastnosti a měření vyhodnoťte.

DOPORUCENÁ LITERATURA:

Podle pokynu vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 29.5.2009

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNENÍ:

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 následku 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.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá elektrodovými materiály pro lithno-iontové akumulátory, konkrétně vrstevnatými materiály připravenými novými postupy.

Hlavním cílem této práce je tedy zabývání se připravováním elektrod novými postupy z nově vyvinutých vrstevnatých elektrodových materiálů a následně jejich proměření. Další úkol byl teoretický rozbor nově vyvinutých vrstevnatých elektrodových materiálů pro kladnou a zápornou elektrodu a jejich příprava novými postupy.

V této práci byly podrobně rozepsány postupy příprav jednotlivých elektrod, elektrolytů a ostatních záležitostí s těmito přípravami spojené. Byly zde podrobně popsány baterie všeobecně, primární a sekundární lithiové články, palivové články, lithno-iontové akumulátory, vrstevnaté materiály tvořící jejich elektrody a samozřejmě s tím i spojená historie.

Praktická část práce je zaměřena na samostatné měření vrstevnatých elektrodových materiálů připravované novými postupy a zhodnocením výsledků pro jednotlivé vrstevnaté materiály. V praktické části bylo dosaženo, že nově připravené vrstevnaté elektrodové materiály nabízejí vyšší kapacitu a napětí.

Klíčová slova

Elektrodové materiály, lithium, lithno-iontový akumulátor, vrstevnatý materiál, příprava z roztoků, příprava elektrod, nové postupy

Bibliografická citace mé práce:

KRATOCHVÍL, M. *Výzkum elektrochemických a materiálových charakteristik nově vyvinutých vrstevnatých elektrodových materiálů pro lithno-iontové baterie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 81 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

Abstract

The diploma thesis deals with electrode materials for lithium-ions accumulators, concretely layered materials prepared via new methods.

The main objective of this work is dealing with new procedures prepare electrodes of newly developed layered electrode materials and subsequently their measure. Another challenge was a theoretical analysis of newly developed layered electrode materials for positive and negative electrodes and their preparation of new procedures.

In this work the detailed procedures for the preparation of individual electrodes, electrolytes and other issues associated with these preparations. There were describing batteries of general, primary and secondary lithium cells, fuel cells, Lithium-ion batteries, layered materials forming the electrodes and of course the history these cells.

Practical work is focused on separate measurements layered electrode materials prepared by new processes and assessment of results for individual layered materials. In the practical part has been made that the newly prepared layered electrode materials offer higher capacity and voltage.

Key words

Electrode materials, admixtures, lithium, lithium-ion battery, layered material, wet preparation

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Výzkum elektrochemických a materiálových charakteristik nově vyvinutých vrstevnatých elektrodových materiálu pro lithno-iontové baterie 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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 29. května 2009

.....
podpis autora

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.

V Brně dne 29. května 2009

.....
podpis autora

Obsah

Úvod	9
1. Historie	10
2. Baterie	12
3. Klasifikace článků a baterií	14
3.1 Primární články a baterie	14
3.2 Sekundární články a baterie	16
3.2.1 Hlavní kategorie užití sekundárních baterií	17
3.3 Palivové články	17
4. Lithium-ion baterie	19
4.1 Materiály pro kladné elektrody	23
4.1.1 Charakteristika materiálů pro kladné elektrody	24
4.1.2 Nové elektrodové materiály	26
4.1.3 Strukturální charakteristika LiCoO_2	29
4.2 Materiály pro zápornou elektrodu	29
4.2.1 Druhy uhlíku	30
4.2.2 Grafit	32
4.2.3 Měkké a tvrdé uhlíkové materiály	34
4.2.4 Uhlíkové nanotrubičky	35
4.3 Separační materiál	37
4.4 Elektrolyty	37
4.4.1 Soli	38
4.4.2 Rozpouštědla	39
4.5 Chemické procesy	39
4.5.1 Interkalační proces	40
5. Měřicí metody	42
5.1 Cyklická voltametrie	42
5.2 Impedanční spektroskopie	43
5.2.1 Elektrická dvojitá vrstva	43
5.3 Galvanostatické metody	44
5.4 Metody analýzy	44
6. Praktická část diplomové práce	46
6.1 Příprava elektrolytu	46
6.2 Příprava aktivní hmoty	47
6.2.1 Srážení $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$	48
6.2.2 Žihání $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$	49
6.3 Příprava kladné elektrody	49
6.3.1 Příklad aktivní hmoty $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$	50
6.4 Vybavení pracoviště	51
6.5 Vyhodnocení struktury materiálů	53
6.6 Zpracování a vyhodnocování naměřených výsledků	57
6.7 Zhodnocení výsledků měření	73
7. Závěr	75
8. Literatura	76
9. Přílohy	79

Seznam obrázků

Obr. 1: Schéma prizmatického Li - ion článku.....	19
Obr. 2: Schéma spirálového Li - ion článku	20
Obr. 3: Vlevo vrstevnatá struktura grafitu a vpravo vrstevnatá struktura LiCoO ₂	20
Obr. 4: Vrstevnatá struktura materiálu	24
Obr. 5: Materiály pro kladnou elektrodu LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiFePO ₄	24
Obr. 6: Vnitřní struktura LiCoO ₂	29
Obr. 7: Velikost ireversibilní kapacity a hustoty energie na jednotlivých druzích uhlíku	31
Obr. 8: Schématické znázornění 2H a 3R fáze	32
Obr. 9: Struktury grafitu	32
Obr. 10: Umístění lithných iontu v grafitové struktuře	33
Obr. 11: Vlevo struktura LiC ₆ a vpravo lithiová interkalace v grafitu	34
Obr. 12: Vybíjení grafitu a koksu v Li-ion bateriích.....	34
Obr. 13: Vlevo měkký uhlík a vpravo tvrdý uhlík	35
Obr. 14: Nahoře nanotrubičky ve struktuře křeslo a dole ve struktuře cik-cak	36
Obr. 15: Vlevo jednostěnná nanotrubička a vpravo víceměnná nanotrubička	36
Obr. 16: Struktura baterie při interkalaci.....	41
Obr. 17: Cyklická voltametrie (voltamogram)	42
Obr. 18: Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely	43
Obr. 19: Schéma zapojení měřícího přípravku.....	52
Obr. 20: Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP s argonovou atmosférou.....	52
Obr. 21: Elektronové snímkování vzorku Li _{1,1} CoO ₂ – vlevo srážení, vpravo žhání.....	53
Obr. 22: Elektronové snímkování vzorku Li _{1,1} CoO ₂ – vlevo srážení, vpravo žhání.....	53
Obr. 23: EDAX – grafické zastoupení prvků v Li _{1,1} CoO ₂ (srážení)	54
Obr. 24: EDAX – zastoupení prvků v Li _{1,1} CoO ₂ (žhání)	55
Obr. 25: EDAX – Difraktogram Li _{1,1} CoO ₂ (srážení)	56
Obr. 26: Cyklická voltametrie 95% Li _{1,1} CoO ₂ , 5% PVDF	57
Obr. 27: Cyklická voltametrie 95% Li _{1,1} CoO ₂ , 5% PVDF	58
Obr. 28: Impedanční spektroskopie 95% Li _{1,1} CoO ₂ , 5% PVDF	58
Obr. 29: Cyklická voltametrie 80% Li _{1,1} CoO ₂ , 20% PVDF.....	59
Obr. 30: Impedanční spektroskopie 80% Li _{1,1} CoO ₂ , 20% PVDF	60
Obr. 31: Cyklická voltametrie 85% Li _{1,1} CoO ₂ , 10% expandovaný grafit, 5%PVDF	61
Obr. 32: Cyklická voltametrie 85% Li _{1,1} CoO ₂ , 10% expandovaný grafit, 5%PVDF	62
Obr. 33: Impedanční spektroskopie 85% Li _{1,1} CoO ₂ , 10% expandovaný grafit, 5%PVDF ...	62
Obr. 34: Cyklická voltametrie 100% Li _{1,1} CoO ₂	63
Obr. 35: Cyklická voltametrie 100% Li _{1,1} CoO ₂	64
Obr. 37: Cyklická voltametrie 95% Li _{1,1} CoO ₂ , 5% PVDF	65
Obr. 38: Cyklická voltametrie 95% Li _{1,1} CoO ₂ , 5% PVDF	66
Obr. 39: Impedanční spektroskopie 95% Li _{1,1} CoO ₂ , 5% PVDF	66
Obr. 40: Cyklická voltametrie 100% Li _{1,1} CoO ₂	67
Obr. 41: Cyklická voltametrie 100% Li _{1,1} CoO ₂	68
Obr. 42: Impedanční spektroskopie 100% Li _{1,1} CoO ₂	70
Obr. 43: Cyklická voltametrie 85% Li _{1,1} CoO ₂ , 10% expandovaný grafit, 5% PVDF	69
Obr. 44: Impedanční spektroskopie 85% Li _{1,1} CoO ₂ , 10% expandovaný grafit, 5% PVDF.....	72
Obr. 45: Cyklická voltametrie 75% Li _{1,1} CoO ₂ , 20% expandovaný grafit, 5% PVDF	71
Obr. 46: Cyklická voltametrie 75% Li _{1,1} CoO ₂ , 20% expandovaný grafit, 5% PVDF	72
Obr. 47: Impedanční spektroskopie 75% Li _{1,1} CoO ₂ , 20% expandovaný grafit, 5% PVDF...	72
Obr. 48: Galvanostatické vybíjení a nabíjení grafitu CR 12 při konstantním proudu 100mA/g	80

Obr. 49: Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost grafitu CR 12 v závislosti na počtu cyklů	80
Obr. 50: Galvanostatické vybíjení a nabíjení expandovaného grafitu 1 při konstantním proudu 100mA/g	81
Obr. 51: Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost expandovaného grafitu 1 v závislosti na počtu cyklů.....	81
Obr. 52: Galvanostatické vybíjení a nabíjení Grafit TIMREX SFG 75 při konstantním proudu 100mA/g	82
Obr. 53: Galvanostatické vybíjení a nabíjení expandovaného grafitu 2 při konstantním proudu 100mA/g	83
Obr. 54: Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost expandovaného grafitu 2 v závislosti na počtu cyklů.....	83

Seznam tabulek

Tab. 1: Srovnání vlastností akumulátorů	17
Tab. 2: Vlastnosti Li-ion akumulátorů	23
Tab. 3: Vlastnosti materiálů pro kladnou elektrodu	25
Tab. 4: Vlastnosti různých typů uhlíku	31
Tab. 5: Vlastnosti solí	38
Tab. 6: Vlastnosti rozpouštědel	39
Tab. 7: Chemikálie pro přípravu aktivní hmoty $Li_{1,1}CoO_2$	47
Tab. 8: Procentuální a hmotnostní zastoupení jednotlivých složek elektrodového materiálu..	50
Tab. 9: EDAX – zastoupení prvků v $Li_{1,1}CoO_2$ (srážení)	54
Tab. 10: EDAX – zastoupení prvků v $Li_{1,1}CoO_2$ (žíhání)	55
Tab. 11: zastoupení sloučenin v $Li_{1,1}CoO_2$ (srážení).....	56
Tab. 12: Vypočtené hodnoty pro 95% $Li_{1,1}CoO_2$, 5% PVDF	57
Tab. 13: Vypočtené hodnoty pro 80% $Li_{1,1}CoO_2$, 20% PVDF	59
Tab. 14: Vypočtené hodnoty pro 85% $Li_{1,1}CoO_2$, 10% expandovaný grafit, 5%PVDF	61
Tab. 15: Vypočtené hodnoty pro 100% $Li_{1,1}CoO_2$	63
Tab. 16: Vypočtené hodnoty pro 95% $Li_{1,1}CoO_2$, 5% PVDF	65
Tab. 17: Vypočtené hodnoty pro 100% $Li_{1,1}CoO_2$	67
Tab. 18: Vypočtené hodnoty pro 85% $Li_{1,1}CoO_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF	69
Tab. 19: Vypočtené hodnoty pro 75% $Li_{1,1}CoO_2$, 20% expandovaný grafit, 5% PVDF	71

Úvod

Jak je všeobecně známo, lithno-iontové akumulátory jsou dnes hojně využívány jako zdroje energie téměř kdekoliv. Na tyto zdroje energie jsou však kladeny čím dál tím větší nároky, proto je nutné se jimi zabývat. Především vrstevnatými materiály, ze kterých je tvořena jejich kladná a záporná elektroda. Vrstevnaté materiály, které se nyní používají jak pro kladnou, tak pro zápornou elektrodu jsou velice nadějné a skrývají velký potenciál.

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu vrstevnatých elektrodových materiálů novými metodami a připravováním elektrod z nových vrstevnatých materiálů a jejich proměření, jak již bylo uvedeno v abstraktu. Toto je hlavní cíl, kterého má být dosaženo. Prvním cílem je základní prostudování literatury, co se týče baterií, lithno-iontových baterií, primárních a sekundárních článků, nově vyvinutých vrstevnatých materiálů pro kladnou a zápornou elektrodu a metody, kterými se experimentálně tyto elektrody proměřují. Druhým cílem je připravení elektrolytu, ve kterém bude elektroda měřena, příprava aktivních hmot a samotné připravení elektrod pomocí těchto aktivních hmot a jejich případnou modifikaci pomocí různých materiálů či příměsí. Dalším cílem je proměření elektrochemických vlastností těchto vrstevnatých materiálů a poté měření vyhodnotit a porovnat různé modifikace těchto materiálů. Posledním cílem je porovnání naměřených výsledků vrstevnatých materiálů pro kladnou elektrodu se zápornou elektrodou.

Tato diplomová práce je členěna do šesti kapitol. První kapitola představuje historii lithiových článků a jejich následný vývoj. Druhá kapitola obsahuje baterie všeobecně a články a jejich rozdíl mezi nimi. Třetí kapitola popisuje primární články, sekundární články, palivové články a opět zásadní rozdíly mezi nimi. Ve čtvrté kapitole jsou rozebrány lithno-iontové baterie a všechny další oblasti, které jsou s nimi spojeny, jako jsou: materiály pro kladnou elektrodu, materiály pro zápornou elektrodu, separační materiál, elektrolyty a chemické procesy zejména interkalace, což je chemický proces, kterého využívá lithium ve formě zabudovávání lithných iontů do vrstevnatých struktur materiálů. Pátá kapitola obsahuje jeden z cílů zadání, což je popis a rozbor metod pro experimentální měření elektrod obsahujících vrstevnaté materiály. V poslední kapitole je uvedena praktická část diplomové práce sestávající se z přípravy elektrolytu, přípravy aktivní hmoty, přípravy elektrody a její další modifikace, výbava laboratoře a naměřené výsledky, což je hlavní cíl, jak již bylo uvedeno.

1. Historie

Primární lithiové články, které byly vynalezeny v polovině šedesátých let dvacátého století, se vyznačovaly již od začátku vysokou měrnou energií a kapacitou, nízkým samovybíjením a dalšími kladnými vlastnostmi. Následným výzkumem se ukázalo, že tyto články se dají vyrobit i v dobíjitelné verzi.

V polovině sedmdesátých let byly provedeny pokusy, kde kladnou elektrodou tvořily sulfidy kovů a zápornou elektrodou kovové lithium. Výsledky však nebyly příliš uspokojivé, protože elektrody byly pasivní a docházelo ke korozi. Dalším problémem u těchto článků bylo, že při nabíjení nízkými proudy lithium mělo snahu tvořit tzv. jehličky, které pak perforovaly separátor, a následkem toho docházelo k vnitřním zkratům v akumulátoru. Zároveň také tvořilo vysoce reaktivní houbovitou hmotu o velkém povrchu, která měla za následek vzniku nepředvídatelných teplotních pochodů.

Začátkem osmdesátých let začaly pokusy s články, kde zápornou elektrodu tvořili sloučeniny typu LiWO_2 , LiFe_2O_3 , nebo Li_9MoSe_6 jako zdroj lithiových iontů Li^+ a kladnou elektrodou sloučeniny titanu, wolframu, niobu, vanadia nebo molybdenu. Výsledky těchto pokusů však opět nebyly uspokojivé, protože články měly velice nízké napětí (1,8 V - 2,7 V), nízkou kapacitu a energeticky náročnou, komplikovanou a drahou výrobu.

Velký pokrok přišel až v březnu roku 1990, kdy zástupci firmy Sony představili novou technologii, která využívala jako aktivní materiál pro zápornou elektrodu směsi grafitu (uhlíku) obohaceného lithiem a polyolefinu. Toto vkládalo velkou možnost elektrochemického vložení iontu Li^+ do grafitu, což se nazývá interkalace, která je rozebrána blíže v dalších částech práce. Tento postup byl již znám od roku 1975 jako první praktické využití. Název Li-Ion akumulátor pro tento zdroj spojený s vysokým napětím, možností nabíjení a vybíjení, s dlouhou životností, vysokou kapacitou a dobrou bezpečností, zavedl výkonný ředitel firmy Sony Energytek pan K. Tozawa. Název „Ion“ je zde použit díky iontům Li^+ , které přecházejí při nabíjení z kladné elektrody na zápornou a při vybíjení při tomto procesu je tomu naopak. Většinou se setkáváme s označením lithiový akumulátor, Lithno-iontový akumulátor, akumulátor Li nebo Li-Ion akumulátor. Do této kategorie samozřejmě patří i akumulátor Lithium-polymer, většinou označovaný jako Li-Pol.

V lednu 1991 se na trhu již objevila první komerční aplikace s Li-Ion technologií – mobilní telefon Sony „Handyphone HP-211“, který přinesl okamžitý úspěch. O rok později, v září 1992, přichází na trh první videokamera od firmy Sony s Li-Ionovým akumulátorem. Japonští výrobci akumulátoru využili zkušeností firmy Sony, získali tím velký náskok ve výrobě Li-Ionových akumulátorů a přišli s vlastními verzemi válcových a prizmatických akumulátorů. Ve skutečnosti dominují světové produkci[3].

Na konci roku 1996, Padhi a Goodenough objevili jako vhodný materiál pro kladnou elektrodu Li-ion baterií kombinaci železa, fosforu ($LiFePO_4$) a dalších prvků. Vzhledem k obrovské převaze nad ostatními materiály vhodnými pro kladnou elektrodu, které se týkaly nákladů, bezpečnosti, stability a výkonu, $LiFePO_4$ je v současné době používán především jako napájení přenosných zařízení, např. přenosné počítače a elektrické nářadí. $LiFePO_4$ je nejvhodnější pro velké baterie do automobilů.

V roce 1997 se vyrobilo 193 miliónu Li-Ionových článků. Z toho bylo 98 % vyrobeno na území Japonska v osmi továrnách. Produkce Li-Ionových akumulátorů v této zemi je větší než produkce NiCd a NiMH akumulátorů.

V roce 2002 Ming Chiang a jeho skupina publikovali v knize inovaci, která ukázala dramatické zlepšení výkonnosti Li-ion baterie posílením materiálu tzv. dopingem hliníku, niobu a zirkonu. Kde vlastně nepatrnou část celkového materiálu použitého pro kladnou elektrodu tvoří již tyto zmíněné prvky.

V únoru 2005, Altair nanotechnologie, což je malý podnik se sídlem v Renu oznámil, že vynalezl nanoelektrodové materiály pro lithium-ion baterie. Tento prototyp baterie má třikrát vyšší výkon nežli stávající baterie a může být plně nabita za šest minut.

V tom samém roce Toshiba oznámila další rychlonabíjecí lithium-ion baterie, které jsou založeny na nové nanotechnologii, která umožňuje ještě rychlejší nabíjení, větší kapacitu a delší životnost. Tyto baterie byly použity v roce 2006 a to především v průmyslových odvětvích. Další výzkum se zabývá především těmito nanomateriály a dalším jejím postupným inovováním[18].

2. Baterie

Baterie je zařízení, které přeměňuje chemickou energii obsaženou v jeho aktivních materiálech přímo na energii elektrickou za pomoci elektrochemické oxidačně - redukční reakce. V případě dobíjitelného systému, baterie je dobíjena obráceným procesem. Tento typ reakce zahrnuje přenos elektronů v elektrickém obvodu z jednoho materiálu do druhého[4].

Zatímco termín „baterie“ je často užíván, základní elektrochemická jednotka se uvádí pod názvem „článek“. Baterie se skládá z jednoho nebo více těchto článků, zapojené sériově, paralelně nebo obojí v závislosti na požadovaném výstupním napětí a kapacitě.

Článek¹ se skládá ze tří hlavních složek:

- 1) **Anoda** (záporná elektroda) - redukční nebo palivová elektroda, která se vzdá elektronů do externího obvodu a je oxidována během elektrochemické reakce.
- 2) **Katoda** (kladná elektroda) - oxidační elektroda, která přijímá elektrony z externího obvodu a je redukována během elektrochemické reakce.
- 3) **Elektrolyt** - iontový vodič, který způsobuje prostředek pro přenos iontů uvnitř článku mezi anodou a katodou. Elektrolyt je typicky kapalina například jako voda nebo další rozpouštědla s rozpuštěnými solemi a kyselinami, které způsobují iontovou vodivost. Některé baterie používají pevné elektrolyty, které jsou iontově vodivé za provozní teploty článku.

Nejvíce výhodné materiály vzniklé kombinací anody a katody jsou ty, které budou nejlehčí a budou dosahovat vysoké napětí článku a velkou kapacitu. Takové kombinace nemusí být vždy praktická, kvůli reaktivitě s ostatními článkovými součástmi, polarizací a velmi vysoké ceně[1].

V praktickém systému, anoda je tvořena následujícími vlastnostmi: efektivita, vysoká coulombická účinnost (Ah/g), dobrá vodivost, stabilita a nízká cena. Prakticky jsou kovy hlavně používané jako materiály pro kladnou elektrodu. Zinek byl dříve dominantní prvek tvořící kladnou elektrodu, protože má příznivé vlastnosti. Lithium, nejlehčí kov, s nejvyšší hodnotou elektrochemické rovnocennosti se stal velmi kvalitní kladnou elektrodou. Zinek byl vhodný a velice kompatibilní s elektrolytem a vytvořený článek měl vysokou životnost.

Katoda musí být účinně oxidující, být stabilní když je v kontaktu s elektrolytem a musí mít vysoké provozní napětí. Kyslík může být použitý přímo z okolní atmosféry vtahující se do článku, jako v baterii se zinkem, která taktéž využívá vzduch s atmosféry. Nicméně,

¹ Článek proti baterii: *článek* je základní elektrochemická jednotka poskytující zdroj elektrické energie přímou přeměnou chemické energie. Článek se skládá z elektrod, separátoru, elektrolytu, nádoby a vývodů. *Baterie* se skládá z jednoho nebo více elektrochemických článků, které jsou elektricky spojeny ve vhodných sériových nebo paralelních uspořádáních poskytující požadovanému pracovnímu napětí aktuální úroveň. V mnoha publikacích je termín „baterie“ považován za to, že obsahuje dvě nebo více článků. Článek se používá při popisování komponenty baterie a jeho chemie. Termín „baterie“ se užívá při pracovních charakteristikách atd.

většina běžných materiálů pro kladnou elektrodu jsou kovové oxidy. Další materiály pro kladnou elektrodu, takové jako halogeny, síra a jeho oxidy jsou užívány pro zvláštní bateriové systémy.

Elektrolyt musí mít dobrou iontovou vodivost, ale nesmí být elektronicky vodivý, jinak by to mohlo způsobit vnitřní zkratování. Další důležité charakteristické vlastnosti jsou nulová reaktivita s elektrodovými materiály, malá změna ve vlastnostech se změnou teploty, bezpečné zacházení a nízká cena.

Fyzicky kladné a záporné elektrody jsou elektronicky izolované v článku, aby předešly vnitřnímu zkratování, ale jsou obklopeny elektrolytem. V praktickém článku je užíván separátor jako materiál pro oddělení anodové a katodové elektrody. Nicméně separátor je propustný s elektrolytem k tomu, aby udržoval požadovanou iontovou vodivost. Elektricky vodivá mřížka nebo materiály mohou být také přidány k elektrodám, aby redukovaly vnitřní odpor.

Článek může být postaven v mnoha tvarech a konfiguracích - válečkovitých, kruhových atd. a součásti buňky jsou navrženy k tomu, aby vyhověly zvláštnímu článkovému tvaru. Články jsou zapečetěny různými způsoby, aby předcházely prosakování a vysušení. Některé články mohou být poskytnuty s klimatizujícími zařízeními.

V následující kapitole bude rozebráno, jak se můžou články a baterie členit podle svých vlastností. Rozdělují se do tří základních odvětví. Jsou to primární (nedobíjitelné) články a baterie, dále jsou to sekundární (dobíjitelné) články a baterie a poslední z nich jsou palivové články. Primární baterie jsou použity například ve fotoaparátech, světlech, hračkách atd. Mají vlastně pouze jeden cyklus, který když proběhne tak baterie jsou nepoužitelné. Naopak proti tomu sekundární baterie jsou baterie, které se mohou neustále dobíjet, ovšem také mají svou životnost, která se u nových článků odhaduje až na 1000 cyklů, což znamená, že můžeme baterii 1000 nabít a vybit a poté bude mít stále ještě 80% kapacitu. Palivové články jsou podobné bateriím, ovšem nepracují již na způsobu Carnatova cyklu.[8]

3. Klasifikace článků a baterií.

Elektrochemické zdroje energie jsou zařízení, u kterých probíhá spontánní neboli řízená přeměna chemické energie na energii elektrickou prostřednictvím elektrochemických oxidačně redukčních reakcí. V průběhu těchto reakcí dochází k transportu elektronů vnějším obvodem z jednoho materiálu do druhého a také k pohybu iontů ve vnitřním prostředí zdroje.

Článek je základní elektrochemickou jednotkou. Má již všechny vlastnosti elektrochemického zdroje energie, ovšem napětí a výkon bývají většinou dosti malé. Proto se jednotlivé články seřazují buďto do série nebo paralelně. Seskupení jednoho či více článků se nazývá baterie. Jak již bylo popsáno výše, článek se skládá z 3 základních částí: jsou to elektrody (kladná a záporná), elektrolyt a separátor.

Elektrody jsou základní prvek pro výkon článku a s tím je spojena i jeho životnost. Sestavují se většinou z nosné části (kovová mřížka), sběrače proudu (kolektoru) a aktivního materiálu, který se účastní oxidačně redukční reakce. Elektrolyt tvoří prostředí uvnitř článku a slouží k pohybu iontů mezi kladnou a zápornou elektrodou. Používaný elektrolyt může být kapalný, gelový, pastózní nebo může mít tuhou konzistenci. Separátorem bývá obvykle pórovitá membrána, která se nachází mezi oběma elektrodami. Tyto elektrody musí umožnit volný průchod iontů, ale současně musí zabránit zkratům uvnitř systému v důsledku přímého elektrického kontaktu obou elektrod. Separátor není nutný tam, kde dostatečná elektrická izolace elektrod je zajištěna jejich vzdáleností[2].

Elektrochemické články a baterie jsou klasifikovány ve třech následujících bodech. Klasifikují se jako primární (nonrechargeable), sekundární (rechargeable), a palivové články a to v závislosti na jejich schopnosti elektricky se dobíjet. Mimo tuto klasifikaci se používají jiné klasifikace k identifikaci konkrétních struktur či návrhů. Klasifikace použitá pro různé typy elektrochemických článků a baterií je popsána v následujících bodech.

3.1 Primární články a baterie

Tyto baterie nejsou schopné snadno a efektivně se elektricky dobíjet a proto jsou pouze jednou vybity a poté zlikvidovány. Velké množství primárních článků, v nichž je elektrolyt obsažen jako absorpční nebo separační materiál se nazývají jako suché články. Primární baterie jsou velice výhodné, disponují nízkou cenou, představují malý zdroj napájení pro přenosné elektronické a elektrické zařízení, osvětlení, fotografické vybavení, hračky, záložní paměť, a řadu dalších aplikací, které mají svou užitečnost. Výhody, které se uvádí u primární baterie jsou dobrá životnost, vysoká hustota energie, snadná údržba a použití. Ačkoliv velkokapacitní primární baterie jsou používány ve vojenských aplikacích, signalizování, pohotovostním režimu, většina primárních baterií jsou všeobecně známé jako válcové články a ploché baterie nebo vícečláňkové baterie užívající komponent těchto článků[8].

Hlavní vlastností primárních článků je velmi omezená možnost jejich opětovného nabíjení. Tyto články jsou určeny pro jednorázové použití a znehodnotí se vybitím. Problém nastává ve vlastnostech, kde probíhají oxidačně redukční reakce, které jsou téměř nevratné a v některých případech dokonce nemožné. Jejich opětovné nabíjení může být navíc doprovázeno vznikem plynů uvnitř článků (plynování), následně také případným prosakováním elektrolytu. Primární články se obvykle dělí na suché články, články na bázi lithia a články tepelné.

Název "suché články" je odvozen od vlastností, které obsahuje použitý elektrolyt. Ten to totiž zahuštěn a má pastovitou nebo gelovou konzistenci. V průběhu vybíjení vznikají u suchých článků v blízkosti elektrod tuhé i plynné látky. V případě tuhých látek zůstávají s elektrodami v trvalém kontaktu, u plyných postupně unikají do okolí. Zpětný proces většinou nebývá možný. V těchto případech plynné látky již nemusí být obsaženy a v případě tuhých látek je schopna v reálném čase reagovat jen velmi tenká vrstva přiléhající k příslušné elektrodě[19].

Primární lithiové napájecí články jsou v současné době už zcela běžně používány ve všech vyspělých zemích světa a lze je proto považovat za výrobek běžně dostupný na trhu. Lithium je kovový chemický prvek disponující standardním elektrolytickým potenciálem - 3,045 V[1].

Články mají výborné parametry a charakteristiky. V současné době dosahují kapacity řádově desítek Ah a pulzně jsou schopny dodávat proud i více než 3 A. Nedostatkem je jejich doposud vysoká cena plynoucí z nároků na technologii výroby. Lithium totiž velmi hojně reaguje s vodou i s plynným kyslíkem, čemuž je nutno zabránit[18].

Baterie s kapalnými elektroaktivními látkami, např. baterie lithium-thionylchlorid. Jejich okamžitý výkon je nejvyšší ze všech lithiových baterií a jejich mimořádně velký obsah energie velmi aktivní. Často se však hodí jen pro kvalifikovanou obsluhu, a proto jejich jinak dobré vlastnosti oceňují jen armády nejvyspělejších zemí světa.

Implantované baterie, jejichž kladná elektroda nejčastěji obsahuje deriváty polyvinylchloridu a jódu, se dnes rozsáhle využívají pro kardiostimulátory a podobné aplikace. Velice důležitým parametrem všech článků je kapacita. Ta je buď ampérhodinová Ah (náboj), nebo watthodinová Wh (energie).

Hlavní vlastností lithiových baterií je použití takové záporné elektrody, která poskytuje největší náboj i největší energii. Velikost jejího náboje je určena poměrnou atomovou hmotností. Platí, že 7 g lithia odevzdá stejný náboj jako 103,5 g olova. K celkové energii lithiových baterií pak přispívá, že lithium ve svých elektrolytech je ze všech existujících látek nejvíce negativní. Lithiové baterie potom představují chemické zdroje proudu s největší možnou měrnou energií. Právě díky velkému napětí platíme řadou potíží. Mohou sem patřit vyloučení vody nejen z článku samotného, ale i při jeho výrobě, a z toho plynoucí potřeba

bezvodných organických rozpouštědel. Primární články jsou v tomto pohledu jednodušší než články sekundární.

Při výrobě, používání i destrukci lithiových baterií musíme potlačit nebo úplně vyloučit styk lithia s vodou (vzdušnou vlhkostí), jinak může dojít k explozi nebo k samovznícení (jako u kovového sodíku). Lithiové baterie použité např. v digitálních hodinkách zaručují běžný provoz po dobu až pěti let, při zálohování paměti počítače až 20 let. Dlouhá doba života je každopádně potřebná i u kardiostimulátorů a u zařízení vojenských a kosmických[8].

3.2 Sekundární články a baterie

Tyto baterie lze nabíjet elektricky, po vybití a uvedení do původního stavu se provádí prostřednictvím proudu procházejícím skrze ně v opačném směru než je vybíjecí proud. Jsou to tzv. paměti pro elektrickou energii a jsou známé také jako paměťové baterie nebo akumulátory. Chemické reakce, které v těchto bateriích probíhají, jsou vratné a jejich účinnost často dosahuje až 99%. Proto lze tyto baterie aktivně využívat podle potřeby. Tyto baterie bývají ovšem daleko dražší než primární, protože nabízejí dlouhou životnost a takřka nekonečné dobíjení.

Sekundární články a baterie využívají vratný elektrochemický proces. Chemické složení elektrod vhodné pro tyto baterie nemusí být „prefabrikováno“ výrobcem, může se vytvořit až nabíjením. Toto ovšem není běžné, ale výroba týkající se chemické i mechanické obě sady elektrod obvykle odlišuje a tím zlepšuje užitečné vlastnosti akumulátoru. Většina akumulátorů nepoužívá depolarizátor. [8].

V současné době se vyrábějí v mnoha velikostech pro velice široké spektrum aplikací. Dodávané výkony jsou od W do stovek kW[19].

Sekundární baterie mají (kromě jejich schopnosti být dobity) vysokou hustotu výkonu, plochou vybíjecí křivkou, a nízkou hodnotou teploty výkonu. Energetické hustoty sekundárních baterií jsou obecně nižší než u primárních baterií. Kapacita sekundární baterie, která se může ztratit buďto vlivem času nebo vybitím, může být obnovena pomocí dobítí.

Velkým hitem současnosti jsou nabíjitelné verze lithiových baterií. Nejběžnější je provedení Li-ion, kde záporná elektroda je uhlíková (grafit), ale při nabíjení je obohacována lithnými ionty. Kladná elektroda je metal-lithiový oxid, která se může vyskytovat buď v podobě manganu nebo kobaltu (nebo oba současně) nejběžněji LiCoO_2 . Nejnovější technologickou novinkou lithno-iontových akumulátorů je verze Li-polymer. U těchto baterií je tekutý elektrolyt nahrazen polymerem, buďto v podobě tuhé nebo gelové formy. Forma „umělého“ elektrolytu u těchto baterií má mimo jiné tu výhodu, že velmi efektivně absorbuje tlak uvnitř baterie. Ten pak nemusí „držet“ tuhý kovový obal a baterie tak může být extrémně

plochá (fóliová), což se velice hojně využívá. Kapacity, které se běžně vyskytují u těchto baterií, jsou kolem 300 Wh/dm^3 (objemová) a 150 Wh/kg (hmotnostní). Znamé výrobky jsou od firem NEC, Toshiba, Panasonic, Sanyo a Sony (Japonsko), GS-Melcotrec a Poly Stor (USA)[8].

3.2.1 Hlavní kategorie užití sekundárních baterií

Užití sekundárních baterií se dělí do dvou hlavních kategorií:

- 1) Aplikace, ve kterých se sekundární baterie používají jako energeticko-paměťové zařízení. Obecně je baterie elektricky připojena a nabíjena z primárního zdroje energie a dodává energii do zátěže. Příkladem jsou automobilové a letecké systémy, nouzové záložní zdroje (UPS), napájecí zdroje, hybridní elektrická vozidla a stacionární zásobníky energie (SES) systémy pro změny poklesu napětí v síti.
- 2) Jsou to aplikace, ve kterých je sekundární baterie použita popřípadě vybita v podstatě jako primární baterie, ale nabíjení je lepší variantou nežli brzké zlikvidování pouze po jednom vybití. Sekundární baterie jsou použity například v přenosné spotřební elektronice, elektrickém nářadí, elektrických vozidel apod., pro úspory nákladů (spíše mohou být doplněny nežli nahrazeny), a aplikace, které vyžadují napájení nad rámec kapacity primárních baterií.[1]

Tab. 1: Srovnání vlastností akumulátorů

Provedení	RAM	NiCd	NiMH	Li-ion
Typická kapacita [mAh]	1500	800	1100	317
Svorkové napětí [V]	0,9-1,4	10,-1,3	10,-1,3	2,7-4,1
Měrná kapacita hmot. [Wh/kg]	75	42	49	60
Měrná kapacita objem. [Wh/dm ³]	220	120	170	150
Počet cyklů	>25	>200	>300	>1200
Střední vybíj. proud [A]	0,5	5	4	1
Pulzní vybíj. proud [A]	1,5	10	10	2
Samovybíjení při 20°C [%/den]	0,02	0,7	0,8	0,3
Samovybíjení při 45°C [%/den]	0,15	3	6	4
Samovybíjení při 65°C [%/den]	0,6	12	25	15

3.3 Palivové články

I když jsou v dnešní době chápány jako vysoce moderní, skoro „kosmické“ prostředky, byly jejich základní principy známy už v roce 1839. Palivové články přeměňují přímo chemickou energii plynného nebo do plynného skupenství paliva, které je přivedeno na elektrickou energii. Účinnost této přeměny může být vysoká (až 70%). Tyto články jsou velice elegantní zdroje, lze je konstruovat od miniaturních článků implantovaných přímo v lidském těle až po mohutné zdroje pro napájení kosmických těles. Nevýhodou je velmi vysoká technologická složitost a obtížný provoz. U galvanických článků běžně dostupných

vzniká elektrický proud obvykle např. okysličováním zinkové elektrody. Podobný proces nastává ovšem i u palivových článků. U těchto článků ale dochází k tzv. studenému spalování paliva. Zde se jako palivo nejčastěji používá vodík H_2 , ale i chlor, lithium, hliník, alkohol, sodík a další.

V mnoha případech jako odpad vzniká voda a ta se odvádí, někdy i využívá. Palivové články lze podle povahy cyklu dělit na přímé (palivo se nevratně spotřebuje) a nepřímé (palivo se regeneruje). U těchto článků elektrolyt může být alkalický (AFC), polymerní (PEMFC), s kyselinou fosforečnou (PAFC), s roztavenými karbonáty (MCFC) nebo tuhými oxidy (SOFC). Poslední dvě písmena zkratk vždy označují anglický název Fuel Cell (Palivový článek). K regeneraci lze použít i rozklad (elektrolýzu) vznikající vody na kyslík a vodík. Ten ale jiným zdrojem energie – např. teplem slunečního záření[8].

4. Lithium-ion baterie

Lithium-iontové (Li-ion) baterie jsou v současné době jedny z nejpoužívanějších zdrojů energie v přenosných zařízeních běžné spotřební elektroniky. Mezi největší výhody se řadí vysoké napětí článku okolo 3,7 V a bezesporu vysoká měrná energie běžně 150 Wh/kg. Nevýhody Li-ion baterií nejsou závažné avšak právě proto se u nich musí počítat s vyšší cenou a nízkou odolností proti přebíjení.

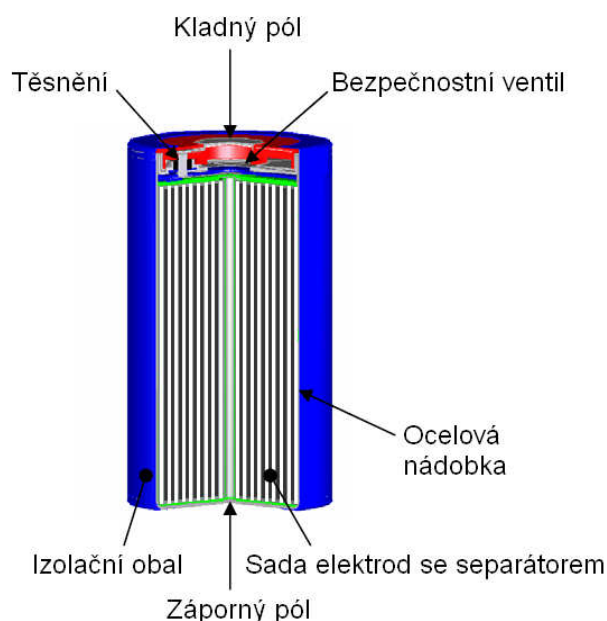
Baterie se dodávají v prizmatickém (Obr. 1) nebo ve spirálovém (Obr. 2) provedení.



Obr. 1: Schéma prizmatického Li - ion článku[19]

Elektrody těchto článků jsou velice tenké (kolem 200 μm) a jsou z tzv. interkalačních sloučenin (sloučeniny, které mohou do své krystalové mřížky přijmout cizí atom nebo molekulu, většinou lithium).

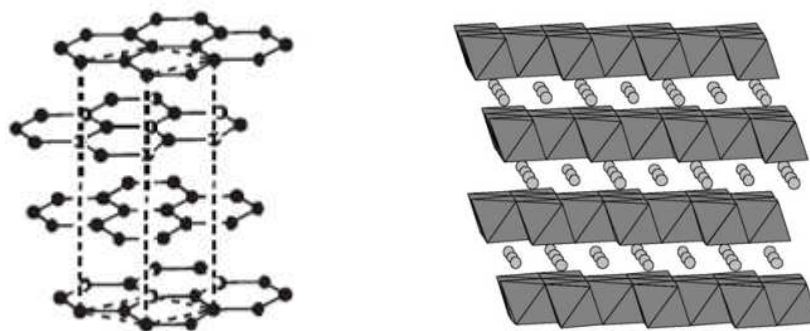
Každá Li-ion baterie kromě konstrukčních prvků se skládá ze tří částí: kladné, záporné elektrody a iontově vodivého elektrolytu. Obě elektrody jsou tvořeny tzv. interkalačními hostitelskými látkami, zejména lithia, v nichž elektrochemická reakce probíhá pouze jako vkládání respektive odnímání již zmíněných iontů lithia ze struktury prvku, což znamená vkládání nebo odejímání z jednotlivých materiálů respektujících kladnou a zápornou elektrodu.



Obr. 2: Schéma spirálového *Li* - ion článku[19]

Li-ion baterie jsou složeny z článků, které používají lithiovou interkalaci složenou z materiálů pro kladné a záporné elektrody. V baterii probíhá cyklace, ionty lithia (Li^+) přecházejí mezi pozitivními a negativními elektrodami. Záleží, zda se jedná o nabíjení či vybíjení. Pro kladnou elektrodu se jako nejčastěji používá materiál oxid kovu s vrstevnatou strukturou, takovou jako oxid lithia a kobaltu ($LiCoO_2$) známý jako kobaltitan lithný nebo materiál s tunelovou strukturou, například jako oxid lithia a manganu ($LiMn_2O_4$) obsažený na příslušném kolektoru, který pokrývá hliníková fólie. Pro zápornou elektrodu se nejvíce používá grafit (uhlík), nebo také vícevrstvý materiál, opět nanesen na kolektoru. V nabíjecím a vybíjecím procesu, ionty lithia jsou vloženy nebo vytáhnuté od intersticiálního (vsunutého) prostoru mezi atomovými vrstvami uvnitř aktivních materiálů [1].

Jak již bylo uvedeno, jako základní materiál pro zápornou elektrodu se nejčastěji používá vrstevnatá struktura grafitu a pro kladnou elektrodu vrstevnatá struktura oxidu lithia a kobaltu $LiCoO_2$, následně kobalt můžou například substituovat jiné látky. Oba 2 uvedené materiály jsou na následující obrázku[9].



Obr. 3: Vlevo vrstevnatá struktura grafitu a vpravo vrstevnatá struktura $LiCoO_2$ [9]

První baterie, které byly na trhu a většina aktuálně dostupných, využívají LiCoO_2 jako materiál pro kladnou elektrodu. Oxid lithia a kobaltu nabízí dobrý elektrický výkon, je snadno přístupný, má dobré bezpečnostní vlastnosti a je relativně necitlivý k výkyvům a vlhkosti. V poslední době levnější a odolnější materiály, jako jsou například LiMn_2O_4 nebo oxid lithia niklu a kobaltu ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$), představují materiály, které dovolují vývoj článků a baterií se zlepšeným výkonem. Baterie, které byly prvně vyvinuty, představují články, jejichž materiál pro zápornou elektrodu je koks. Jakmile se více prozkoumaný a stabilní grafit stal dostupným, průmysl ho začal používat grafit jako materiál pro zápornou elektrodu, který navíc může nabídnout vyšší měrnou kapacitu se zlepšenou životností.

Poptávka po Li-ion bateriích vzrostla zejména na konci devadesátých let. V roce 1999 byla poptávka prodejců přes 400 milión kusů. Tato nová technologie se rychle stala standardním elektrickým zdrojem v širokém množství komponentů a baterie byly nadále zlepšovány. Zvláště u Li-ion baterií zahrnující spotřební elektroniku. Nyní se používají v mobilních telefonech, příručních počítačích, a uchovávání osobních dat, stejně jako vojenská elektronika, zahrnující rádia, detektory min a termální zbraně. Dále se vyskytují v letadlech, kosmických lodích, družicích, a elektrických nebo hybridních elektrických vozidlech.

Zlepšují se i nadále, aby se daly použít v různorodém rozsahu aplikací. Výhody a nevýhody Li-ion baterií jsou uvedeny níže. Vysoká specifická energie (150 Wh/kg) a koncentrace energie (400 Wh/L) z nich dělá velice atraktivní zboží. Navíc se používají s ohledem na jejich hmotnost a uplatnění v citlivých aplikacích. Li-ion baterie nabízejí nízké samočinné vybíjení (2% až 8% za měsíc), dlouhý cyklický život (větší než 1000 cyklů) a široký teplotní rozsah (nabíjení 20°C až 60°C , vybíjení 40°C až 65°C), umožňující jejich užívání v různorodých aplikacích. Nyní je k dispozici široké pole různých velikostí a tvarů baterií od různorodých výrobců. Jednotlivé články typicky pracují v rozsahu od 2.5 - 4.2 V, což je přibližně třikrát více než u NiCd nebo NiMH baterií, a tím pádem vyžadují méně článků pro dané napětí. Li-ion baterie mohou nabízet vysokou hodnotu kapacity. Vybití v 5C nepřetržitě, nebo v 25C pulsně, se běžně stávalo[1].

Výhody Li-ion baterií

- Může být vyrobena v různých tvarech.
- Velmi vysoká hustota energie - 200 Wh/kg , 530 Wh/l - třikrát vyšší hodnota než starší typy jako Ni-MH.
- Tím pádem můžeme mít baterii s relativně vysokou kapacitou a malým objemem/hmotností.
- Téměř žádné samovybíjení (do 5%).
- Nemá paměťový efekt.

- Vysoké nominální napětí
- Životnost 500-2000 nabíjecích cyklů.
- Nevýžadují žádnou údržbu, z hlediska uživatele velmi příjemné

Když se podíváme, čím jsou napájeny prakticky všechny nové elektronické přístroje (kamery, mobilní telefony, notebooky) jsou to dnes výhradně Li-ion akumulátory. Jejich přednosti jsou nesporné[14].

Nevýhody Li-ion baterií

- Baterie stárne/ztrácí maximální kapacitu nehledě na to, jestli je nebo není používána (již od výroby). Rychlost tohoto stárnutí se zvyšuje s vyšší teplotou, vyšším stavem nabití, a vyšším vybíjecím proudem/zatížením.
- Nebezpečí výbuchu nebo vznícení.
- Nelze snadno koupit pouze články bez čipu, tím pádem jsou dražší.
- Vadí jí úplné vybití, když se dostane pod napětí 2 V je velmi těžké jí znovu "obživit".
- Proto baterie, která je dlouhou dobu ponechána vybitá může "umřít". (Samo-vybije se pod přípustnou hodnotu)
- vyšší cena

Nevýhoda Li-ion baterií je že přestanou pracovat, když se vybijí pod 2 V anebo naopak, když se přebijí. Poté už nemohou probíhat chemické procesy, jaké jsou požadovány. Li-ion baterie typicky používají hlavní obvody a mechanicky odpojují zařízení poskytující ochranu před úplným vybitím, přebitím nebo přes teplotní stavy, což má zamezit již zmíněnému přebití nebo totálnímu vybití[14].

Často je vytýkána nízká životnost Li-ion akumulátorů. Běžně se udává 1000 – 1200 cyklů, což je ale ovšem pro pokles kapacity na 80 procent. Článek je potom stále funkční. Tato hodnota platí samozřejmě jen pro proudy povolené výrobcem.

Obecné charakteristiky Li-ion baterií jsou uvedeny v tabulce 2. Jak již bylo uvedeno výše, kromě těchto vlastností mají Li-ion baterie životnost kolem 5 let a pokud nebude uživateli vadit, že baterie bude mít po 1000 cyklech menší kapacitu, může se dostat až na 20 000 cyklů ovšem při menší kapacitě.

Tab. 2: Vlastnosti Li-ion akumulátorů

Charakteristika	Vlastnosti
Napětí článku	2,5 – 4,2 V
Specifická energie	100 – 158 Wh/kg
Hustota energie	254 -430 Wh/L
Počet cyklů při 80 %	1000
Počet cyklů při 20 - 40 %	20 000
Životnost	5 let
Samovybíjení	2 – 10% / měsíc
Operační rozsah	-40°C až 65°C
Paměťový efekt	Žádný
Hustota výkonu	2000– 3000 W/L

4.1 Materiály pro kladné elektrody

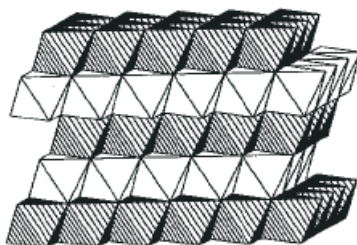
Materiály pro kladné elektrody v komerčně dostupných Li-ion bateriích využívají lithiový oxid kovů jako aktivní materiál. První Li-ion baterie uvedené na trhu použila firma Sony s kladnou elektrodou reprezentovanou materiálem LiCoO_2 . Tento materiál vyvinuli Goodenough a Mizushima. Nedávno byly ovšem vyvinuty články, které využívají méně nákladné materiály, jako je LiMn_2O_4 (spinel), nebo materiály s vyšší kapacitou, jako je $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Obchodním zájmem u LiNiO_2 byla jeho stabilita díky energetické tvorbě kyslíku a poněkud levnější náklady. Aktivní elektrodové materiály musí splňovat řadu požadavků, jak je shrnuto v následujících bodech. Tyto faktory slouží jako vodítko pro výběr a vývoj elektrodových materiálů pro kladnou elektrodu. K dosažení vysoké kapacity, materiály musí obsahovat velké množství lithia. Dále je potřeba, aby materiály podporovaly výměnu lithia a s malými strukturálními změnami umožnili dlouhodobou životnost, vysokou coulombickou účinnost a vysokou energetickou účinnost. Jestliže je článek nabitý nebo vybitý, iont je odstraněn, nebo se vrátí zpět do materiálu reprezentující kladnou elektrodu. Tento proces může probíhat ve velké rychlosti. Elektronická vodivost Li^+ v materiálu musí být vysoká. Dále platí, že materiál musí být v souladu s ostatními materiály v článku, zejména nesmí být rozpustný v elektrolytu. Nakonec, materiál musí mít přijatelné náklady. Pro minimalizaci těchto nákladů, se preferuje příprava z levných materiálů[1].

- Vysoká energie bez reakce s lithiem
- Mohu pojmout velké množství lithných iontů
- Reverzibilně obsahuje lithium bez strukturálních změn.
- Při elektrochemickém interkalačním procesu (cyklace) nedochází k strukturálním změnám elektrodového materiálu.
- Dobrá elektronická vodivost

- Nerozpustné v elektrolytu
- Připravená z levných surovin
- Nízkonákladová syntéza

4.1.1 Charakteristika materiálů pro kladné elektrody

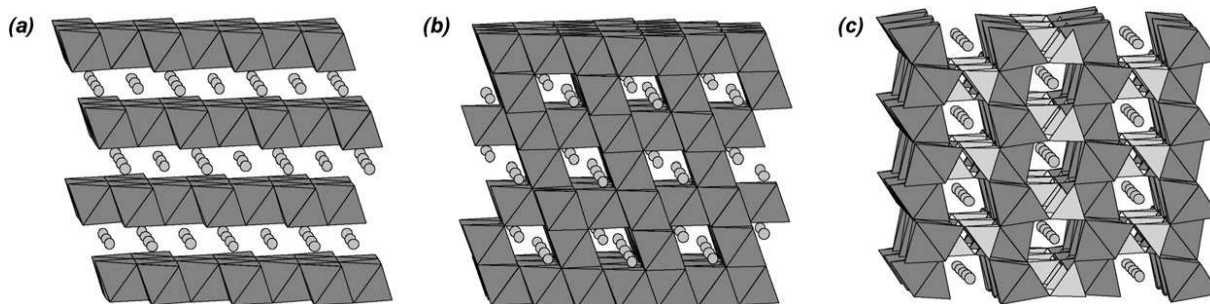
Příliš mnoho materiálů pro kladné elektrody bylo vyvinuto a mnohé z nich jsou komerčně dostupné. Všechny tyto komerčně dostupné materiály byly jedním ze dvou strukturních typů. LiCoO_2 , LiNiO_2 , a příbuzné materiály, jako jsou $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, mají vrstevnatou strukturu zatímco LiMn_2O_4 nebo spinelové materiály mají tří-dimenzionální strukturu. Pojem spinel formálně odkazuje na minerál (MgAl_2O_4), avšak používá se pro materiály s rovnocennou strukturou. Ideální vrstevnatá struktura je zobrazena na obrázku.



Obr. 4: Vrstevnatá struktura materiálu[9]

V případě LiCoO_2 nebo $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ jsou atomy kobaltu nebo niklu obsaženy v kyslíkatých mezirovinách a atomy lithia jsou v prostoru mezi vrstvami kyslíku. LiMn_2O_4 (spinel) materiály obsahují tří-dimenzionální vrstvy nebo tunelové struktury založené na MnO_2 , jak o tom svědčí předchozí obrázek.

Na následujících obrázcích jsou tři nejvíce používané materiály pro kladnou elektrodu LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 [9].



Obr. 5: Materiály pro kladnou elektrodu LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 [9]

Napětí a kapacita materiálů vhodných pro kladnou elektrodu jsou shrnuty v tabulce 3. Mezi nejčastěji používané materiály pro pozitivní elektrodu patří, LiCoO_2 (obr. 3), jenž nabízí dobrou kapacitu 155 mAh/g , a vysoké napětí $3,9 \text{ V}$. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ materiály nabízejí vyšší kapacitu až 220 mAh/g , ovšem nižší napětí o $0,2 \text{ V}$ než LiCoO_2 a LiMn_2O_4 .

Tab. 3: Vlastnosti materiálů pro kladnou elektrodu

Materiál	Specifická kapacita (mAh/g)	V vs. Li	Výhody a nevýhody
LiCoO_2	155	3,88	Nejvíce používaný, Co je drahé
$\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$	190	3,70	Středně drahé
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	205	3,73	Středně drahé
$\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$	220	3,76	Vysoká specifická kapacita
LiNiO_2	200	3,55	Exotermická dekompozice
LiMn_2O_4	120	4,00	Mn je velice drahý

Proto je hledání materiálu pro kladnou elektrodu s vysokou hustotou energie na bázi LiCoO_2 pro lithium-ion baterie obtížné. Intenzivní studie byly zaměřeny na to, aby zjistili buďto materiál s vyšším napětím anebo materiál s větší dobíjecí kapacitou než je tomu u LiCoO_2 . LiMn_2O_4 se spinelovou strukturou byl zkoumán proto, že se poukazuje na jeho vcelku velké provozní napětí $3,95\text{--}4,1 \text{ V}$ s teoretickou kapacitou až 148 mAh/g . Tento materiál byl vyvinut jako možná alternativa k materiálu LiCoO_2 . Materiály založené na LiMn_2O_4 byly na poměrně vysoké úrovni přezkoumávání Amatuccim a Tarasconem. Nicméně, nabíjecí kapacita je nižší, než je tomu u LiCoO_2 . Jednou z možností se zdá být vkládání lithia na bázi Manganu ve spinelové struktuře dosahující napětí až 5 V . Další možné 5 V materiály mohou být $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}^{2+}\text{Mn}_{3/2}^{4+}]\text{O}_4$. To je zhruba o $0,8 \text{ V}$ vyšší, než je tomu u LiCoO_2 , s dobíjecí kapacitou 135 mAh/g a vyšší hustotou energie. Toto lze ovšem očekávat, když $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ je v kombinaci se zápornou elektrodou tvořenou grafitem. Dalším materiálem je LiNiO_2 , který je isostructuralní s LiCoO_2 a ukazuje větší nabíjecí kapacitu, než je tomu u LiCoO_2 , ale nižší provozní napětí se strmějšími nabíjecími a vybíjecími charakteristikami. Vzhledem k tomu, že LiNiO_2 a LiCoO_2 (nebo LiAlO_2) vytvoří pevný roztok, proto materiály $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ a $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ byly zkoumány. Tyto materiály pro kladnou elektrodu obvykle vykazují větší nabíjecí kapacity, než je tomu u LiCoO_2 .

Vrstevnatý LiMnO_2 je isostructuralní také s LiCoO_2 , a zdá se, že si zachovává strukturní nestabilitu v důsledku pohybu iontů manganu tvořící nerovnoměrnou spinelovou strukturu. Ve snaze stabilizovat vrstevnatý materiál LiMnO_2 proběhlo několik pokusů, které slibovali lepší stabilitu tohoto materiálu. Ammundsen a Paulsen naznačili přibližný směr v recenzi na jejich práci týkající se kladné elektrody zabývající se vrstevnatými materiály na bázi oxidu manganu. Oxidy iontů manganu totiž zvětšily stabilitu vrstevnaté struktury, např. u $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}]\text{O}_2$ nebo obecně $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,03 < x < 0,1$, $\text{M} = \text{Cr}$ nebo Al).

V roce 1997, Padhi ohlásil novou třídu lithiových materiálů založené na LiFePO_4 . Při správné přípravě, LiFePO_4 ukazuje nabíjecí kapacitu kolem 160 mAh/g s provozním napětím téměř $3,5 \text{ V}$. Nicméně, hustota energie u lithium-ion baterií u materiálu LiFePO_4 a grafitu je menší, než je tomu u současných lithium-ion baterií. Tohle se děje hlavně kvůli jeho nízkému provoznímu napětí a menší hustotě energie než u LiCoO_2 . Výměna železa v LiFePO_4 jinými kovy vede na nový materiál s provozním napětím nad 4 V a nabíjecí kapacitou 160 mAh/g .

V roce 2001, materiál LiNiMnO_2 založený na lithiu, niklu a manganu ovšem bez kobaltu byl navržen jako možná alternativa k LiCoO_2 . $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ se skládá z Co^{3+} Ni^{2+} a Mn^{4+} zatímco $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ se skládá z Ni^{2+} a Mn^{4+} . I když provozní napětí $\text{Li/LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ je mírně nižší než je tomu u LiCoO_2 , nabíjecí kapacita je větší, takže lithium-ion baterie se skládá z $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materiálu pro kladnou elektrodu a grafitu použitého jako materiál pro zápornou elektrodu. Tyto baterie mají rovnou nebo vyšší hustotu energie než je tomu u aktuální lithium-ion baterie z LiCoO_2 a grafitu použitého rovněž pro zápornou elektrodu. $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ poukazuje na téměř stejné provozní napětí a nabíjecí kapacitu, jako materiál $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Nicméně, baterie $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ je obtížné připravit a konkrétní struktura je zatím stále neznámá[9].

4.1.2 Nové elektrodové materiály

Nyní je poukázáno na unikátní vlastnosti a vkládání lithných iontů do jednotlivých materiálů. Z toho je zřejmé, že každý lithný iont vložený do příslušného materiálu má svou vlastní charakteristickou hodnotu. Lithium titanát (LTO), je příkladem s tzv. nulovým vkládáním do materiálu jako u $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. To má za následek ideální vkládání materiálu způsobující dlouhou životnost lithium-ion baterií, přičemž disponuje dobíjecí kapacitou akumulátoru 175 mAh/g a extrémně plochým provozním napětím 1.55 V vs. lithium. U tohoto materiálu znamená, že i po odejmutí lithných iontů si materiál díky titanu drží svou strukturu a z toho plynoucí dlouhou životnost.

LiFePO_4 je tepelně poměrně stabilní, i když všechny lithné ionty jsou extrahované z něj, což souvisí s právě popsaným jevem. Má provozní napětí kolem $3,5 \text{ V}$ s kapacitou 160 mAh/g , jak již bylo uvedeno. Není jasné, jakým způsobem dále poskytovat příležitosti pro nové metody vkládání lithných iontů do materiálů u kladných nebo záporných elektrod v akumulátorech. Amatucci uveřejnil poznatek skládající se z aktivního grafitu a $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ jak již bylo uvedeno taktéž. Záporná elektroda je tedy z grafitu a kladná elektroda z $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$.

Jak bylo popsáno v předešlém odstavci lithium-ion baterie s vysokým výkonem, která se skládá z LiFePO_4 jako kladné elektrody a grafitu jako materiálu pro zápornou elektrodu může být použita jako zdroj energie pro elektrické nástroje. Také byly navrženy 12 V voltové akumulátory pro automobilové a stacionární aplikace získáním základních výsledků výzkumu na bázi vkládání lithia do materiálů. Podle koncepčních návrhů povede vývoj 12 V akumulátorů na propojení pěti článků složených z $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ a LiMn_2O_4 materiálů v sérii

spojených čtyřmi články, skládající se z $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ a $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ v sérii. Zatímco hustota energie takového 12 V akumulátoru se odhaduje, že bude mnohem menší, než je tomu u současných lithium-ion baterií skládajících se z LiCoO_2 a grafitu. Nové baterie by měly mít dvakrát až pětkrát vyšší hustotu energie, než současné 12 V baterie (obvykle 30 Wh/kg). Například energetická hustota akumulátoru skládajícího se z hliníku, lithia a manganu (LAMO: 105 mAh/g dobíjecí kapacita akumulátoru) a lithia s titanem (LTO, 175 mAh/g) je vypočtena na 170 Wh/kg[9].

Další nova metoda, která se objevila na trhu je způsob modifikace povrchu LiCoO_2 . Jak již bylo uvedeno LiCoO_2 byl použit jako dominantní materiál pro kladné elektrody, který je velice snadný na přípravu a má vysokou strukturální reversibilitu až 4,2 V versus Li^+/Li . Proto mnoho úsilí bylo věnováno zlepšujícím elektrochemickým vlastnostem LiCoO_2 .

Strategie posledních let se zaměřuje na plášť povrchu materiálů s různými oxidy kovů zahrnující Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , ZnO a fosfátových kovů jako AlPO_4 , FePO_4 , CePO_4 a SrPO_4 . Společným rysem je, aby plášť aktivního materiálu byl kompaktní. Toto je ovšem založeno na předpokladu, že vrstva od sebe odděluje elektrolyt a aktivní materiál, aby se zabránilo reakcím mezi nimi. Je ovšem také známo, že u povrchových vrstev se nedá zamezit spontánním reakcím mezi LiCoO_2 a LiPF_6 . Pro kvalitní fungování není až tak důležité, aby tyto povrchové vrstvy zcela pokrývaly materiál. Právě proto přebírají spontánní reakce mezi povrchovou vrstvou a elektrolytem řadu rolí pro zlepšení výkonnosti LiCoO_2 .

Experimenty jasně ukazují, že elektrochemické a tepelné vlastnosti běžně dostupného LiCoO_2 se pozoruhodně zlepšily přidáním YPO_4 nebo Al_2O_3 do LiCoO_2 nebo elektrolytu. Nové koncepce povrchových úprav byly vyvinuty pro zlepšení kapacity LiCoO_2 na vysoké hodnotě napětí. Podstatou tohoto je, že není důležité, zda je kompaktní povrchový materiál, ale kritické je, že doplňkový povrchový materiál musí reagovat s LiPF_6 . Je jasné, že přídatné látky reagují s elektrolytem LiPF_6 a do budoucna se věří, že některé kovové fluoridy, stejně jako oxidy kovů a fosfáty mohou být využity jako doplňkové ke zlepšení výkonů na katodě jako materiálu pro kladnou elektrodu[10].

Lithium-iontové baterie jsou široce používány v přenosných elektronických zařízeních a jejich elektrochemická účinnost je výrazně lepší. Nicméně pokud jde o bezpečnost baterií, jsou stále hlavním problémem pro spotřebitele i pro výrobce v aplikacích jako jsou hybridní vozidla. Obava se stává větší, když baterie pracují při nevhodných podmínkách, jako jsou vysoké teploty, vysoké nabíjecí a vybíjecí proudy a přebíjení. Více energie, kterou baterie uchovává, bude potenciálně více nebezpečná.

Hlavní důvody přehřívání a exploze u lithium-iontových baterií lze připsat rychlým reakcím elektrodových materiálů s elektrolytem, které se vyskytují v baterii za nepříznivých podmínek, zejména při vysokých teplotách a přebíjení. Tyto reakce jsou známy jako exotermické a mohou produkovat mnoho tepla a plynu, což rezultuje ve vysoký tlak a teplotu překračující dovolené limity.

Je známo, že plně nabitá lithium-iontová baterie s kladnou elektrodou z materiálu LiCoO_2 je s elektrolytem nestabilní a tudíž snadno se uvolní kyslík při zvýšených teplotách. Takto uvolněný kyslík pak může reagovat s organickými rozpouštědly v elektrolytu (např. EC, DEC, EMC, DMC atd.), které vytváří uvnitř velké teplo. Teplotní stabilita Li_xCoO_2 je ovlivněna typem, velikostí částic a koncentrací elektrolithných solí, které silně závisí na obsahu elektrolytu. Je také známo, že záporná elektroda vytvořená z grafitu je nestabilní, což souvisí s tím, že interkalované lithium může reagovat s elektrolytem při zvýšené teplotě. Z toho plyne, že téměř všechny studie o tepelné stabilitě Li_xCoO_2 jako materiálu pro kladnou elektrodu a grafitu materiálu pro zápornou elektrodu jsou omezeny na účinky elektrolytu. Důvodem je skutečnost, že elektrolyty mohou reagovat nejen s grafitem při vysoké teplotě, ale mohou také snadno reagovat s O_2 vytvořeného na nabitě kladné elektrodě.

Neexistují žádné studie vlivu atmosféry na tepelnou stabilitu Li_xCoO_2 a grafitu. Atmosféra je totiž důležitým faktorem, který by mohl významně ovlivnit teplotní stabilitu Li_xCoO_2 a grafitu. Během procesu výroby baterií byla přijata různá opatření k vytlačení vzduchu v bateriích. Je ovšem nevyhnutelné, že nějaký vzduch stále v bateriích existuje. Z toho vyplývá, že analýza teplotní stability nabitých a vybitých LiCoO_2 na kladné a grafitu na záporné elektrodě v N_2 a atmosféře je nutná pro pochopení základních reakcí vztahující se k bezpečnosti[11].

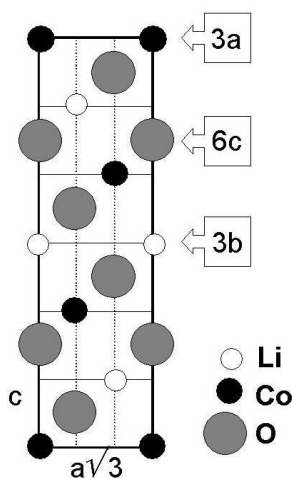
V posledních letech byl materiál $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ pro kladnou elektrodu studován pro široké použití v Li-Ion akumulátorech a má nahradit v současné době populární materiál LiCoO_2 . Tento materiál by měl přilákat významné zájemce, protože kombinace niklu, manganu a kobaltu by mohla poskytnout řadu výhod, jako je například vyšší reverzibilní kapacita, větší teplotní stabilita v nabitěm stavu s nižšími náklady a nižší toxicitu než LiCoO_2 . Takže, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ by mohl být jeden z nejvíce slibných kandidátů na materiál pro kladnou elektrodu vhodný pro vysokovýkonné lithium-ion baterie.

Přes pozitivní efekt $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ elektrochemických vlastností, prokázalo se snižování kapacity. Legováním nebo modifikací povrchu $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ probíhali studie s cílem zlepšit výkon akumulátoru v průběhu nabíjení a vybíjení. Mnoho výzkumných prací potvrdilo, že uhlíková vrstva může zvýšit elektronovou vodivost a to vede ke zlepšení baterie.

V minulosti byly úspěšně připraveny vzorky kdy $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ byl potažen vrstvou uhlíku. Prokázala se účinnost vrstvy uhlíku v podobě zvyšující se kapacity, vysoké proudové hustoty a snižování kapacity. Avšak během přípravy $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ je potřeba vzduchu z atmosféry. To je ovšem těžké zrealizovat, aby vrstva uhlíku se připravovala za pomoci konvenčních metod v inertní atmosféře[12].

4.1.3 Strukturální charakteristika LiCoO_2

Obecně vzato je považováno, že interkalační hosté u LiCoO_2 struktury jsou odvozeni ze struktury NaCl . Tato struktura je **rhombohedral(klencová)** s atomy v následující pozici: atomy kobaltu na 3a místě (0, 0, 0), atomy lithia na 3b (0, 0, 1/2) a kyslík na 6c $\pm$ (0, 0, z) s $z=0,25$. Kobalt a lithium střídavě zaujímají místo v šestistěnu mezi přilehlými vrstvami kyslíku. Šestihranný průřez (110) je znázorněn na obrázku. Tato uspořádaná struktura je známá jako vysokoteplotní (HT) fáze LiCoO_2 , protože se vyvíjí žháním při teplotách nad 600°C . Poté, co se vytvoří, zůstává stabilní při pokojové teplotě. Dále takzvaná nízkoteplotní (LT) modifikace se vyrábí při nízké teplotě a struktura je nepatrně porušena. To znamená, že 6% z iontů kobaltu je obsaženo v lithiových vrstvách. Ovšem toto lze transformovat z nízkoteplotní fáze LT- LiCoO_2 na vysokoteplotní HT- LiCoO_2 žháním při teplotách kolem 600°C [13].



Obr. 6: Vnitřní struktura LiCoO_2 [13]

4.2 Materiály pro zápornou elektrodu

Od sedmdesátých let interkalační směsi byly považované jako elektrodové materiály pro sekundární lithiové baterie. Nicméně, vývoj sekundárních lithiových baterií zhruba od roku 1970 až do počátku osmdesátých let se soustředil na použití lithia kovu pro zápornou elektrodu kvůli velmi vysoké a přesné kapacitě kovu. Baterie s působivým výkonem byly rozvinuté a některé z nich byly dokonce uvedeny na trh. Nicméně bezpečnostní záležitosti s lithiem kovovými bateriemi způsobily, že průmysl se musel koncentrovat na používání lithiové interkalace uhlíku u záporné elektrody namísto lithia kovu. Bezpečnostní záležitosti s lithiem kovu byly připisány měnící se morfologii lithia jako článku, ve kterém probíhá stále cyklace [1]. Bezpečnostní vlastnosti záporných elektrod mohou být vztažné k jejich ploše povrchu, to znamená, že při použití lithia kovu na záporné elektrodě se mění vlastnosti. Uhlíkové elektrody nabízejí stabilní morfologii mající za následek totožné vlastnosti při stejné životnosti. Elektrody mohou být vytvořeny i při malé povrchové oblasti tvořené uhlíkem[1].

První Li-ion baterie, které prodávala firma Sony, využívaly petrolejový koks jako materiál pro zápornou elektrodu. Základní koksové materiály mohou nabídnout dobrou kapacitu, 180 mAh/g , a jsou stále v přítomnosti z propylenem uhličitanovým (PC) - základní elektrolyty, v kontrastu s grafitickými materiály. Nepravidelnost v koksových materiálech vede k tomu, že vrstvy zabraňují reakci nebo odlupování v přítomnosti propylenem uhličitanového. V devadesátých letech nejvíce Li-ion baterie využívaly materiály pro záporné elektrody převážně Mesocarbon Microbead (MCMB) uhlík. MCMB uhlík nabízí vyšší kapacitu kolem 300 mAh/g a malou plochu povrchu, tím pádem poskytuje dobré vlastnosti. V poslední době bylo takovýchto uhlíkových materiálů použito v záporných elektrodách více. Některé články využívají přírodní grafit, který je lépe finančně dostupný, zatímco jiné používají jako materiál tvrdý uhlík, který nabízí vyšší kapacitu.

4.2.1 Druhy uhlíku

Mnoho druhů uhlíkových materiálů je v průmyslu dostupných a struktura uhlíku velmi ovlivňuje jejich elektrochemické vlastnosti, zahrnující interkalaci a potenciál. Základní stavební kámen pro uhlíkové materiály je planární povrch z uhlíkových atomů, které se nachází v šestiúhelníkové sadě, jak je ukázáno v obr.

Formy uhlíku byly rozvinuty s určováním hromadících se poruch a morfologie. Turbostatické poruchy jsou nahromaděné poruchy, které obsahují vrstvy grafitu, které jsou paralelní a posunuté nebo zatočené. Ovšem když nejsou vrstvy paralelní tak se označují jako uhlík, který nemá organizovanou strukturu.

Druhy uhlíku mohou eventuelně být založeny na druhu předchozího materiálu. Povahu vytvořeného přírodního uhlíku určují parametry materiálu, ze kterého byl vyroben. Materiály, které mohou být přeměněny v uhlík při vysoké teplotě (2000°C – 3000°C) se nazývají měkký uhlík. Při přeměně v uhlík turbostatické poruchy jsou odstraněny a napětí v materiálu zmizí. Tvrdé uhlíky, například takové, které jsou připravovány z fenolové pryskyřice, nemohou být přeměněny v uhlík dokonce ani při 3000°C. Koksové materiály jsou připravovány přibližně při teplotě 1000°C typicky z petroleje[1].

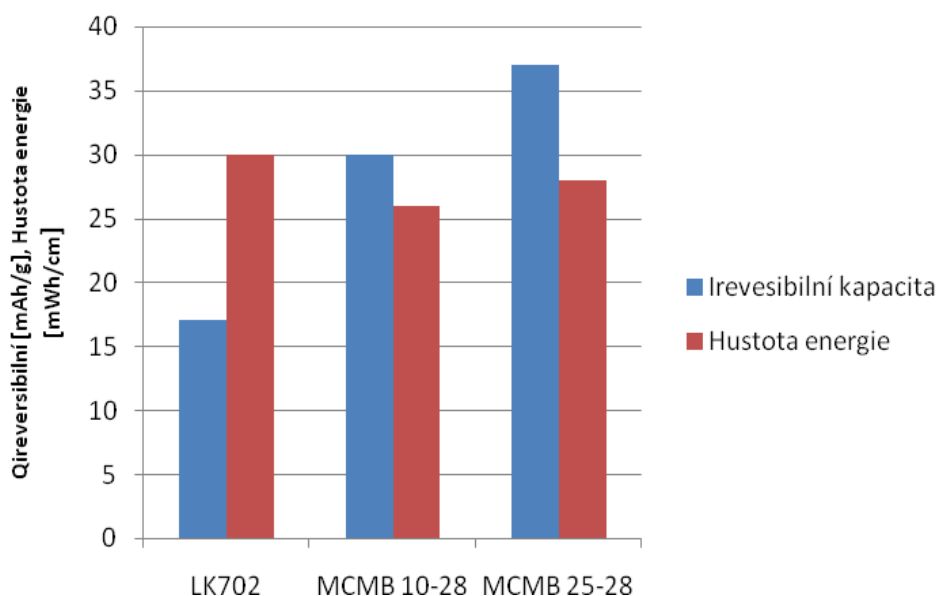
Výkonnostní a fyzické vlastnosti různých typů uhlíků jsou zahrnuté v tabulce. Po ideálním materiálu je požadováno, aby nabízel vysokou konstantní kapacitu a malou ireversibilní kapacitu. Uhlík použitý v článcích vyrobených firmou Sony v roce 1990 byl petrolejový koks. Koksy jsou slučitelné s širokou škálou elektrolytů, včetně PC, ale mají nižší kapacitu než grafitické materiály. MCMB uhlíky nabízejí dobrou kapacitu kolem 300 mAh/g , a nízkou ireversibilní kapacitu okolo 20 mAh/g . Levnější grafitové materiály mohou nabídnout vyšší kapacitu až 350 mAh/g , ale také vyšší ireversibilní kapacitu 50 mAh/g a mají kratší životnost než MCMB uhlíky. Uvedené hodnoty jsou z obrázku 6, který srovnává reversibilní a ireversibilní kapacitu a hustotu energie dvou MCMB materiálů a umělého grafitu. V tomto případě, grafit nabízí vyšší kapacitu ale také vyšší ireversibilní kapacitu než MCMB a dostatečnou hustotu energie. Obecně ireversibilní kapacita může být úměrná ploše

povrchu materiálu. MCMB 25-28 má menší povrch materiálu než MCMB 10-28 a z toho plyne menší ireversibilní kapacita. MCMB uhlík může mít různorodou strukturu závisující na tom, jak směřuje grafitová vrstva. Kvalita MCMB souvisí s jeho strukturou. Na základě různorodosti MCMB uhlíku se liší i laboratorní příprava[1].

Tab. 4: Vlastnosti různých typů uhlíku

Uhlík	Typ	Specifická	Ireversibilní	Povrchová
		Kapacita [mAh/g]	kapacita [mAh/g]	plocha [um]
KS6	Syntetický grafit	316	60	6
KS15	Syntetický grafit	350	190	15
KS44	Syntetický grafit	345	45	44
MCMB 25-28	Grafitová vrstva	305	19	26
MCMB 10-28	Grafitová vrstva	290	30	10
Stříbro 2700	Černý uhlík	200	152	0,075
XP30	Petrolejový koks	220	55	45
Repsol LQNC	Silný koks	234	104	45

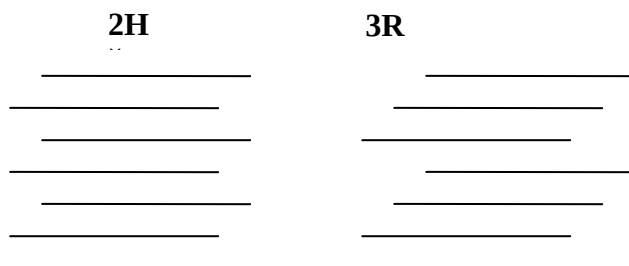
Teoretická kapacita uhlíku (LiC_6) je 372 mAh/g. Tvrdé uhlíkové materiály nabízejí vyšší kapacitu, okolo 1000 mAh/g, ale tolik se neužívají, protože mají větší ireversibilní kapacitu a vyšší napětí kolem 1 V vs. lithium. Tvrdé uhlíky jsou vysoce neorganizované.



Obr. 7: Velikost ireversibilní kapacity a hustoty energie na jednotlivých druzích uhlíku

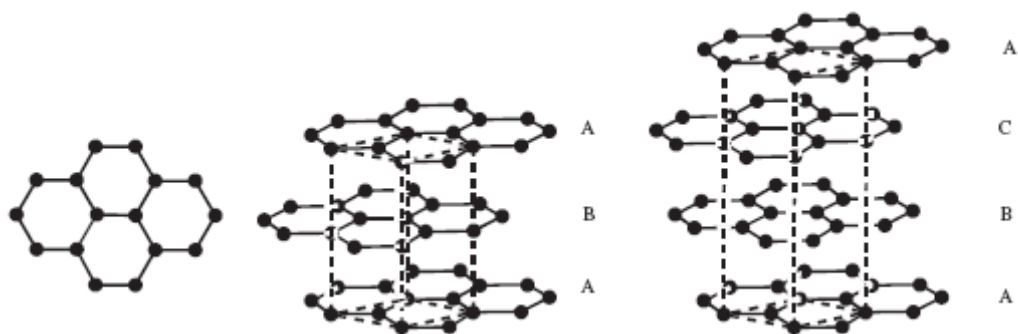
4.2.2 Grafit

Typem grafitu, který je nejvíce dostupný je typ, ABABAB jehož vrstvy jsou oproti sobě posunu a vyúsťují v šestiúhelníkový prstenec neboli 2H grafit. V méně obvyčejném polymorfním ABCABC typu, který se nazývá klencový neboli 3R grafit kde jsou oproti sobě posunuty 3 vrstvy je uveden na obr.8 [3]. Vzdálenost mezi uhlíkovými atomy ($0,142\text{ nm}$) i mezi jednotlivými vrstvami ($0,336\text{ nm}$) je stejná pro obě fáze [5].



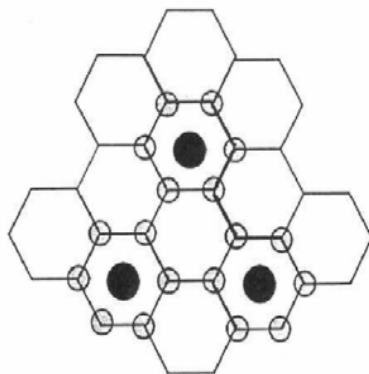
Obr. 8: Schématické znázornění 2H a 3R fáze[8]

Nejpřesnější způsob, jak určit grafit je, aby se specifikovaly jednotlivé frakce z 2H a 3R struktury.



Obr. 9: Struktury grafitu[1]

Atomy lithia jsou ve struktuře grafitu umístěny v pravidelném šestiúhelníku přímo ve středu a nepůsobí na ně Van der Waalsovy síly (obr. 10). Při ideálním uspořádání potom jeden atom lithia na šest atomů uhlíku, z čehož vyplývá měrná kapacita 372 mAh/g . Ovšem kromě 2H a 3R fáze grafit také obvykle obsahuje ještě přechodnou turbostratickou fázi. Turbostratické vrstvy jsou sice rovnoběžné s vrstvami 2H resp. 3R fáze, ale jsou náhodně natočené či posunuté oproti ostatním vrstvám ve struktuře grafitu. Poté ve výsledku tyto turbostratické vrstvy snižují výrazně měrnou kapacitu[7].



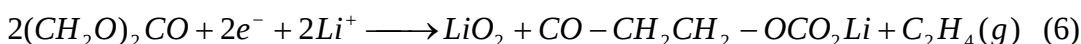
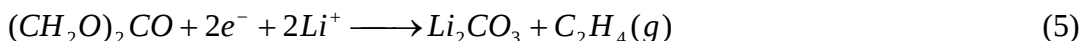
Obr. 10: Umístění lithných iontu v grafitové struktuře[7]

Níže uvedený vztah je pro výpočet měrné kapacity grafitu s turbostatickou fází:

$$C_{total} = 372x(1 - \frac{P_{3R}}{3}) + 372(1 - x)(1 - \frac{P_{2H}}{2})(mAh / g) \quad (4)$$

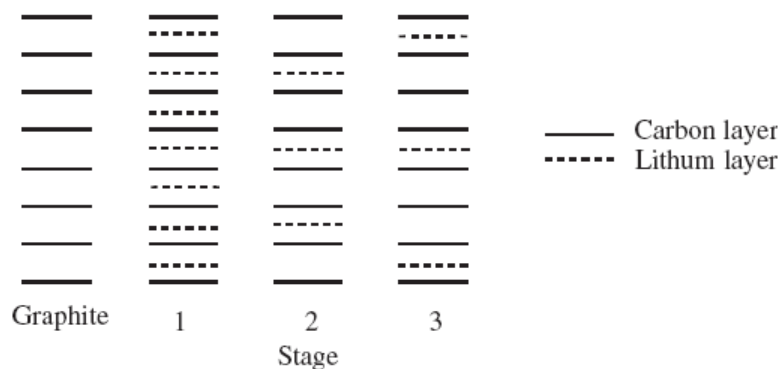
kde x je podíl 3R fáze a P_{3H} , P_{2H} označují podíl turbostratických vrstev v 3R nebo 2H fázi.

U uhlíkových materiálů není ireversibilní kapacita spojena s tvorbou iontově vodivého, ale s tvorbou elektronově nevodivého polymerního filmu SEI (solid-electrolyte-interface), který se nachází na povrchu uhlíkové elektrody. Polymerní film (SEI) se skládá z produktů elektrolytu jako je EC (rov.5,6). Stabilita polymerního filmu (SEI) určuje stabilitu uhlíkové elektrody.



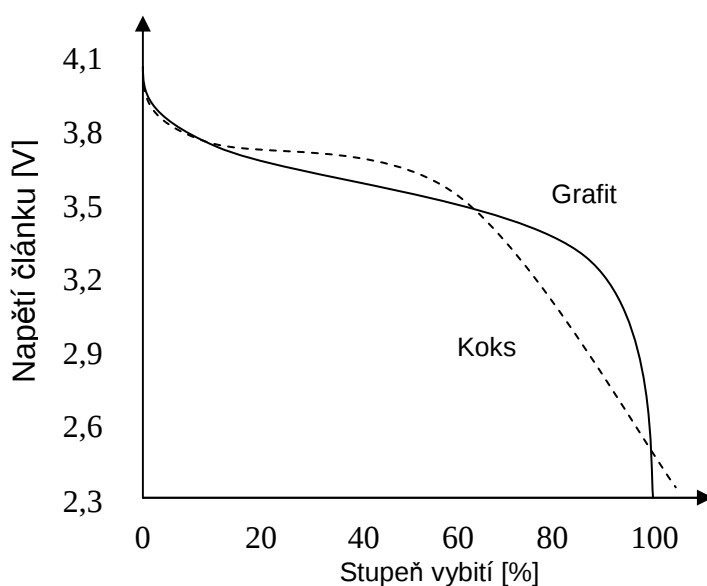
V Li-ion bateriích použití grafitových materiálů bylo pozdrženo formováním příliš tlusté polymerní vrstvy (SEI) na povrchu grafitu, který se dříve používal v propylen karbonátu. To mělo za následek pronikání propylen karbonátu mezi grafénové vrstvy a z toho vyplívající rozpad grafitové struktury. Toto se podařilo změnit pomocí jiných rozpouštědel, jako jsou například ethylen karbonátu (EC), diethyl karbonátu (DEC) nebo dimethyl karbonátu (DMC), které vytváří tenký a dostatečně stabilní polymerní film na povrchu grafitové elektrody.

Z grafitových materiálů se nejvíce používá přírodní grafit zvláště kvůli vysoké ceně syntetického grafitu a z toho plynoucí bezproblémová dostupnost. Když lithium je vkládáno do grafitu, ABAB struktura se přemění na AAAA strukturu a dojde ke změně napětí. Klasický model lithia s uhlíkem je uveden na obrázku (obr. 11). Z obrázku je patrné, že lithium tvoří plošky uvnitř grafitu při jednotlivém odstraňování lithia z grafitu[5].



Obr. 11: Vlevo struktura LiC_6 a vpravo lithiová interkalace v grafitu[5]

Na následujícím obrázku je porovnání Li-ion baterie C/LiCoO_2 z různými elektrodovými materiály v závislosti napětí baterie na vybíjecí kapacitě. Jsou zde porovnány dva různé materiály a to grafit a koks. Jak je vidět z grafu baterie ze záporné elektrody z grafitu mají lepší průběh vybíjení než elektrody z koku. Proto se nyní více prodávají spíše baterie reprezentující zápornou elektrodu grafitem[14].



Obr. 12: Vybíjení grafitu a koku v Li-ion bateriích[14]

4.2.3 Měkké a tvrdé uhlíkové materiály

Měkký uhlík a tvrdý uhlík je tvořen téměř stejně jako grafit z grafénových vrstev, které jsou na rozdíl od grafitu náhodně navrstveny (turbostraticky). Měkký uhlík je možné přeměnit na grafit při teplotách nad $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avšak tvrdý uhlík není možné grafitizovat ani při teplotách nad $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na základě surového materiálu se rozhoduje o tom, jestli vznikne měkký nebo tvrdý uhlík. Měkký uhlík může být připraven pyrolýzou např. z ropy, uhlí,

zatímco tvrdý uhlík se připravuje např. z rostlinných vláken či různé pryskyřice. Měkký uhlík je mechanicky měkký. Příklady měkkého uhlíku mohou být petrolejový koks a olej. [1][7]. Struktura obou materiálů je zobrazena na obrázku (obr.12).



Obr. 13: Vlevo měkký uhlík a vpravo tvrdý uhlík[7]

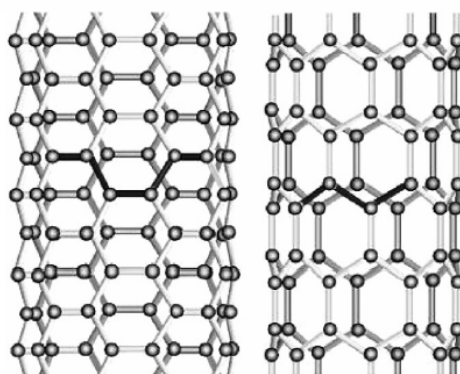
Měkký uhlík vzhledem ke své nízké reversibilní kapacitě (kolem 300 mAh/g) a vysokému napětí během vybíjení nenabízí v podstatě žádné výhody oproti grafitu a jeho použití je proto pouze sporadické či individuální. Nově vyvinuté materiály sice vykazují vysokou reversibilní kapacitu (600 mAh/g), ale bohužel i vysokou ireversibilní kapacitu (800 mAh/g).

Podobné elektrochemické vlastnosti má i tvrdý uhlík, avšak je velice kompatibilní s atraktivním, mrazu vzdorným (bod tání -55°C) a levným elektrolytem na bázi PC.

4.2.4 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky jsou nejmodernějším uhlíkovým materiálem s prakticky teoretickými hodnotami. Mají schopnost zachycovat velké objemy plynů, iontů, vyztužovat polymerní vlákna a sloužit jako základní materiál v nanotechnologiích. Nejnověji jsou připravovány materiály, které mají ve své stavbě i jiné atomy např. bór a dusík. Objemová výroba vychází z katalytického rozkladu plynů obsahujících vhodně vázaný uhlík na vhodných podložkách (katalyzátory obsahují Ni, Fe apod.). Nanotrubičky mají téměř po celé své délce stejnou tloušťku.

Uhlíkové nanotrubičky se dělí podle několika hledisek. Buď se dělí na základě konfigurace na dva základní typy: křeslo a cikcak, což je zobrazeno na obrázku (obr.14) nebo se dělí podle počtu stěn na jedностěnné a víceštěnné (obr.15).

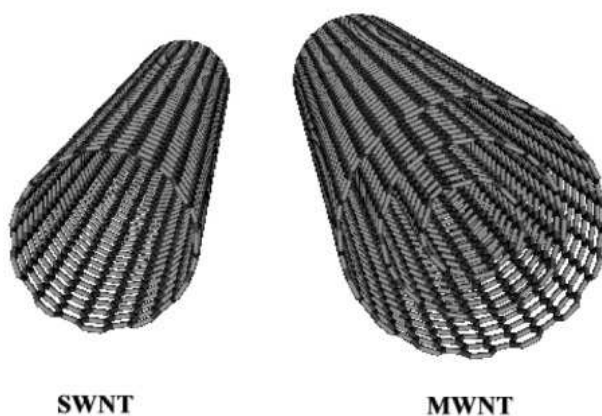


Obr. 14: Nahoře nanotrubičky ve struktuře křeslo a dole ve struktuře cik-cak[16]

Typická nanotrubička má průměr 1-10 nm a délku několik mikrometrů. Velkou nevýhodou nanotrubic je jejich vskutku velký povrch cca 100-2000 m²/g, který vede k vysoké ireverzibilní kapacitě způsobené vytvořením polymerní vrstvy na povrchu.

Nejvíce jednostěnných uhlíkových nanotrubic (SWNT) má průměr 1 nm a jejich celková délka může být třeba i tisíckrát větší. Struktura SWNT může být pokryta obalem kde jedna vrstva atomů z grafitu je silnější a je nazývána jako grafén uvnitř hladkého válce. Jednostěnné nanotrubičky jsou velmi zajímavé varianty uhlíkových nanotrubic, protože ukazují na důležité elektrické vlastnosti, které nejsou vidět u vícevrstevných uhlíkových nanotrubic. Jednostěnné nanotrubičky jsou nejvíce pravděpodobný kandidát na použití v mikroelektronice, což je současně východisko pro moderní elektroniku [15].

Vícevrstevné nanotrubičky (MWNT) se skládají z více vrstev grafitu (grafénových vrstev), kde trubičky tvoří více trubic kde každá je vždy s menším průměrem a tvoří tzv. vícevrstevnou trubičku. V modelu „Russian doll“ (Ruská panenka) jsou válce pokryty grafitem jednostěnné nanotrubičky (SWNT). Uvnitř se nachází menší jednostěnná nanotrubička a tak to probíhá dále. V „parament“ modelu, jedna vrstva grafitu je zatočena kolem sebe, což se ve skutečnosti podobá zatočenému papíru nebo srolovaným novinám. Vzdálenost mezivrstev je u vícevrstevné nanotrubičky téměř totožná se vzdáleností mezi grafénovými vrstvami v grafitu.



Obr. 15: Vlevo jednostěnná nanotrubička a vpravo vícevrstevná nanotrubička [17]

S rozvojem molekulárního modelování a počítačové chemie jsou vytvářeny další modely struktur uhlíku a předpovídány jejich vlastnosti. Tyto struktury jsou vyvíjeny např. pro konstrukci anod lithiových galvanických článků, pro konstrukci reakčního prostředí pro vodíkové palivové články, skladování vodíku atd. Zatím ještě neuskutečněné projekty předpokládají téměř kovový charakter grafénových nanotrubic. V těchto materiálech by se střídaly atomy uhlíku. Modely předpokládají jednak existenci rovinných útvarů obdobně jako u grafitu, tak také tubulárních útvarů, jejichž elektrické vlastnosti by byly využitelné v nanotechnologiích.

4.3 Separační materiál

Li-ion články používají tenké (10 až 30 μm) mikroporézní vrstvy, aby elektricky izolovaly kladné a záporné elektrody. Nyní všechny dostupné články obsahující kapalný elektrolyt, používají mikroporézního polyolefinu jako materiálu, který poskytuje vynikající mechanické vlastnosti, chemickou stabilitu a přijatelnou cenu.

Požadavky na separátory užívaných v Li-ion bateriích zahrnují:

- Vysoká pevnost
- Odolná vůči proražení elektrodoými materiály
- Efektivní velikost pórů menší než 1 μm
- Snadno smáčivý povrch do elektrolytu
- Kompatibilní a stabilní v kontaktu s elektrolytem a materiály elektrod

Materiály, které jsou používané v současné době jsou vyrobeny z polyetylénu a polypropylenu. K dispozici jsou nyní povrchově potažené materiály, které nabízejí lepší smáčení elektrolytem. Tyto materiály jsou vyrobeny buďto suchou metodou nebo mokrou metodou. Jako základní vlastnosti byly určeny pórovitost a propustnost. Dostupné materiály nabízejí šířku póru od 0,03 μm do 1 μm a 30 až 50% pórovitosti[1].

4.4 Elektrolyty

V Li-ion bateriích jsou používány čtyři druhy elektrolytů: kapalné elektrolyty, gelové elektrolyty, polymerní elektrolyty a keramické elektrolyty. Kapalné elektrolyty jsou roztoky lithné soli v organických rozpouštědlech, obvykle jsou to uhličitany. Polymerní elektrolyt je kapalina a rozpouštědlo, kde iontově vodivý proces je charakterizován rozpouštěním soli ve vysoké molekulové hmotnosti polymeru. Gelový elektrolyt je iontově vodivý materiál. Rozpouštědlo se rozpustí nebo smísí s vysokou molekulovou hmotností polymeru. Gelové elektrolyty vyvinuty pro Li-ion baterie jsou obvykle fólie *PVDF-HFP*, *LiPF₆* nebo *LiBF₄* soli a uhlíkového rozpouštědla.

K potenciálním výhodám polymerních elektrolytů patří jejich zlepšené bezpečnostní vlastnosti, které vyplývají z nízké energetické závislosti a vysoké viskozity, protože neobsahují těkavé ani hořlavé rozpouštědla. Možná výhoda gelových elektrolytů je v tom, že kapalina je absorbována do polymeru, a tím vzniká menší pravděpodobnost úniku z akumulátoru. V běžném prodeji a literatuře, gelové elektrolyty jsou často označovány jako gel-polymerové elektrolyty a články, které pracují s gelovými (nebo gel-polymer) elektrolyty jsou označovány jako gel-polymer nebo také polymerové články. Keramické elektrolyty odkazují na anorganické, pevné materiály, které jsou iontově vodivé.

Většina elektrolytů u Li-ion baterií v současné době užívají jako sůl $LiPF_6$, protože jeho použití nabízí vysokou iontovou vodivost až 10. 3. S/cm, vysoký pohyb lithných iontů a přijatelné bezpečnostní vlastnosti. Jak je uvedeno níže, mnoho dalších solí zajímá především průmysl, zejména $LiBF_4$. Elektrolyty se v současné době využívají s uhlíkovým rozpouštědlem. Poskytují také kompatibilitu s elektrodovými materiály článků přes široké spektrum dalších prvků. Zatímco zpočátku se zaměřovalo na propylen uhličitan (PC) nyní se začíná stavět na jiných uhličitanech a to zejména ethylenkarbonátu (ES), dimethylkarbonátu (DMC), ethyl-methyl-karbonátu (EMC) a diethyl-karbonátu (DEC), protože při spolupráci s PC docházelo k degradaci u grafitových elektrod, jehož výsledkem bylo, že při použití s lithiovými interkaláty docházelo k odlupování. Volba rozpouštědla pro elektrolyt u Li-ion baterií je také ovlivněna nízkými požadavky na teplotu[1].

4.4.1 Soli

Soli používané v Li-Ion člancích jsou uvedeny v tabulce. Většina článků, které jsou v současné době na trhu, používají $LiPF_6$ kvůli vysoké vodivosti a dobrým vlastnostem. Avšak soli jsou nákladné a navlhavé tudíž musí být zpracovány v suchém prostředí. Rovněž byly vyvinuty organické soli. Ty jsou více stabilní vůči vodě, což usnadňuje manipulování s nimi. Zejména BETI (lithiumbisperfluoroethanesulfonimide) získala značnou pozornost díky stabilitě vůči vodě.

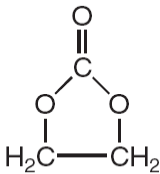
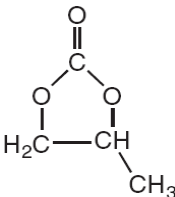
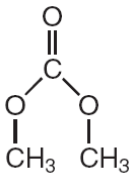
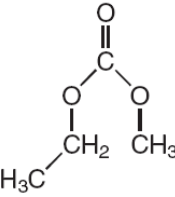
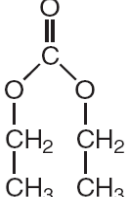
Tab. 5: Vlastnosti solí

Název	Vzorec	Mol. hmotnost (g/mol)	Nečistoty	Popis
Hexafluorofosforečnan lithný	$LiPF_6$	151,9	H ₂ O (15ppm) HF(100ppm)	Nejvíce používané
Tetrafluoroboritan lithný	$LiBF_4$	93,74	H ₂ O (15ppm) HF(75ppm)	Méně navlhavý jak $LiPF_6$
Chloristan lithný	$LiClO_4$	106,39	H ₂ O (15ppm) HF(75ppm)	Když vyschne menší stabilita
Hexafluoroarsenitan lithný	$LiAsF_6$	195,85	H ₂ O (75ppm) HF(15ppm)	Obsahuje Asrenit
Lithium triflate	$LiSO_3CF_3$	156,01	H ₂ O (100ppm) N/A	Koroze kolem 2,8V
Litium bisperfluoroethanesulfonimide	$LiN(SO_2C_2F_5)_2$	387		Žádné koroze pod 4,4V

4.4.2 Rozpouštědla

Široká škála rozpouštědel, včetně uhličitánů, etherů a oktanů, byly prozkoumávány z hlediska bezvodých elektrolytů. V průmyslu se nyní zaměřili na uhličitany, které nabízejí výbornou stabilitu, dobré vlastnosti, bezpečnost a kompatibilitu s elektrodovými materiály. Čistá uhličitánová rozpouštědla mají obvykle vlastní vodivost menší než 10,7 S/cm, dielektrickou konstantu 3 a vysokou koncentraci[1].

Tab. 6: Vlastnosti rozpouštědel

Charakteristika	EC	PC	DMC	EMC	DEC
Struktura					
BP (°C)	248	242	90	109	126
MP (°C)	39	-48	4	-55	-43
Hustota (g/ml)	1,41	1,21	1,07	1,0	0,97
Viskozita (cP)	1,86 (40°C)	2,5	0,59	0,65	0,75
Dielektrická konstanta	89,6 (40°C)	64,4	3,12	2,9	2,82

4.5 Chemické procesy

Elektrochemické materiály v Li-ion bateriích jsou oxid lithia a kobaltu pro kladnou elektrodu a uhlík pro zápornou elektrodu. Tyto materiály jsou přidávány ke kovové vrstvě příslušného kolektoru, jako je polyvinylidenfluorid (PVDF) nebo kopolymer polyvinylidenefluoridu hexafluoropropylen (PVDF-HFP). Na povrchu může být vrstva černého uhlíku nebo grafitu. Kladné a záporné elektrody jsou elektricky izolované mikroporovitostí polyetylénu nebo polypropylénu separátorem (oddělovací vrstvou), který je v kontaktu s elektrolytem například gel-polymerový elektrolyt. V Li-polymerových bateriích mohou být zastoupeny pevné elektrolyty [4].

Od komercializace Li-ion baterií firmou Sony v roce 1990, byla představena široká škála různých variant materiálů. Jeden z typů gel-polymerové Li-ion baterie, využívá aktivní materiál jako produkt, který bude využívat kapalným elektrolytem, ale v různé stavbě. Takto se dá článek vytvořit, ovšem tento způsob se příliš nepoužívá. Gel-polymerové baterie, taktéž na trhu udávané jako polymerové Li-ion baterie, jsou produkty kde mikroporózní oddělovací vrstva tzv. separátor použitá v konvenčních bateriích je nahrazována vrstvou PVDF-HFP nebo jinou polymerovou vrstvou. Tato vrstva společně s kapalným elektrolytem a pevnou látkou, která tvoří kolektorovou vrstvu, je typicky nahrazována kovem na kolektoru. V gel-polymerových článcích jsou vrstvy kladné, separované a záporné spojené polymerem, typicky

PVDF-HFP a můžou být spolu spojeny ve formě monolitického zařízení. Navzdory těmto rozdílům, článek může zůstat stejný jak ve válcových tak spektrálních Li - ion bateriích.

4.5.1 Interkalační proces

Aktivní materiály v Li-ion bateriích pracují na principu přijímání a odejímání lithia, což je nazýváno jako interkalační proces. Je to specifická reakce, kde lithné ionty jsou buďto odejímány nebo přijímány do článků bez významné strukturální změny materiálu v článku. Materiál pro kladnou elektrodu u Li-ion buňky je zpravidla oxid kovu, s vrstevnatou nebo tunelovou strukturou. Grafitický uhlík jako materiál pro zápornou elektrodu má také vrstevnatou strukturu podobnou grafitu [1].

Interkalační reakce poskytují novou cestu k syntéze pevných látek, kde dovoluje kontrolovatelné změny jejich fyzikálních vlastností. Tyto materiály se používají na řadu aplikací, např. jako katalyzátory, sorbenty, senzory, elektrochromické displeje, elektrody pro sekundární články (Li-ionové akumulátory) a palivové články.

Interkalační materiály, které byly původně objeveny Číňany před 2700 lety již byly předměty současného chemického výzkumu druhou polovinu předchozího století. Dnes, interkalační separace tvoří základ dosahování technologie od superkondenzátorů ke katalýze. Interkalační materiály hlavně používají materiály zahrnující grafit, vrstevnaté silikáty takové jako mastek ($Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$). Varianta interkalace elektronových donorů zahrnující lithium a elektronové akceptory, například jako halogeny uvnitř grafitu byly velice dobře v minulosti prostudovány. Grafitová interkalační separace je obzvláště bohatá, jak v různorodosti chemie tak hloubce studia. Když Li-ion článek je nabitý, pozitivní materiál je oxidován a záporný materiál je redukován. V tomto procesu lithné ionty nejsou vloženy do kladného materiálu ale do záporného materiálu, jak je vidět v následujících rovnicích a obrázku. V těchto rovnicích, $LiMO_2$ reprezentuje materiál pro kladnou elektrodu respektive pozitivní materiál, takový jako $LiCoO_2$ a C uhlíkový materiál pro zápornou elektrodu, například grafit. Rovnice se dá použít i zpětně při vybíjení.

Když lithium kovu není přítomné v článku, Li-ion baterie jsou chemicky méně reaktivní, bezpečnější, a mohou nabídnout delší životnost než lithium akumulátorová baterie, která obsahuje lithiový kov jako materiál pro zápornou elektrodu.

Nabíjecí a vybíjecí procesy v Li-ion buňce jsou dále objasněny graficky v obr.

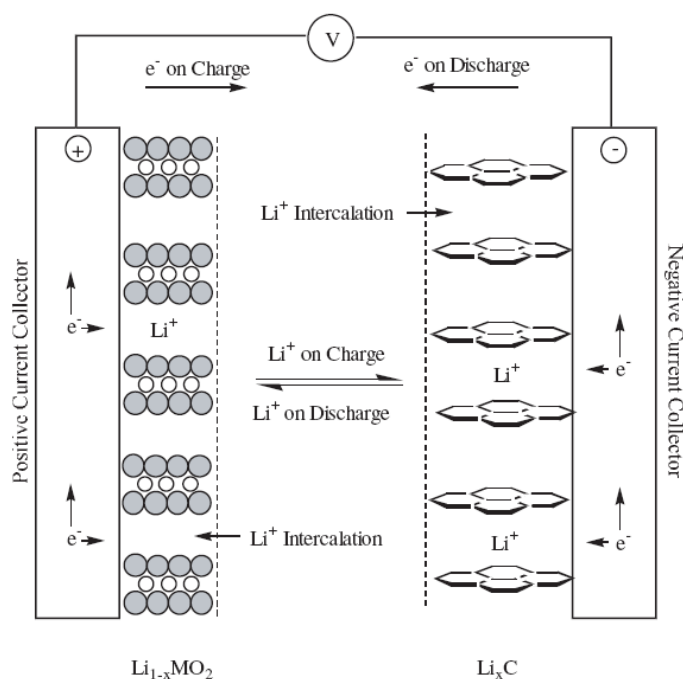
Procesy na kladné elektrodě:



Procesy na záporné elektrodě:



Celkové procesy:



Obr. 16: Struktura baterie při interkalaci[1]

Z rovnic, které jsou uvedeny na předchozí stránce jasně vyplývá, že elektrolyt plní pouze funkci iontového nosiče, který nezasahuje do reakcí. Z toho vyplývá, že Li-ion baterie potřebují velmi malé množství elektrolytu. Tento fakt způsobuje, že Li-ion baterie mají poměrně vysokou měrnou energii.

Dnešní výzkum se velice intenzivně zabývá všemi složkami, které byly následně popsány. Pro kladnou elektrodu, která je nejčastěji tvořena oxidy kovů jako jsou $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ a $LiMn_2O_2$. I když se povedlo vynalézt stabilnější vrstevnaté struktury na bázi $Li(Ni_{1-a-b-c-d}Co_aAl_bTi_cMg_d)O_2$, pohybuje se měrná kapacita kladné elektrody okolo 140 Ah/kg, z čehož vyplývá, že u $LiCoO_2$ se jenom polovina lithia účastní reakce[7].

5. Měřicí metody

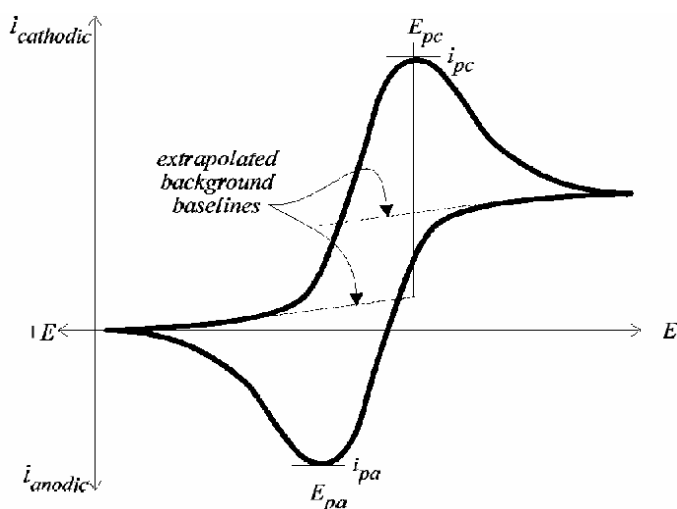
Pro měření prováděné v této práci byly zvoleny cyklická volumetrie, impedanční spektroskopie a galvanostatická metoda.

5.1 Cyklická voltametrie

Cyklická volumetrie (CV) je jednou z mnoha metod, které byly odvozeny od polarografie, při které dochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Při CV je zkoumaný proud podmaněn potenciálem vloženém na elektrody následujícím způsobem. Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního (initial) ke „zlomovému“ (vertex) potenciálu, což je tzv. dopředný (forward) scan a poté je snižován ke konečnému (final) potenciálu (zpětný – reverse scan). Počáteční (initial) potenciál je zpravidla shodný s konečným potenciálem, dopředný a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Podle potřeby se provádí jeden nebo více cyklů, pokud je technika omezena na polovinu cyklu, hovoří se o LSV technice (linear sweep voltmetry). Rychlost s jakou je potenciál měněn (scan rate), určuje časové okno experimentu[23].

Výsledkem CV je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tzv. voltamogram. Moderní přístroje pro měření voltamogramů (potenciostaty) používají tříelektrodové zapojení.

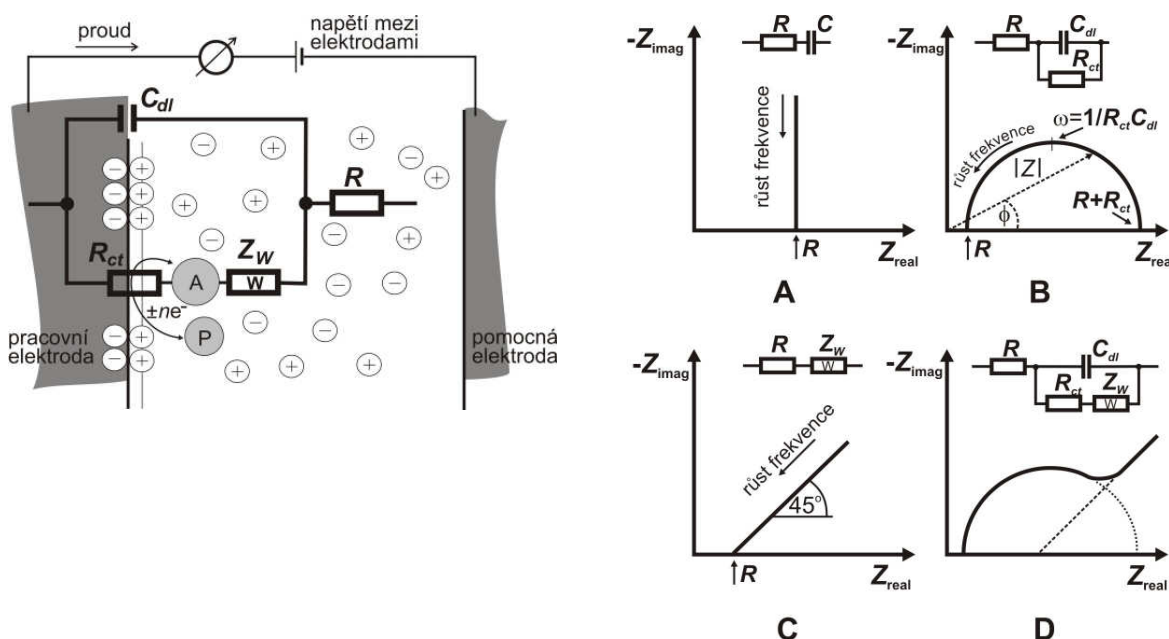
- Pracovní (working – např. skleněný uhlík, uhlíková pasta, uhlíkové vlákno, *Pt*, *Au*, *Hg* apod.)
- Referentní (reference – kalomelová, argentochloridová elektroda nebo kupříkladu lithium)
- Pomocné (auxiliary – zpravidla Platina)



Obr. 17: Cyklická voltametrie (voltamogram) [24]

5.2 Impedační spektroskopie

Elektrochemické cely lze popsat náhradními obvody, v nichž vystupují rezistory (představující ohmické odpory) a kondensátory (představující kapacitance). Při průchodu střídavého proudu sinusového průběhu celou, chová se cela jako impedance obsahující reálnou a imaginární složku. Studium závislosti imaginární a reálné složky impedance na frekvenci střídavého proudu umožňuje odhalit a charakterizovat jednotlivé složky náhradního obvodu elektrochemické cely. Na následujícím obrázku (obr. je uveden Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely (R – odpor elektrolytu, C_{dl} – kapacita dvojvrstvy, R_{ct} – reakční odpor, Z_w – Warburgova impedance)[25].



Obr. 18: Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely[25]

5.2.1 Elektrická dvojvrstva

Útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev, který se vytváří při styku nabitého povrchu tuhé látky s roztokem elektrolytu. Nabité povrch tuhé látky tvoří tzv. vnitřní vrstvu, k níž jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány ionty převážně opačného znaménka (protiionty), jejichž náboj neutralizuje náboj nacházející se na povrchu – tzv. vnější vrstva. Pro popis uspořádání byly vytvořeny různé modely elektrické dvojvrstvy (*Helmholtzův*, *Gouyův-Chapmanův*, *Sternův*).

Vnitřní vrstva elektrické dvojvrstvy je nabitý povrch tuhé látky, který se vyznačuje buď součástí tuhé fáze, nebo jej tvoří na povrchu adsorbovaná vrstva o tloušťce jednoho iontu (lze jej považovat za plochu, která nese elektrický náboj Q_0)[26].

5.3 Galvanostatické metody

Chronopotenciometrie (voltametrie s konstantním proudem)

Na indikační a pomocnou elektrodu je přikládán malý konstantní proud (mA) a sleduje se potenciál indikační elektrody proti elektrodě referentní jako funkce času.

- Elektroaktivní látka je transportována pouze difúzí
- Chronopotenciometrická data lze využít k analytickým účelům, ale také ke studiu kinetiky elektrodových reakcí
- V chronopotenciometrii se zaznamenávají E-t křivky, ze kterých jsou patrné tři intervaly
 - 1) Nabíjení elektrické dvojvrstvy od rovnovážného potenciálu E_r na potenciál E_i , při kterém elektrodová reakce probíhá rychlostí, která se dá určit pomocí měření.
 - 2) Trvání elektrodové reakce, určené koncentrací látky a kinetikou elektrodové reakce, která se udává časem, za který klesne koncentrace látky na povrchu elektrody z hodnoty c_0 na nulovou hodnotu se nazývá přechodový čas (t).
 - 3) Koncentrace látky v mezifázích již klesla na nulovou hodnotu a velká část proudu se dále spotřebuje na nabíjení dvojvrstvy k potenciálu, kdy začne reagovat další systém, avšak současně ještě pokračuje první elektrodová reakce.[27]

5.4 Metody analýzy

Materiály, které byly použity v této práci byly podrobně prozkoumány pomocí těchto třech metod: SEM, EDAX, XRD. Následně budou již zmíněné tři metody blíže popsány a v praktické části diplomové práce jsou uvedeny výsledky.

- SEM

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Činnost rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody a urychlovaných v elektronové trysce, která je tvořena systémem katoda - Wehneltův válec - anoda. Paprsek je poté dále zpracován elektromagnetickými čočkami a je rozmítán po povrchu pozorovaného objektu. Synchronně s tímto svazkem elektronů je rozmítán elektronový svazek paprsku v pozorovací obrazovce[28].

Interakcí elektronového svazku s povrchem objektu, který pozorujeme, vznikají sekundární elektrony (zároveň s fotony, odraženými elektrony, aj.). Ty po detekci a zesílení

modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, tudíž na obrazovce vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku.

- **EDAX**

EDAX je analýza, která se zabývá strukturou materiálu a analyzuje zastoupení prvku v proměřovaném materiálu. Při této metodě se využívá EDAX detektoru RTG záření v rastrovacím elektronovém mikroskopu.

- **XRD**

X-Ray Diffraction - difrakce rentgenového záření - metoda sloužící ke studiu krystalové mřížky krystalických látek, s její pomocí je možno také určit velikosti krystalů jednotlivých vzorků. Tato technika přináší informaci o mnohem větších (a tedy s hlediska zkoumaného materiálu mnohem reprezentativnějších) oblastech (objemech) zkoumaného vzorku nežli transmisní elektronová mikroskopie, jenž se zaměřuje na oblasti mnohem menší.

6. Praktická část diplomové práce

Praktická část diplomové práce se zabývá přípravou elektrolytu, přípravou aktivních hmot a hlavně přípravou a výrobou kladných elektrod s různými aditivy a proměřením jejich vlastností.

6.1 Příprava elektrolytu

Pro měření kladné elektrody byl zvolen kapalný elektrolyt na bázi lithné soli hexafluorofosforečnan lithný ($LiPF_6$). Jako rozpouštědlo bylo použito ethylenkarbonát-dimethylkarbonát (EC - DMC) v poměru 1:1. Rozpouštědlo PC nebylo použito, neboť by docházelo k degradaci měřených vzorků a to z důvodu zabudování propylenkrabonátu do vrstevnaté struktury elektrodových materiálů a tedy k omezení interkalačního procesu. Pro měření byl tedy použit elektrolyt na bázi Lithium Hexafluorophosphate ($LiPF_6$) v směsi rozpouštědel EC - DMC v poměru 1:1.

Postup přípravy 50 ml elektrolytu o koncentraci 1 mol/dm³:

- 1) Nejprve byla zjištěna molární hmotnost (M_m) $LiPF_6$, $M_m(LiPF_6) = 151.905 g \cdot mol^{-1}$.
- 2) Byla vypočítána přesná hmotnost na velikost objemu rozpouštědla
- 3) Do skleněné baňky o objemu 100 ml bylo nalito 25 ml rozpouštědla EC (ethylenkarbonát)
- 4) Poté byla baňka uzavřena a vložena do dry-boxu
- 5) V dry-boxu bylo odváženo 7,595 g $LiPF_6$ a nasypáno jsem do skleněné banky s rozpouštědlem EC .
- 6) Následně bylo přidáno 25 ml rozpouštědla DMC (dimethylkarbonát), aby odpovídalo poměru 1:1 (25 ml EC a 25 ml DMC)
- 7) Po rozpuštění $LiPF_6$ v použitém rozpouštědle byl elektrolyt připraven k použití.

DMC	Dimethyl carbonate	$C_3H_6O_3$, SIGMA-ALDRICH, čistota 99+ %
EC	Ethylene carbonate	$C_3H_4O_3$, SIGMA-ALDRICH, čistota 98%
$LiPF_6$	Lithium Hexafluorophosphate	SIGMA-ALDRICH, čistota 99+ %

Příklad výpočtu:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_m \cdot V} \quad (5)$$

$$1 = \frac{m}{151,905 \cdot 0,05}$$

$$m = 7,595g$$

n - látkové množství [mol]

V - objem [dm^3]

c - koncentrace [mol/dm^3]

M_m - molární hmotnost [$kg \cdot mol^{-1}$]

m - hmotnost [kg]

Pozn.: Váženo na elektronických vahách KERN EG300-3M s přesností 0,001 g.

6.2 Příprava aktivní hmoty

Příprava jedné aktivní hmoty $Li_{1,1}CoO_2$. Aktivní hmota dusičnanu lithného je vytvořena s 10 % nadbytkem lithia. V následující tabulce jsou uvedeny použité chemikálie.

Tab. 7: Chemikálie pro přípravu aktivní hmoty $Li_{1,1}CoO_2$

Chemikálie	Vzorec	$M_m [g \cdot mol^{-1}]$	$m [g]$
Dusičnan kobalnatý hexahydrát	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,05	23,284
Hydroxid lithný monohydrát	$LiOH \cdot H_2O$	41,96	9,231

Příklad výpočtu hmotnosti pro hydroxid lithný monohydrát $LiOH \cdot H_2O$ o koncentraci $1 mol/dm^3$:

$$m = M_m \cdot n \cdot x \quad (6)$$

$$m = 41,96 \cdot 0,2 \cdot 1,1$$

$$m = 9,231g$$

$x = 1,1$, neboť kobaltitan lithný je vytvořen s 10 % nadbytkem lithia

Příklad výpočtu hmotnosti pro dusičnan kobalnatý hexahydrát $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,4 \text{ mol/dm}^3$:

$$m = M_m \cdot n \cdot x$$

$$m = 291,05 \cdot 0,08 \cdot 1$$

$$m = 23,284 \text{ g}$$

$n = 0,08$, neboť dusičnan kobalnatý hexahydrát má koncentraci $0,4$

Postup přípravy aktivní hmoty $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$:

- 1) Nejprve byly zjištěny molární hmotnosti (M_m) jednotlivých chemických sloučenin potřebné k přípravě aktivní hmoty viz předchozí tabulka.
- 2) Podle předcházejícího vzorce byly vypočítané jednotlivé hmotnostní zastoupení chemických sloučenin.
- 3) Chemické sloučeniny byly odváženy podle předcházející tabulky a vloženy každá zvlášť do nádob.
- 4) Poté byla každá nádoba naplněna 200 ml destilované vody.
- 5) Následující postup viz. srážení $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$

6.2.1 Srážení $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$

Použité chemikálie :	$0,4\text{M } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	v 200 ml destilované H_2O
	$1\text{M } \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	v 200 ml destilované H_2O

Postup práce:

- 1) Do nádoby obsahující $0,4\text{M } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200 ml destilované H_2O) přikapávat $1\text{M } \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200 ml destilované H_2O)
- 2) Celý objem roztoku hydroxidu lithného přidat postupně (kapáním) do roztoku dusičnanu kobalnatého – pH by se mělo na konci procesu pohybovat okolo hodnoty 10
- 3) Na konci ze směsi na dně vznikne sraženina, kdy po vysušení se dostane LiCoO_2

Nejlépe je použít přesný dávkovač, na kterém lze nastavit průtok, aby co možná nejlépe (nejpomaleji) přikapával hydroxid lithný a proces vytváření sraženiny nebyl příliš skokový. Pokud bychom přidávaly ještě nějaké další kovy (mangan, nikl atd.), nejlépe použít jejich dusičnany a smíchat je s dusičnanem kobalnatým $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v poměru, jaký je ve výsledku žádán a poté přikapávat opět hydroxid lithný. Směs je poté vymývána destilovanou

vodou žihána v peci při 700 °C po 23 h. Následně je směs rozdrcena tloučkem v třecí misce a sesypána do vzduchotěsné nádoby a skladována na suchém místě nejlépe v dry-boxu. Během tohoto procesu je směs probublávána CO₂.

6.2.2 Žihání Li_{1,1}CoO₂

Použité chemikálie : $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 11,64 g
 $LiNO_3$ 3,034 g

Postup práce:

- 1) Do nádoby nasypat předem vypočtené množství použitých chemikálií $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $LiNO_3$.
- 2) Tento materiál tloučkem rozdrtit na prášek.
- 3) Poté nádobu vložit do pece s přednastaveným programem 2 hodiny na 400 °C, 2 hodiny na 600 °C a 10 hodin na 900 °C a totéž se po rozdrcení opakuje ještě jedenkrát.
- 4) Během žihání je materiál okysličován vzdušným kyslíkem pro dosažení vytvoření vrstevnaté struktury.

6.3 Příprava kladné elektrody

V této kapitole bude popsán postup přípravy kladné elektrody. Postup je obecně platný na všechny připravované elektrody.

Postup přípravy kladné elektrody:

- 1) Byla připravena niklová síťka o rozměrech 30 x 10 mm, niklovou síťku byla zvážena a zaznamenána.
- 2) Byla vybrána aktivní hmota, pojivo a příměs pro zvýšení vodivosti a byl určen poměr zastoupení jednotlivých složek.
- 3) Byly vypočteny hmotnosti jednotlivých složek a odváženy. Pojivo bylo přepočítáno na ml a odměřeno pomocí pipety.
- 4) Odvážená směs byla důkladně promíchána a rozdrcena v Petriho misce.
- 5) Směs byla nanášena na niklovou síťku do tzv. kapsy.
- 6) Niklová síťka byla se směsí vylisována na určitém zatížení.
- 7) Vylisovaná elektroda byla vysušena v sušárně 1 hodinu na 100 °C.
- 8) Vysušená elektroda byla zvážena a uzavřena do vzduchotěsné nádoby (dry-boxu).
- 9) Poté byla vypočtena hmotnost elektrodového materiálu.

6.3.1 Příklad aktivní hmoty $Li_{1,1}CoO_2$

Příprava elektrodového materiálu v následujícím poměru:

- 95% $Li_{1,1}CoO_2$
- 5% PVDF v NMP

Tab. 8: Procentuální a hmotnostní zastoupení jednotlivých složek elektrodového materiálu

Hmotnost	$Li_{1,1}CoO_2$	PVDF v NMP
m [mg]	148	7,79
m [%]	95	5

Pro zlepšení pevnosti elektrody bylo použito pojivo:

- PVDF v NMP

PVDF Polyvinyliden difluorid známý pod názvem KYNAR®

NMP Methylpyrrolidone (N-methyl-2-pyrrolidon)

PVDF je rozpuštěno v NMP (1 ml roztoku obsahuje 800 mg PVDF)

Příklad výpočtu hmotnosti jednotlivých složek pro kobaltitan lithný $Li_{1,1}CoO_2$:

$$m_p = m_m \cdot \frac{m_{p\%}}{m_{m\%}} \quad (7)$$

m_m – hmotnost materiálu [mg]

$$m_p = 148 \cdot \frac{5}{95} = 7,79 \text{ mg}$$

m_p – hmotnost pojiva [mg]

$m_{m\%}$ – hmotnost materiálu [%]

$m_{p\%}$ – hmotnost materiálu [%]

Hmotnost pojiva PVDF byla vypočtena na 7,79 mg. Nyní je uveden výpočet hmotnosti roztoku obsahující pojivo PVDF v již uvedeném poměru.

$$V_r = V_{mc} \cdot \frac{m_p}{m_{pr}} \quad (8)$$

$$V_r = 1 \cdot \frac{7,79}{800} = 9,74 \text{ nl} \cong 10 \text{ nl}$$

V_r – požadovaný objem roztoku [l]

V_{mc} – celkový objem roztoku [ml]

m_{pr} – hmotnost pojiva v roztoku [mg]

Objem pojiva byl tedy stanoven 10 *nl* na požadované množství materiálu a procentní zastoupení jednotlivých složek.

$$m_m = 148\text{mg}$$

Hmotnost materiálu $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ [mg]

$$m_s = 340\text{mg}$$

Hmotnost niklové sítě [mg]

$$m_{ke} = 498\text{mg}$$

Hmotnost elektrody s pojivem [mg]

Všechny uvedené hmotnosti byly zváženy na elektronických vahách KERN EG300-3M s přesností 0,001 g.

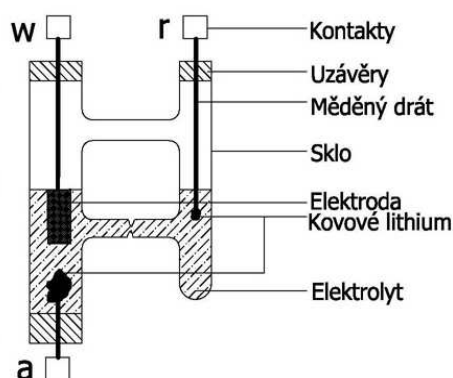
6.4 Vybavení pracoviště

Měření byla provedena na potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP s 2 kanaly programem GPES[20]. V programu GPES byly provedeny měření galvanostatickou metodou případně cyklickou voltametrií.

Pro měření bylo použito tříelektrodové uspořádání, které na rozdíl od dvouelektrodového uspořádání nabízí vyšší přesnost. Samotné tříelektrodové zapojení má mnoho výhod oproti dvouelektrodovému. Jednou z hlavních pro samotné použití v praxi je citlivost, která je v případě tříelektrodového zapojení řádově vyšší ve srovnání s použitím dvou elektrod. U dvouelektrodového zapojení není především znám potenciál pracovní elektrody, který je velmi ovlivněn průchodem proudu. Měření byla provedena na tzv. poločlánku, kde referentní elektrodu tvoří kovové lithium, které slouží pouze jako zdroj iontů [21].

Referentní elektroda slouží jako srovnávací bod pro měření respektive nastavování potenciálu pracovních elektrod. Jejich vlastní potenciál je přesně definovaný a pokud možno časově stálý.

Pracovní elektrodu v našem případě tvoří niklová síťka s naneseným příslušným materiálem, který zkoumáme. Potenciál pracovní elektrody je měřen referentní elektrodou za bezproudého stavu. Zapojení měřícího přípravku a schéma zapojení je zobrazeno na obr.19.



Obr. 19: Schéma zapojení měřicího přípravku[8]

Označení:

w - pracovní elektroda

r - referentní elektroda

a - pomocná elektroda

Příprava měřící cely byla provedena v rukavicovém boxu MBRAUN Labmaster SP s argonovou atmosférou (obr.18), který byl plněn Argonem 4.8 (99,998%). Čistota Argonu uvnitř boxu se pohybuje na hodnotách menších než 10 *ppm* pro H₂O a O₂, což se jeví jako uspokojivé. Zde je také skladován elektrolyt, kovové lithium a byla zde provedena kompletní montáž poločlánku.



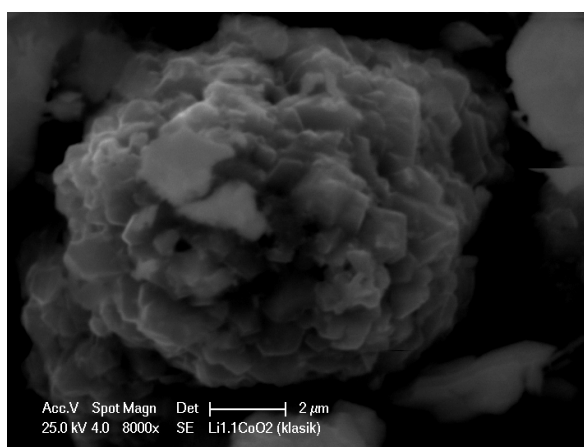
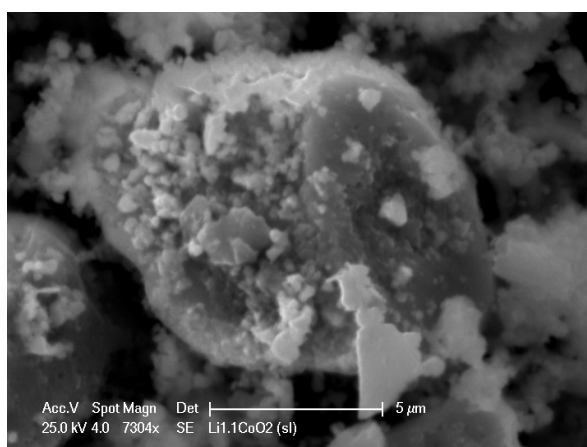
Obr. 20: Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP s argonovou atmosférou [22]

6.5 Vyhodnocení struktury materiálů

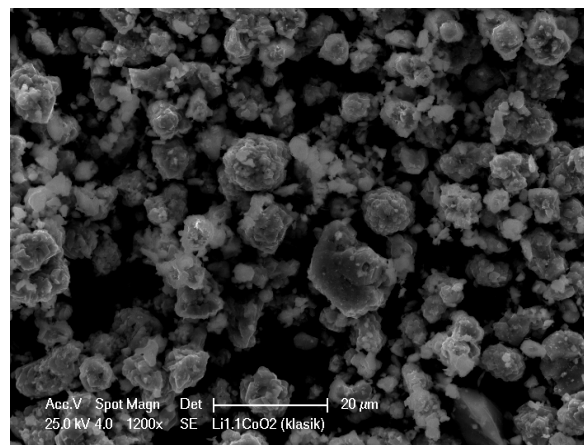
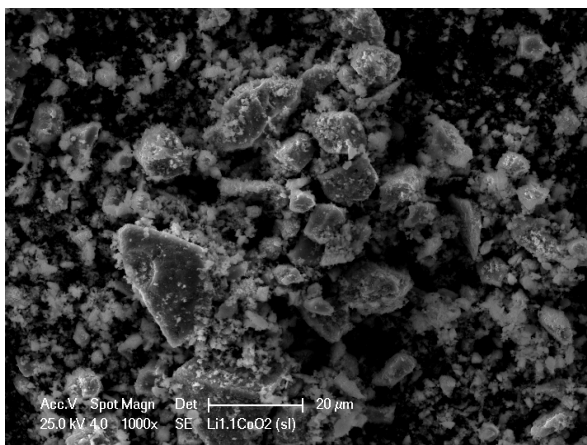
Elektrodové materiály, které byly použity v diplomové práci byly podrobně prozkoumány pomocí těchto třech metod a to *SEM*, *EDAX*, *XRD*, jenž jsou podrobně popsány níže a prezentovány společně s dosaženými výsledky. Analýzy byly provedeny na specializovaném pracovišti Akademie věd ČR a konzultovány s místními odborníky na dané problematiky.

Materiály byly analyzovány pomocí třech metod: SEM, EDAX, XRD. Popis těchto metod je již uveden výše. Analyzovaným materiálem byl zvolen $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ připravený dvěma způsoby - srážením z vodných roztoků a tzv. žiháním surovin za sucha.

- SEM



Obr. 21: Elektronové snímkování vzorku $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ – vlevo srážení, vpravo žihání

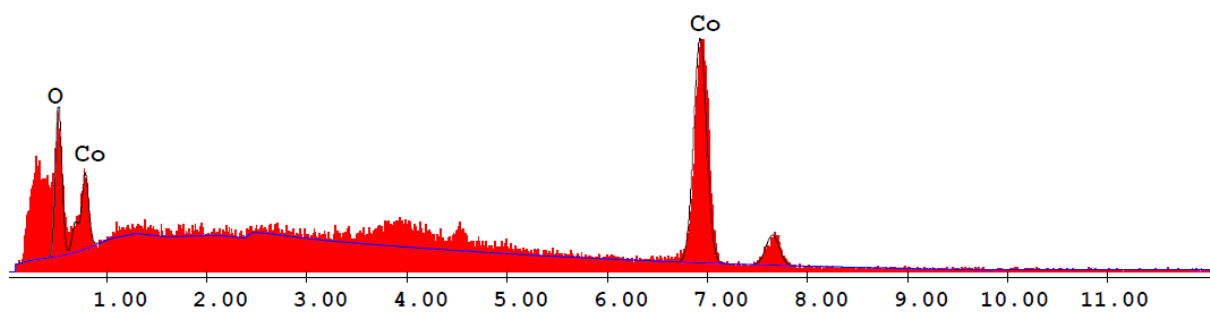


Obr. 22: Elektronové snímkování vzorku $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ – vlevo srážení, vpravo žihání

- EDAX

kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:36.1 Det Type:SUTW+ Res:138 Amp.T:35.0

FS : 2232 Lsec : 52 5-May-2009 08:49:23



Obr. 23: EDAX – grafické zastoupení prvků v $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ (srážení)

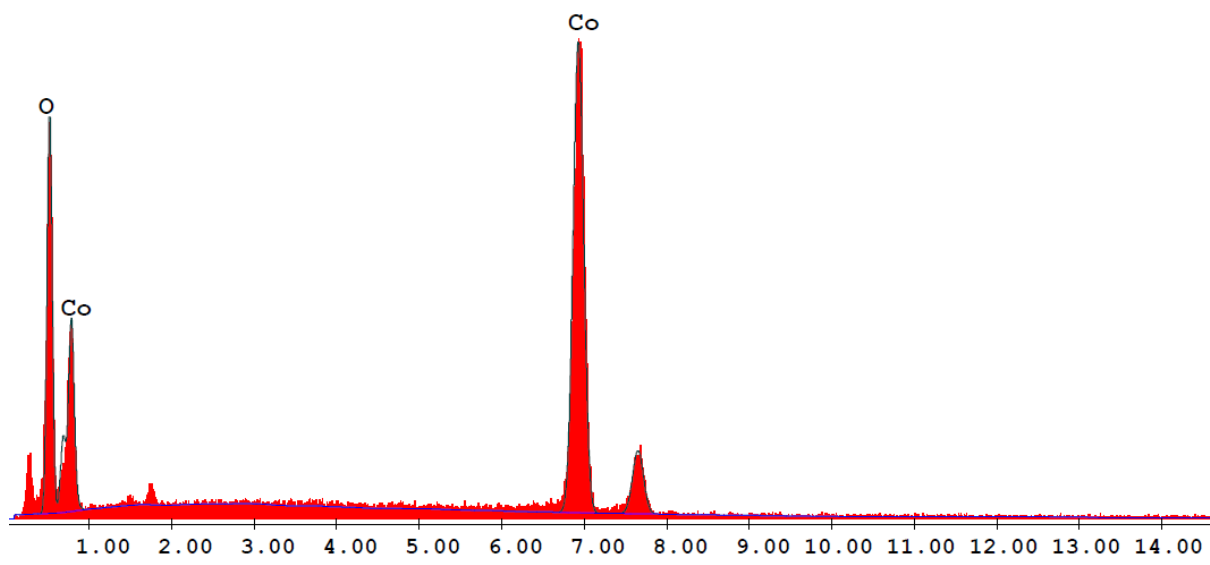
Tab. 9: EDAX – zastoupení prvků v $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ (srážení)

Složka	Wt [%]	At [%]	Podíl	Z	A	F
O	27,10	57,79	0,123	1,1168	0,4054	1,0026
Co	72,90	42,21	0,695	0,9462	1,0083	1,0000
Celkem	100	100				

kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:35.8 Det Type:SUTW+ Res:138 Amp.T:35.0

FS : 2712 Lsec : 69

5-May-2009 11:33:51

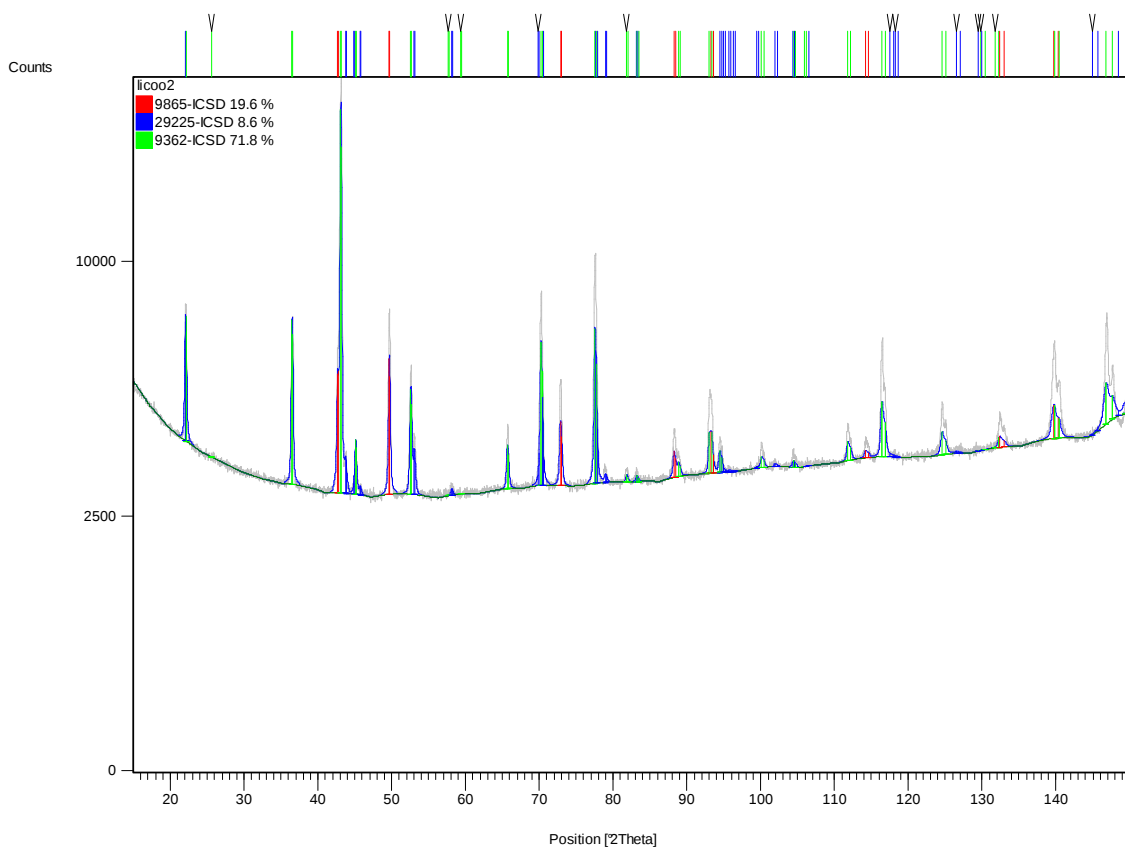


Obr. 24: EDAX – zastoupení prvků v $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ (žihání)

Tab. 10: EDAX – zastoupení prvků v $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ (žihání)

Složka	Wt [%]	At [%]	Podíl	Z	A	F
O	31,46	62,84	0,147	1,1083	0,4200	1,0024
Co	68,54	37,16	0,649	0,9384	1,0097	1,0000
Celkem	100	100				

- XRD



Obr. 25: EDAX – Difraktogram $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ (srážení)

Tab. 11: zastoupení sloučenin v $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ (srážení)

Ref. kód	Název prvku	Podíl	Chem. vzorec
00-009-0418	Cobalt Oxide	0,902	Co_3O_4
00-050-0653	Lithium Cobalt Oxide	0,161	LiCoO_2
00-048-1719	Cobalt Oxide	0,360	CoO

6.6 Zpracování a vyhodnocování naměřených výsledků

Vzorek č. 1

Složení: **95% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF**
 Elektrolyt: 1M LiClO_4 v EC – DEC (1:1)
 Příprava: Srážením
 Scan rate (CV): 1 mV/s

$$m_1 = 340\text{mg} \quad m_2 = 498\text{mg}$$

$$m = 158\text{mg} \quad m_a = 146\text{mg}$$

m_1 - hmotnost sítě [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]

m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg]

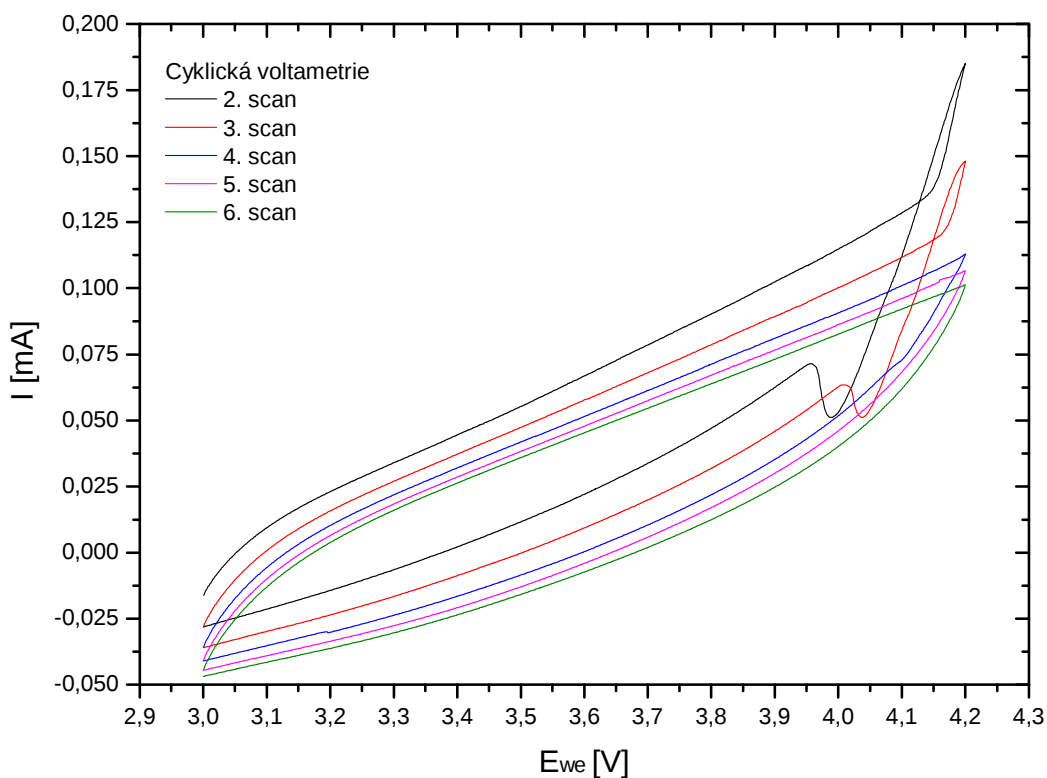
m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]

$$m = m_2 - m_1$$

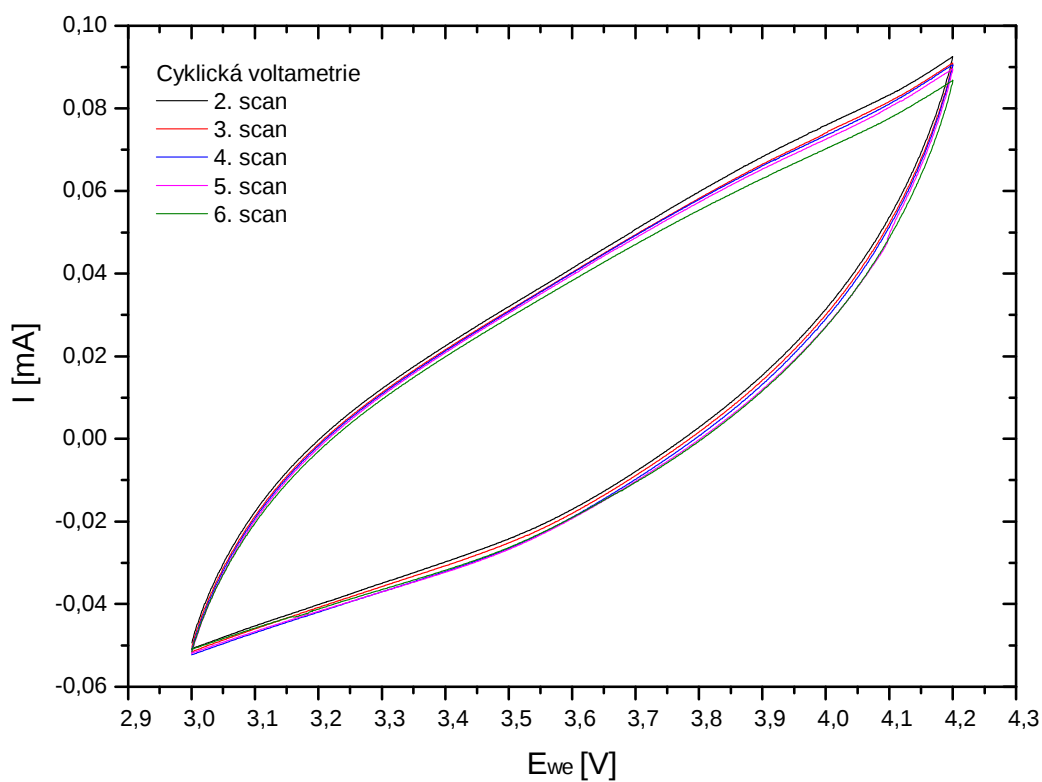
(9)

Tab. 12: Vypočtené hodnoty pro 95% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF

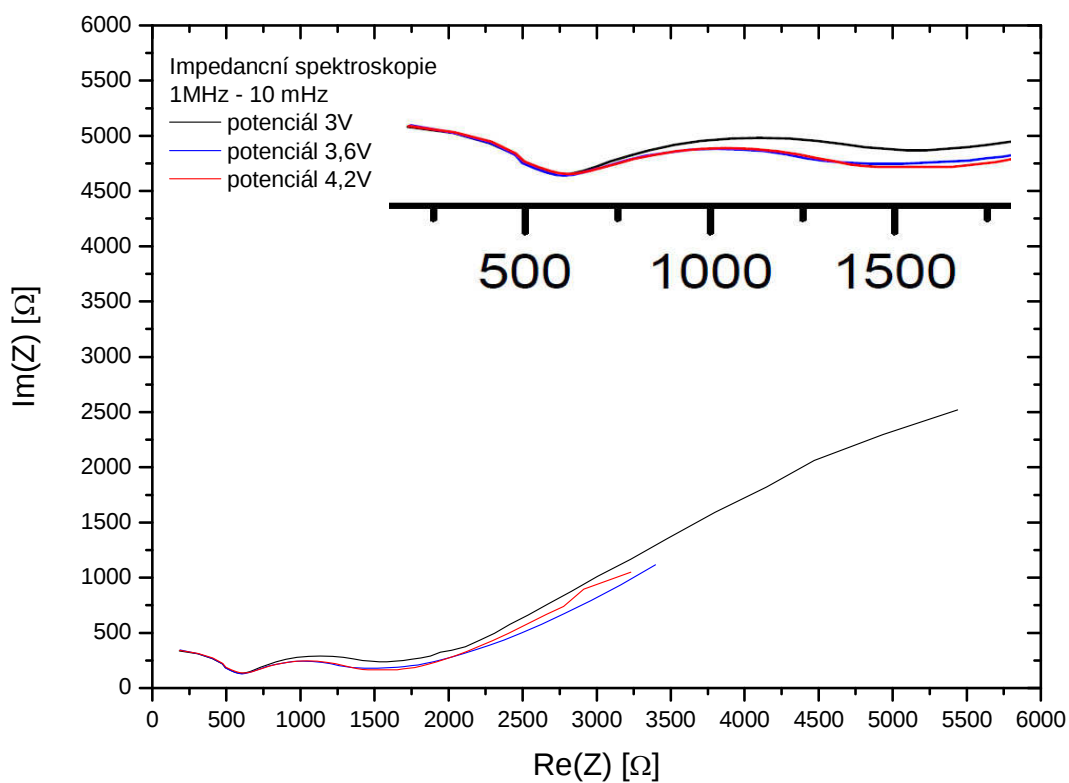
Cyklická voltametrie 1				Cyklická voltametrie 2		
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	11,66	8,17	0,70	38,87	21,84	0,56
3	20,84	11,06	0,53	38,89	20,69	0,53
4	27,07	15,52	0,57	39,37	20,93	0,53
5	30,72	16,77	0,55	38,86	21,84	0,56
6	34,03	17,13	0,50	39,96	20,90	0,52



Obr. 26: Cyklická voltametrie 95% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF



Obr. 27: Cyklická voltametrie 95% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF



Obr. 28: Impedancní spektroskopie 95% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF

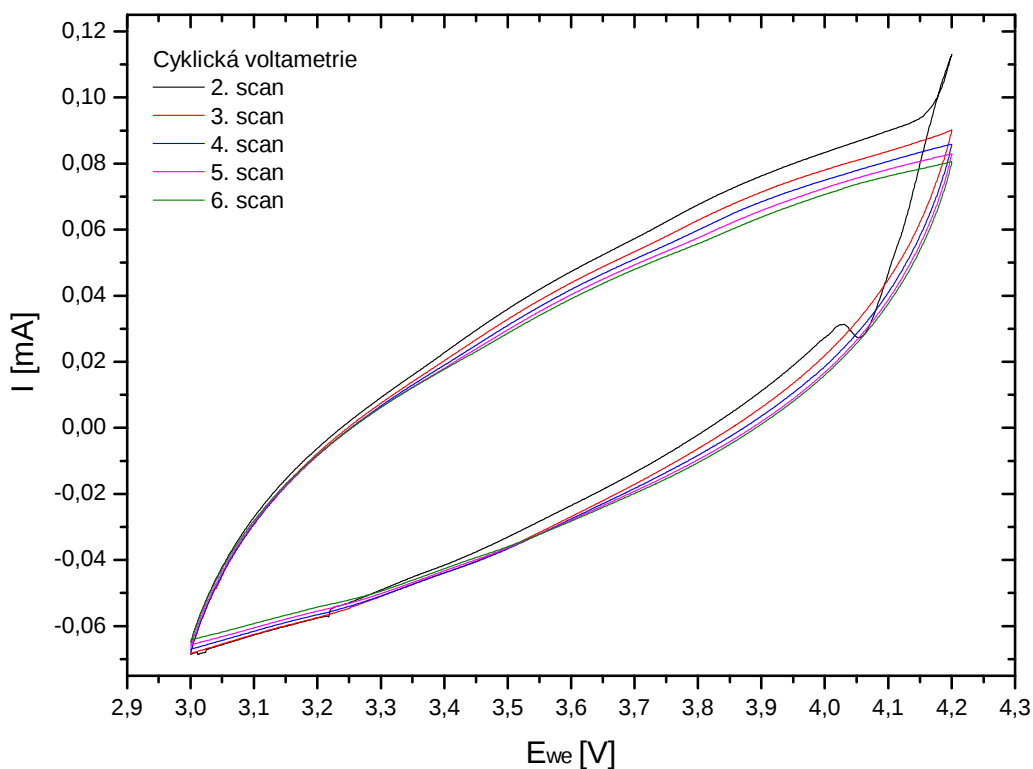
Vzorek č. 2

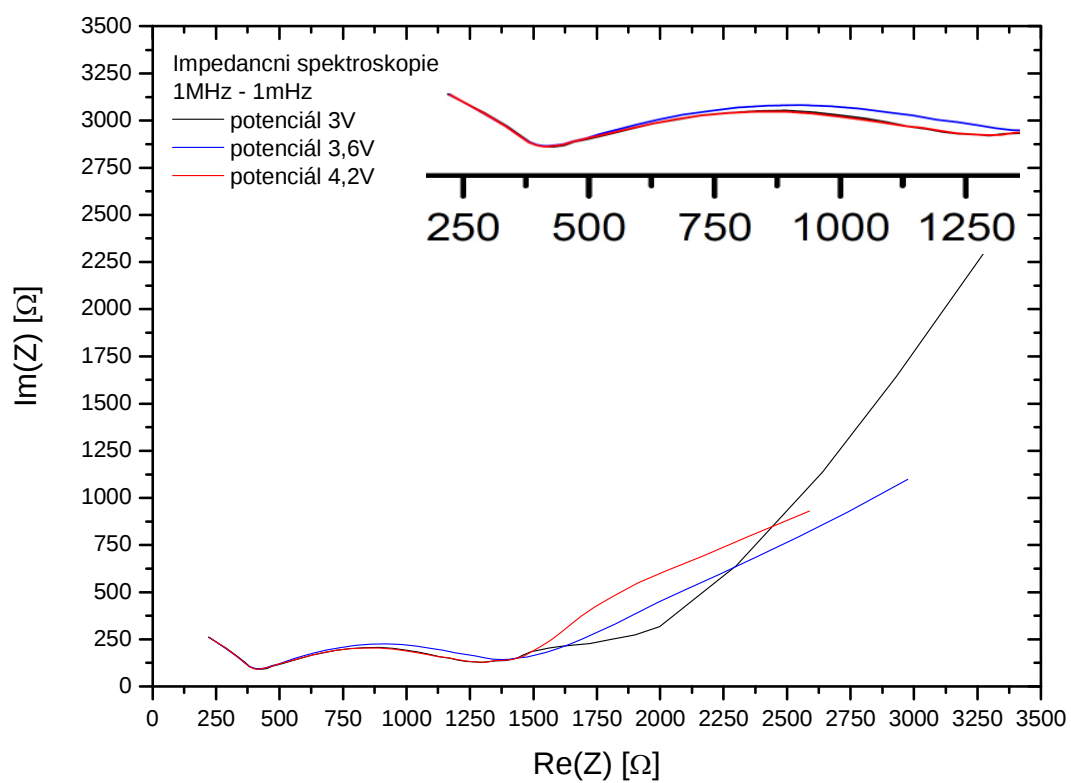
Složení: **80%Li_{1,1}CoO₂, 20%PVDF**
 Elektrolýt: 1M LiClO₄ v EC – DEC (1:1)
 Příprava: Srážením
 Scan rate (CV): 1 mV/s

$m_1 = 314\text{mg}$ $m_2 = 422\text{mg}$ m_1 - hmotnost sítě [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]
 $m = 108\text{mg}$ $m_a = 146\text{mg}$ m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg]
 m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]

Tab. 13: Vypočtené hodnoty pro 80% Li_{1,1}CoO₂, 20% PVDF

Cyklická voltametrie			
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	52,51	48,02	0,91
3	60,07	45,05	0,75
4	59,39	43,01	0,72
5	57,75	41,92	0,73
6	56,71	40,31	0,71

**Obr. 29:** Cyklická voltametrie 80% Li_{1,1}CoO₂, 20% PVDF



Obr. 30: Impedanční spektroskopie 80% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 20% PVDF

Vzorek č. 3Složení: **85% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF**Elektrolyt: **1M LiClO_4 v EC – DEC (1:1)**Příprava: **Srážením**Scan rate (CV): **1 mV/s**

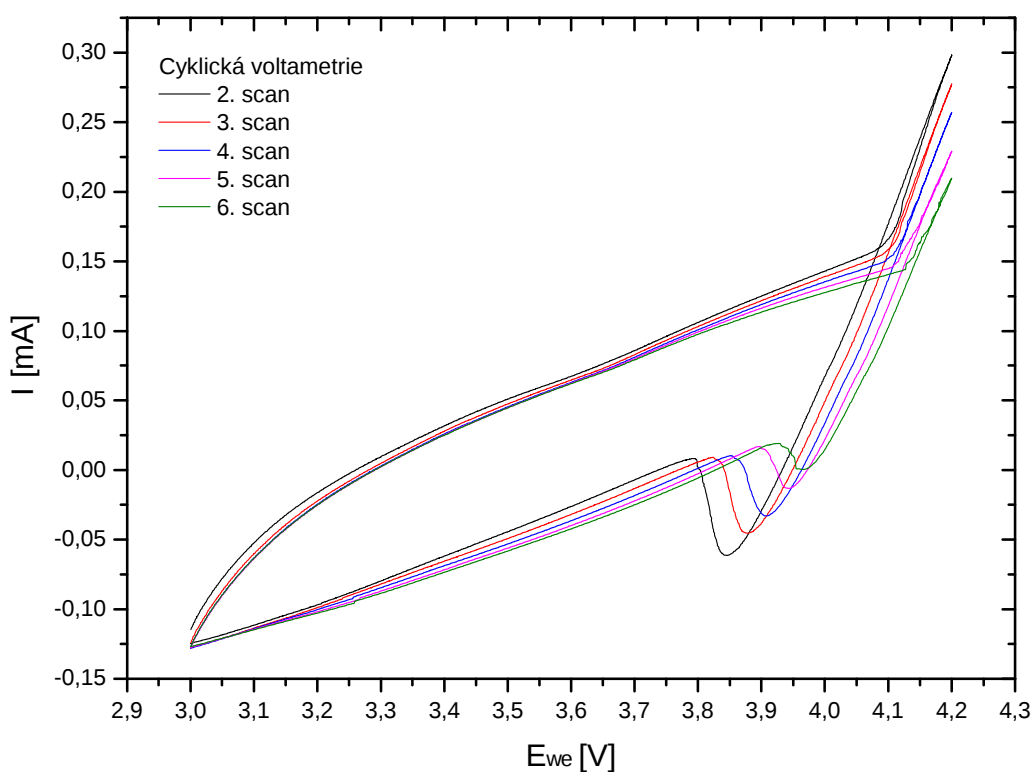
$$m_1 = 248\text{mg} \quad m_2 = 388\text{mg}$$

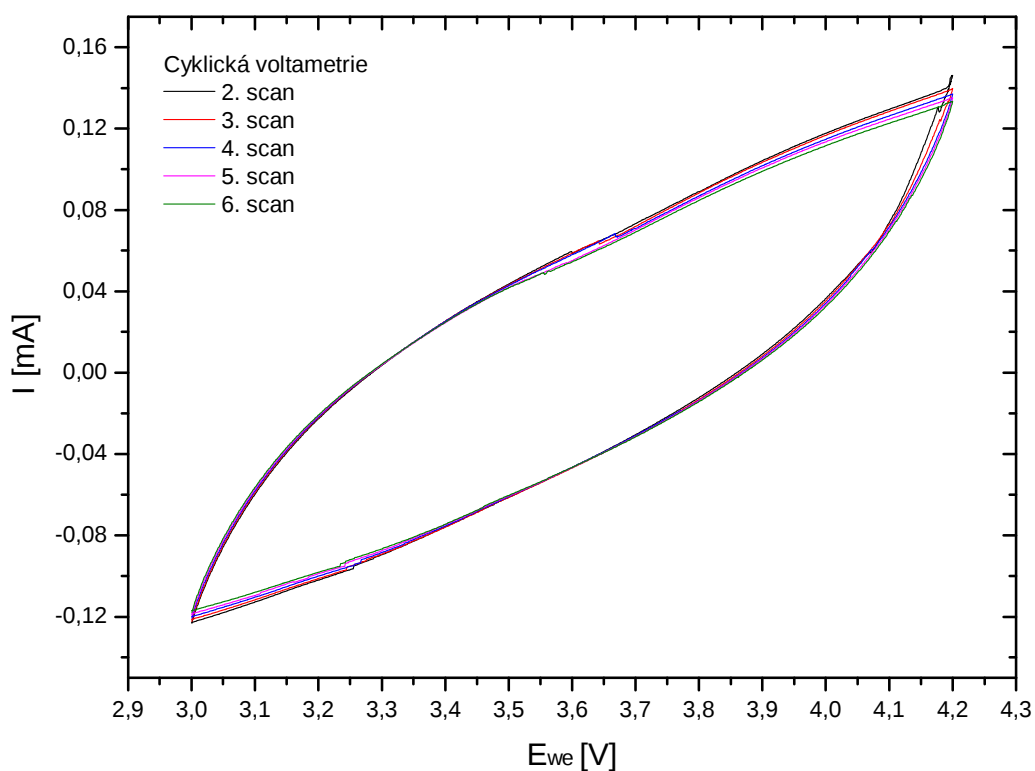
 m_1 - hmotnost sítky [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]

$$m = 140\text{mg} \quad m_a = 104\text{mg}$$

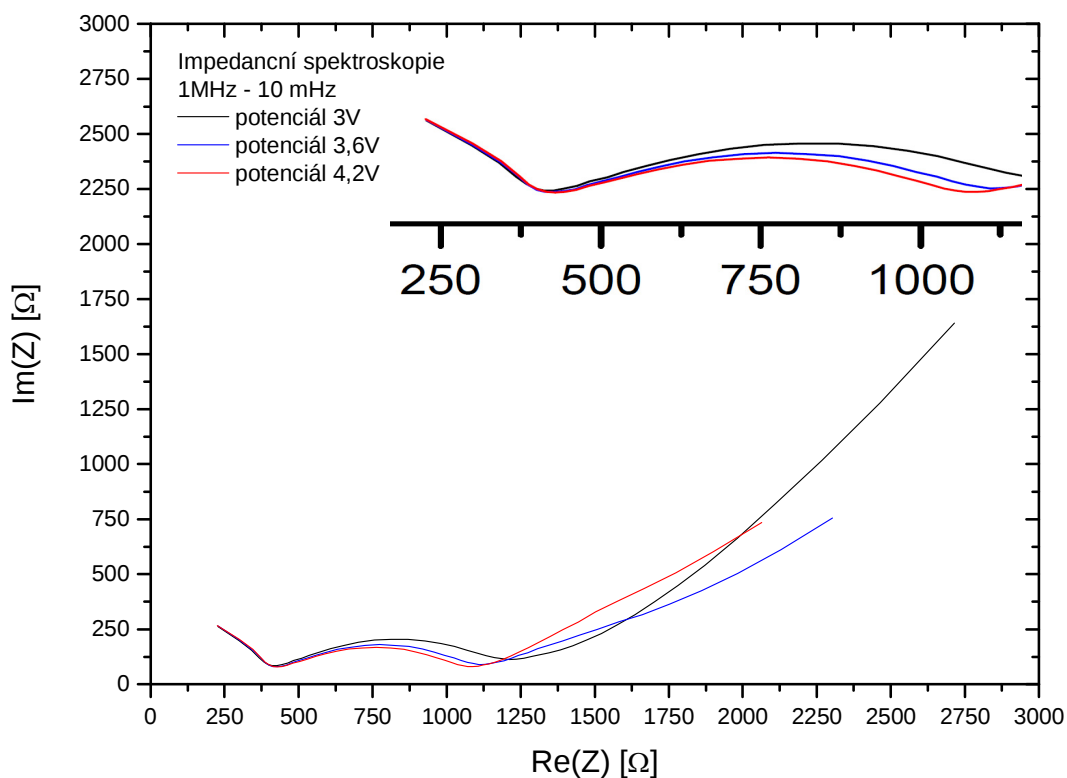
 m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg] m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]**Tab. 14:** Vypočtené hodnoty pro 85% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5%PVDF

Cyklická voltametrie 1				Cyklická voltametrie 2		
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	31,39	30,46	0,97	47,53	20,57	0,43
3	33,70	24,03	0,71	45,96	19,71	0,43
4	37,13	18,24	0,49	45,83	18,05	0,39
5	39,12	14,59	0,37	45,35	17,51	0,39
6	40,87	13,71	0,33	45,36	17,27	0,38

**Obr. 31:** Cyklická voltametrie 85% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5%PVDF



Obr. 32: Cyklická voltametrie 85% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF



Obr. 33: Impedanční spektroskopie 85% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF

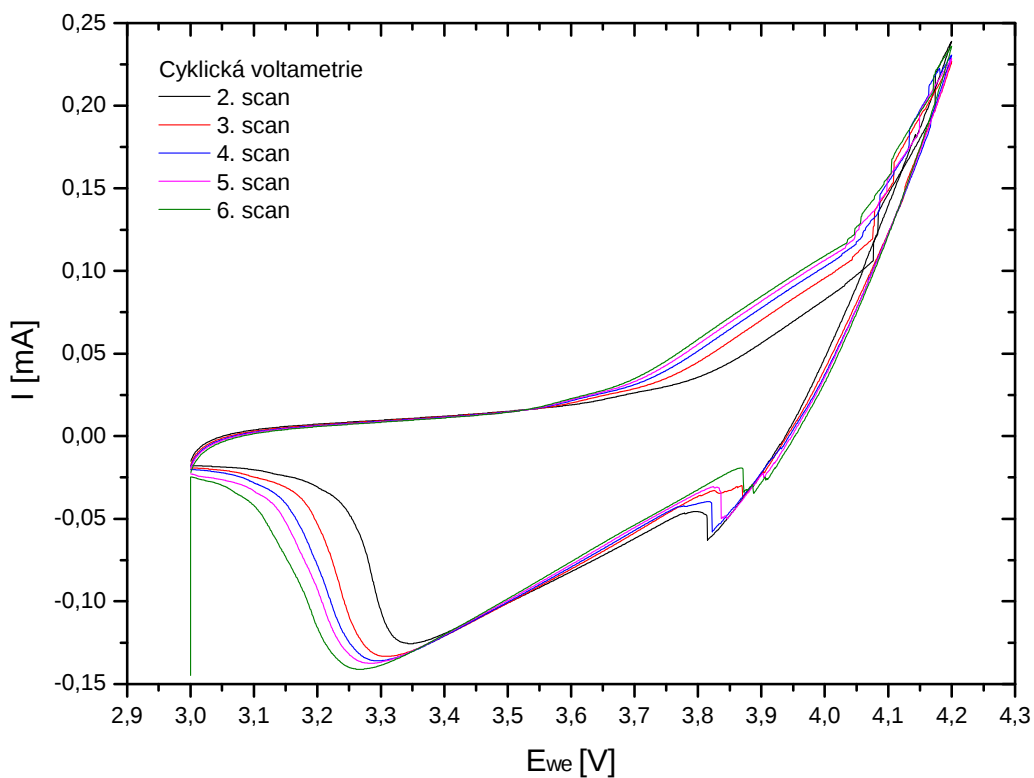
Vzorek č. 4

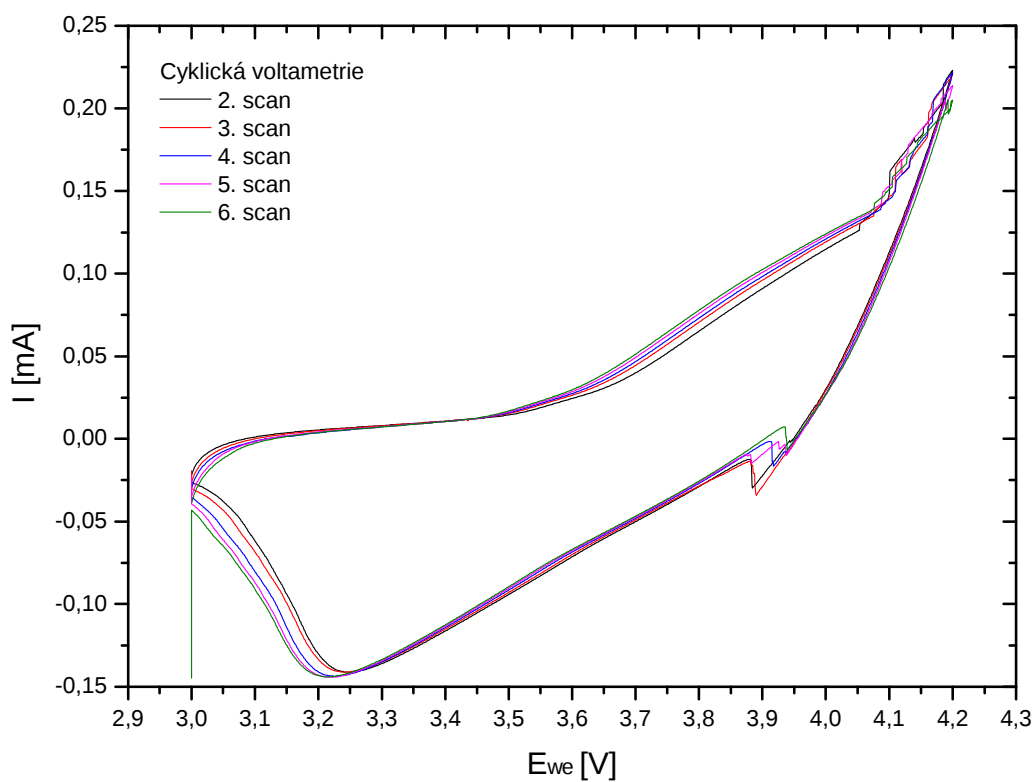
Složení: **100% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$**
 Elektrolyt: 1M LiClO_4 v EC – DEC (1:1)
 Příprava: Srážením
 Scan rate (CV): 1 mV/s

$m_1 = 297\text{mg}$ $m_2 = 388\text{mg}$ m_1 - hmotnost síťky [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]
 $m = 91\text{mg}$ $m_a = 81\text{mg}$ m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg]
 m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]

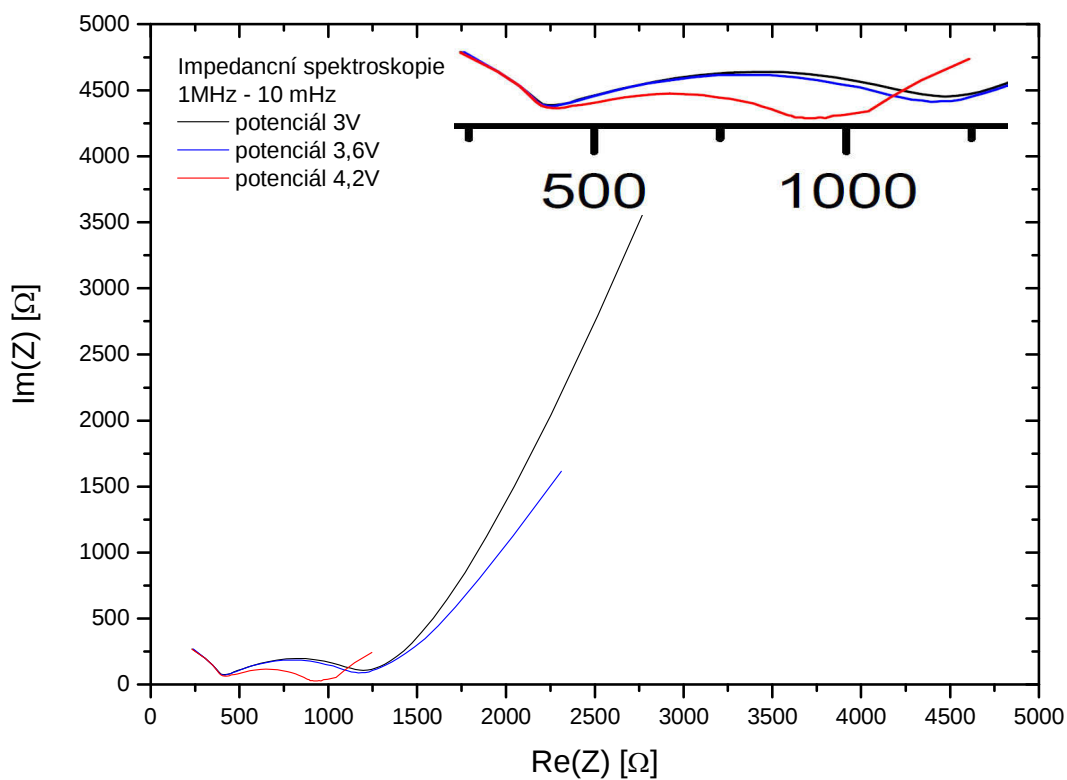
Tab. 15: Vypočtené hodnoty pro 100% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$

Cyklická voltametrie 1				Cyklická voltametrie 2		
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	9,59	9,42	0,98	20,46	12,37	0,60
3	12,94	8,62	0,67	22,23	13,92	0,62
4	13,35	10,13	0,76	23,56	14,59	0,62
5	15,83	11,35	0,72	26,84	16,58	0,62
6	18,45	10,53	0,57	27,67	17,69	0,63

**Obr. 34:** Cyklická voltametrie 100% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$



Obr. 35: Cyklická voltametrie 100% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$



Obr. 36: Impedancní spektroskopie 100% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$

Vzorek č. 5

Složení: **95% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF**
 Elektrolyt: **1M LiClO_4 v EC – DEC (1:1)**
 Příprava: **Žiháním za sucha**
 Scan rate (CV): **1 mV/s**

$$m_1 = 272\text{mg} \quad m_2 = 410\text{mg}$$

m_1 - hmotnost sítě [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]

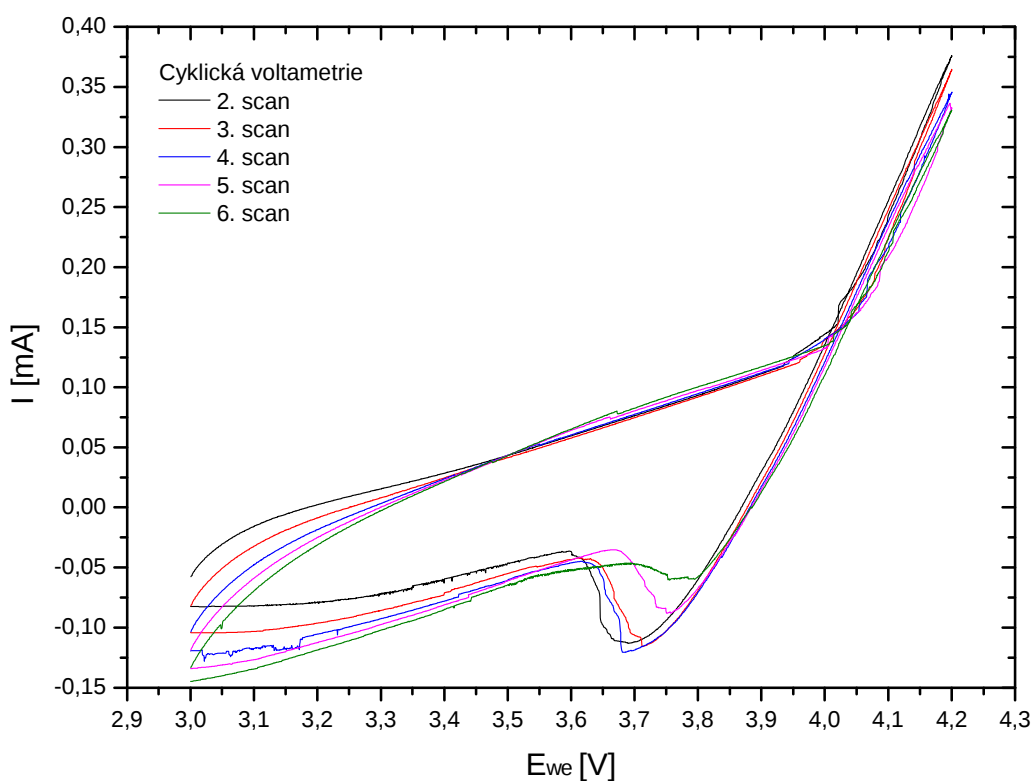
$$m = 138\text{mg} \quad m_a = 120\text{mg}$$

m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg]

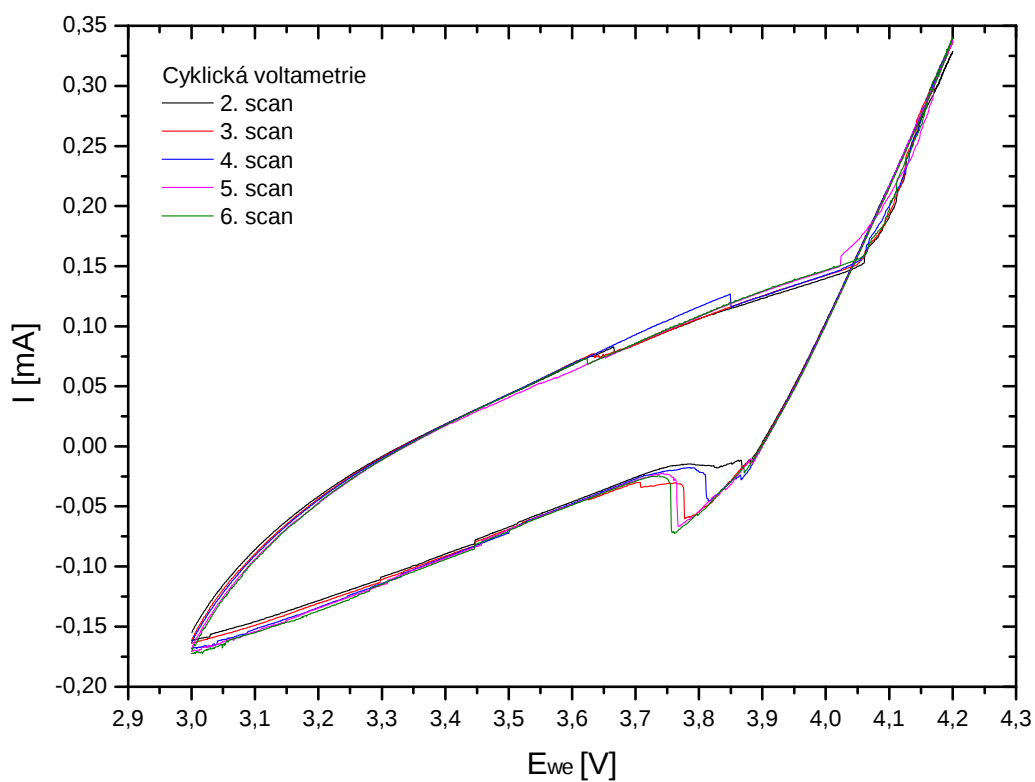
m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]

Tab. 16: Vypočtené hodnoty pro 95% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF

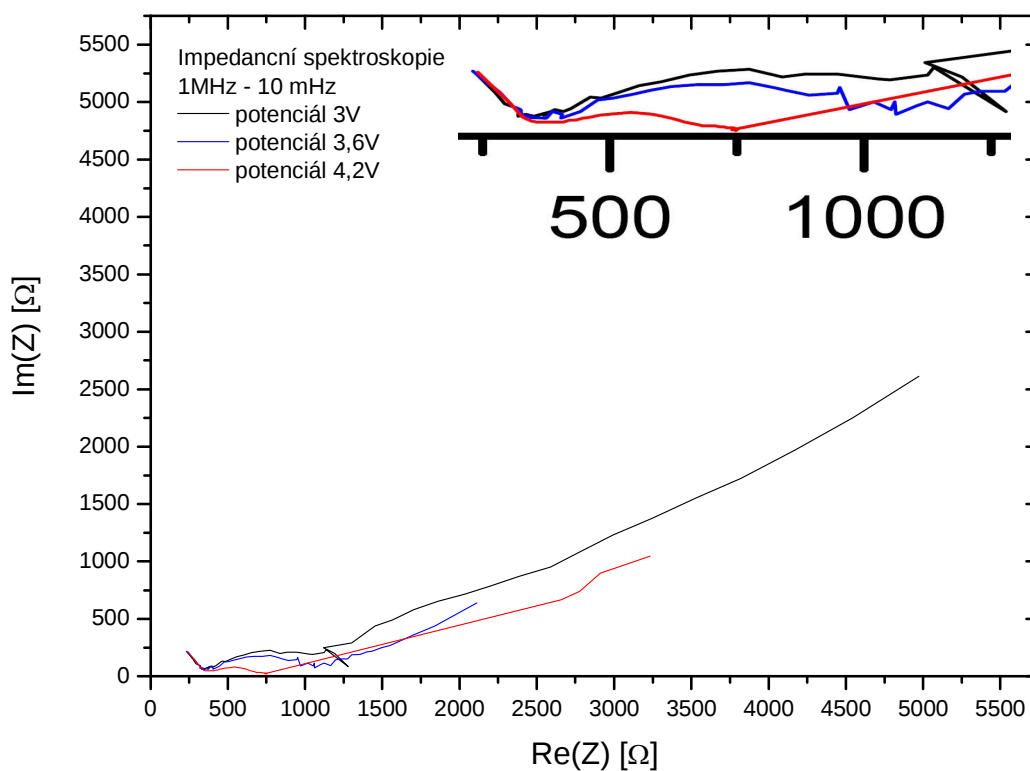
Cyklická voltametrie 1				Cyklická voltametrie 2		
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	8,17	7,91	0,97	40,39	15,88	0,39
3	15,08	11,88	0,79	42,12	20,53	0,49
4	21,25	12,55	0,59	43,47	17,16	0,39
5	27,93	16,02	0,57	41,91	20,91	0,50
6	32,03	14,81	0,46	44,01	19,00	0,43



Obr. 37: Cyklická voltametrie 95% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF



Obr. 38: Cyklická voltametrie 95% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF



Obr. 39: Impedancní spektroskopie 95% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 5% PVDF

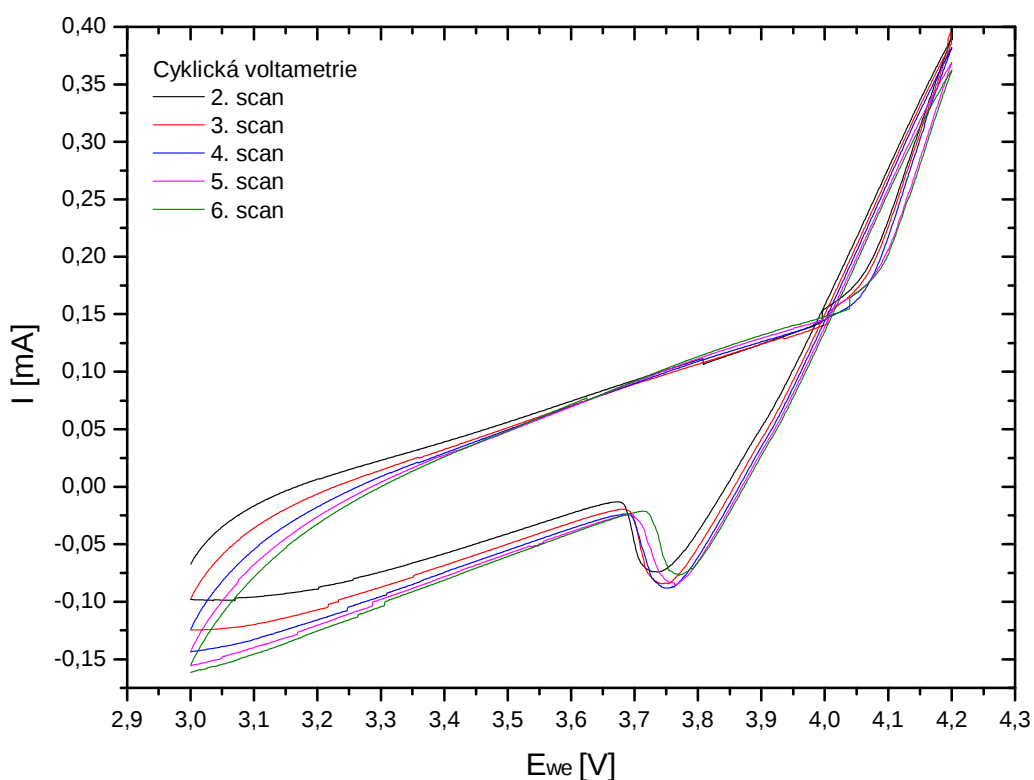
Vzorek č. 6

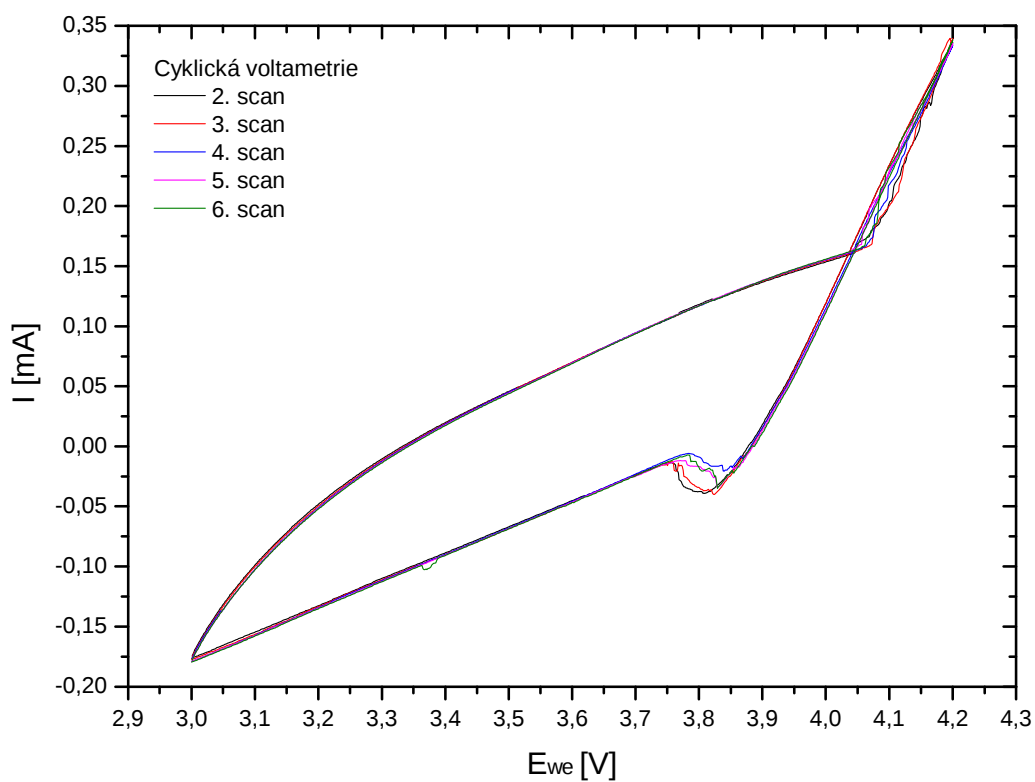
Složení: **100% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$**
 Elektrolyt: 1M LiClO_4 v EC – DEC (1:1)
 Příprava: Žiháním za sucha
 Scan rate (CV): 1 mV/s

$m_1 = 236\text{mg}$ $m_2 = 358\text{mg}$ m_1 - hmotnost síťky [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]
 $m = 122\text{mg}$ $m_a = 115\text{mg}$ m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg]
 m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]

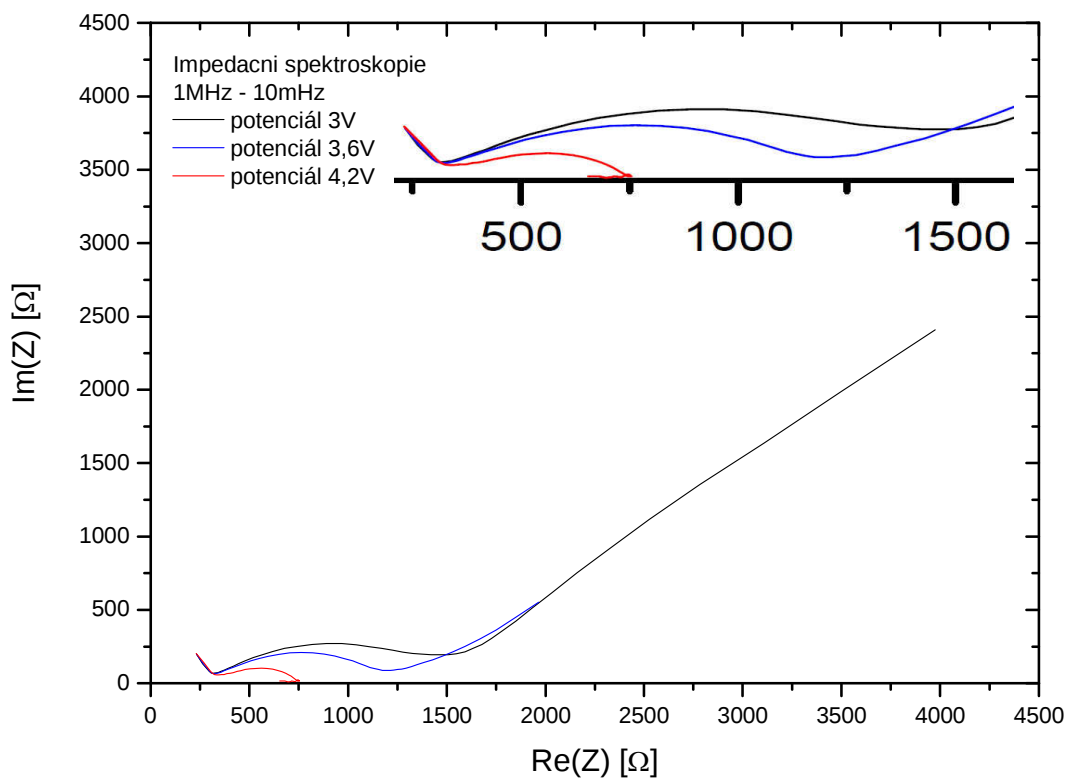
Tab. 17: Vypočtené hodnoty pro 100% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$

Cyklická voltametrie 1				Cyklická voltametrie 2		
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	16,88	15,22	0,90	45,62	19,78	0,43
3	25,74	20,28	0,79	45,25	17,19	0,41
4	31,89	20,69	0,65	45,59	13,92	0,31
5	37,92	20,65	0,54	45,46	12,77	0,28
6	42,10	20,78	0,49	45,50	12,58	0,28

**Obr. 40:** Cyklická voltametrie 100% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$



Obr. 41: Cyklická voltametrie 100% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$



Obr. 42: Impedanční spektroskopie 100% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$

Vzorek č. 7Složení: **85% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF**Elektrolyt: **1M LiClO_4 v EC – DEC (1:1)**Příprava: **Žíháním za sucha**Scan rate (CV): **1 mV/s**

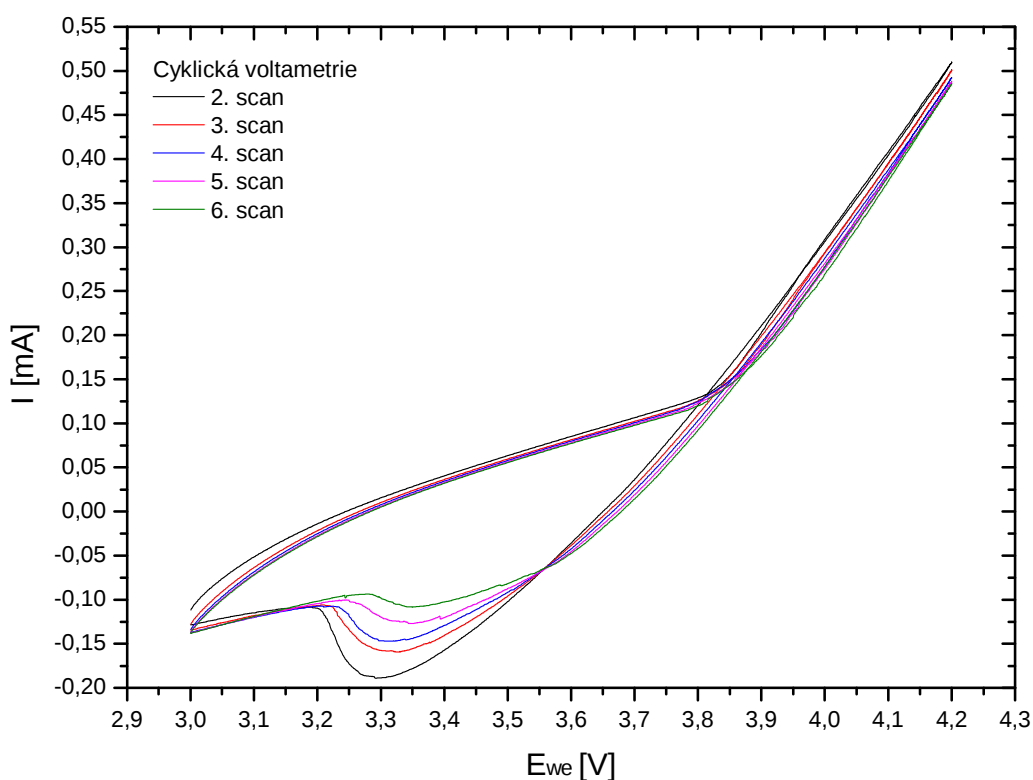
$$m_1 = 262\text{mg} \quad m_2 = 408\text{mg}$$

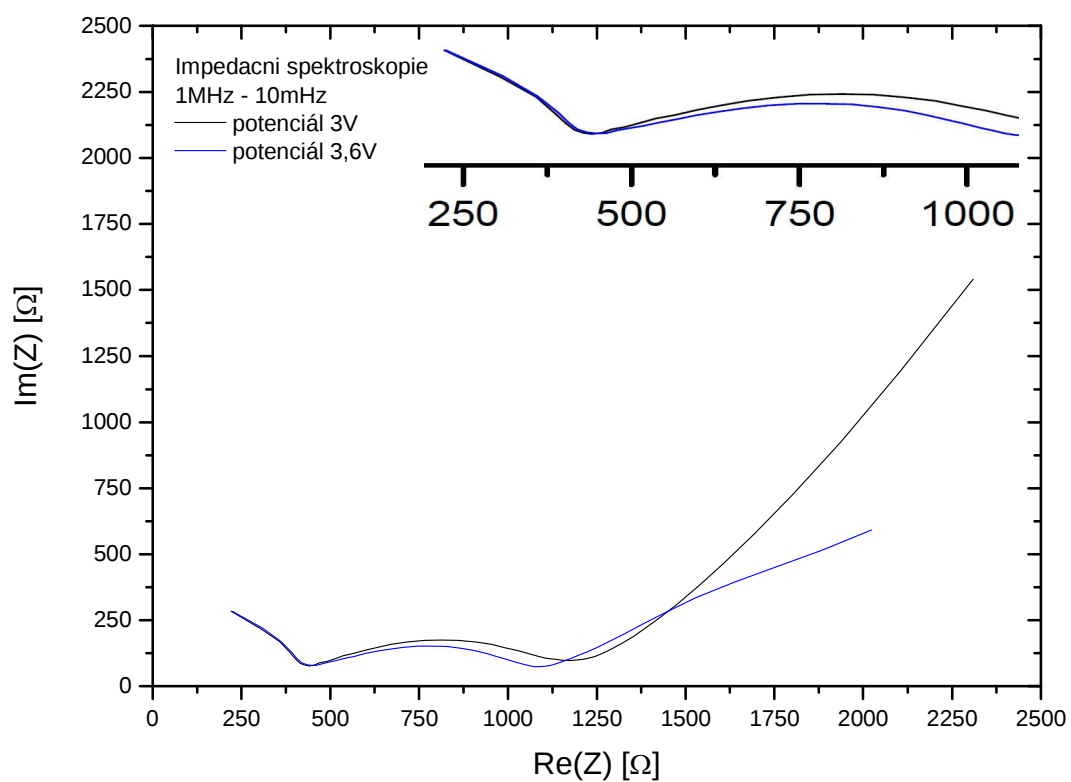
 m_1 - hmotnost síťky [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]

$$m = 146\text{mg} \quad m_a = 106\text{g}$$

 m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg] m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]**Tab. 18:** Vypočtené hodnoty pro 85% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF

Cyklická voltametrie 1			
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	18,96	18,51	0,98
3	21,90	14,57	0,67
4	22,43	15,32	0,68
5	22,80	15,19	0,67
6	23,46	14,05	0,60

**Obr. 43:** Cyklická voltametrie 85% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF



Obr. 44: Impedanci spektróskópia 85% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 10% expandovaný grafit, 5% PVDF

Vzorek č. 8Složení: 75% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 20% expandovaný grafit, 5% PVDFElektrolyt: 1M LiClO_4 v EC – DEC (1:1)

Příprava: Žiháním za sucha

Scan rate (CV): 1 mV/s

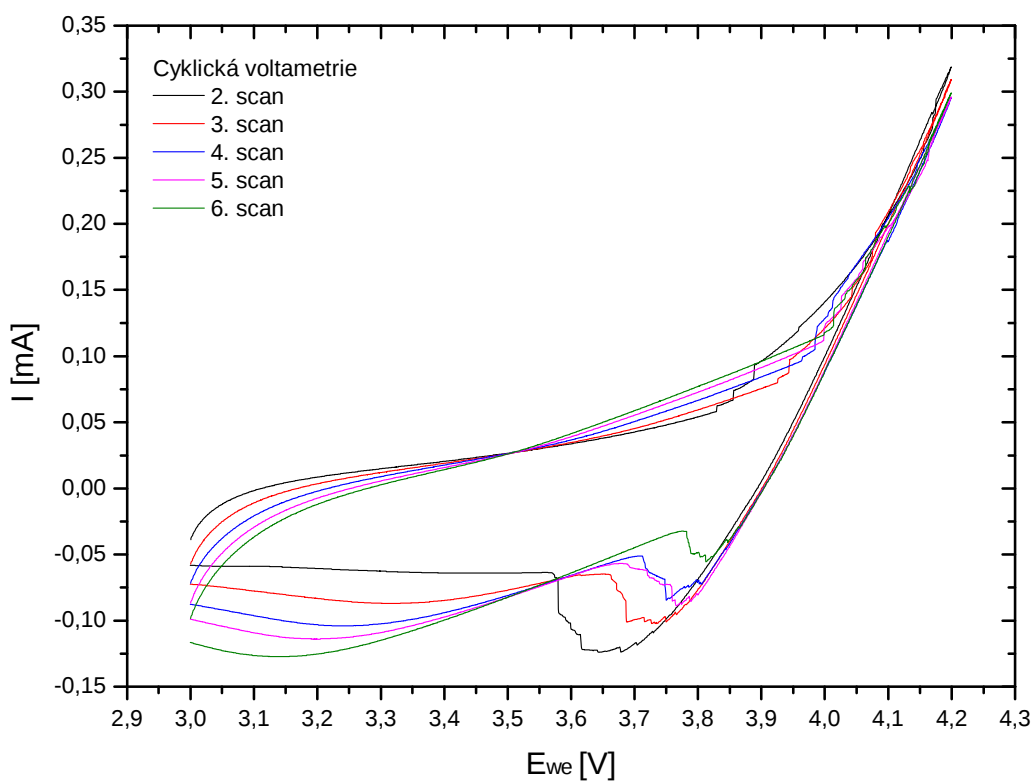
$$m_1 = 297\text{mg} \quad m_2 = 388\text{mg}$$

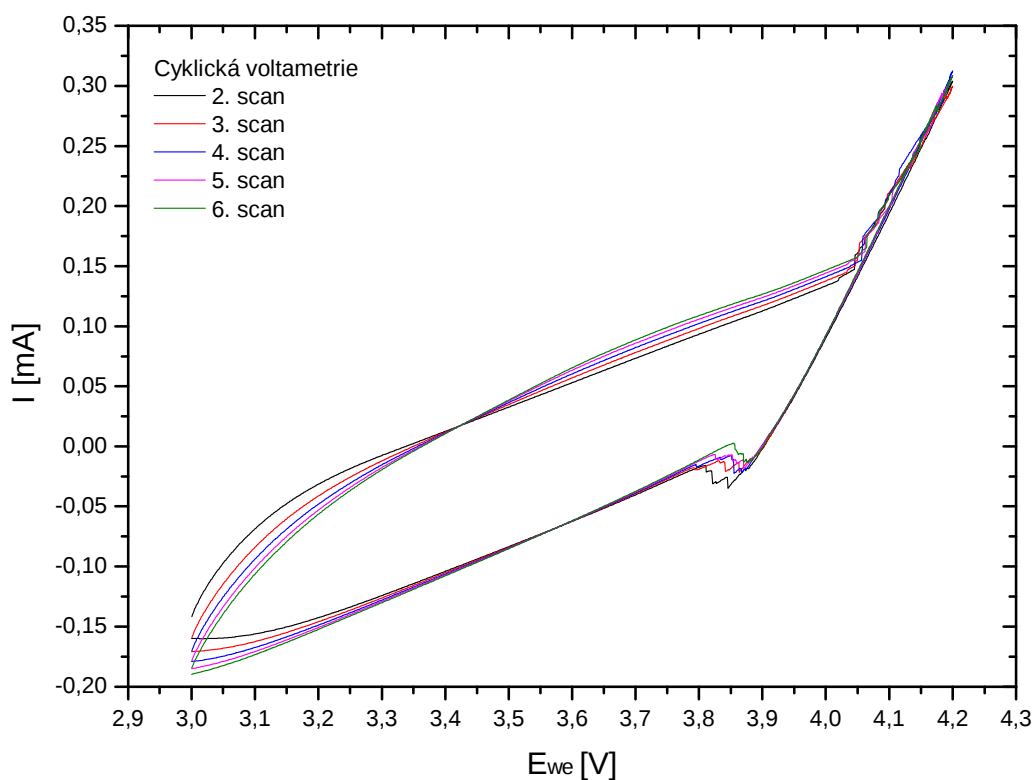
 m_1 - hmotnost síťky [mg] m_2 - celková hmotnost [mg]

$$m = 91\text{mg} \quad m_a = 71\text{mg}$$

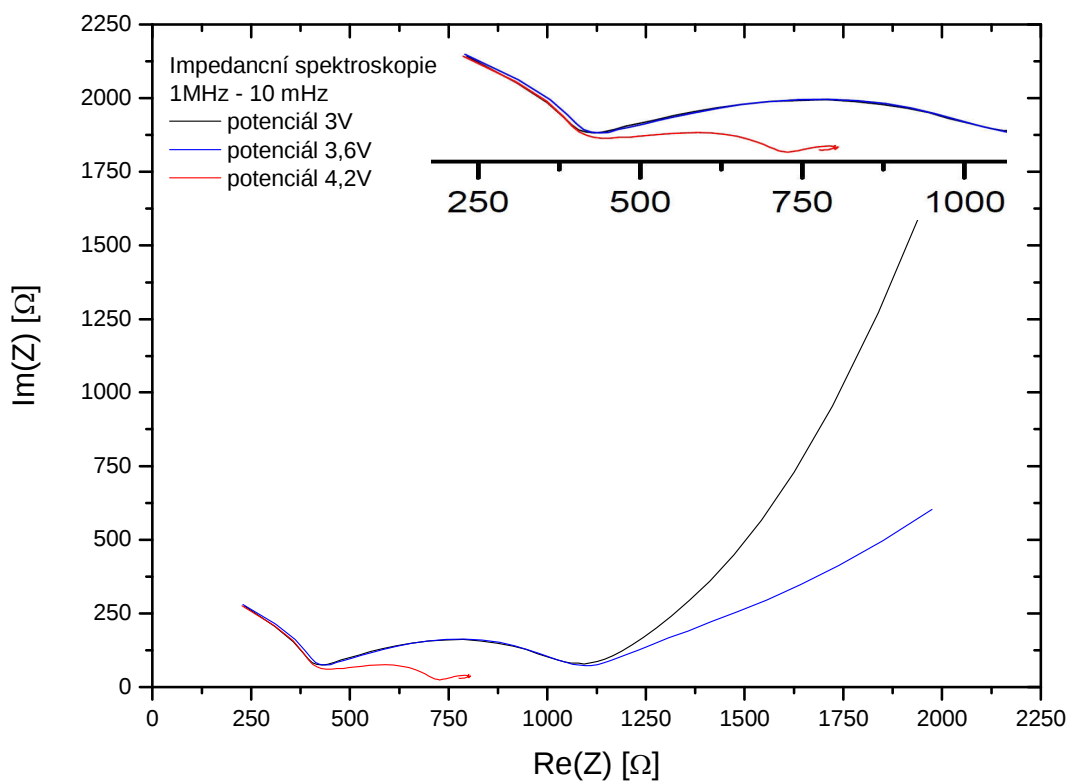
 m - vypočtená hmotnost aktivní hmoty [mg] m_a - zvážená hmotnost aktivní hmoty [mg]**Tab. 19:** Vypočtené hodnoty pro 75% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 20% expandovaný grafit, 5% PVDF

Cyklická voltametrie 1				Cyklická voltametrie 2		
Scan	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]	Q+ [mC]	Q- [mC]	Q-/Q+ [-]
2	9,59	9,42	0,98	21,53	12,58	0,58
3	12,94	8,62	0,67	24,82	13,29	0,53
4	13,35	10,13	0,75	26,98	15,73	0,58
5	15,83	11,35	0,72	29,15	16,59	0,57
6	18,45	10,53	0,57	32,92	18,05	0,55

**Obr. 45:** Cyklická voltametrie 75% $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$, 20% expandovaný grafit, 5% PVDF



Obr. 46: Cyklická voltametrie 75% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 20% expandovaný grafit, 5% PVDF



Obr. 47: Impedancní spektroskopie 75% $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 20% expandovaný grafit, 5% PVDF

6.7 Zhodnocení výsledků měření

Zhodnocení výsledků je rozděleno do dvou separátních částí, kde první část tvoří rozbor a zhodnocení výsledků pro kladnou elektrodu a druhou část tvoří vyhodnocení dosažených výsledků pro zápornou elektrodu, jejíž grafy jsou uvedeny v příloze.

Měření kladné elektrody bylo provedeno v dvouelektrodevém systému. Elektrodový materiál byl proměřován proti Lithiové elektrodě (kovové lithium). Referenční elektroda byla připojena k pomocné elektrodě, přičemž obě byly tvořeny kovovým lithiem. Byly vytvořeny dvě aktivní hmoty $Li_{1,1}CoO_2$ různými procesy přípravy. První aktivní hmota byla vytvořena pomocí srážení a druhá aktivní hmota byla vytvořena klasicky (žiháním). Bylo proměřeno celkem osm vzorků hmot $Li_{1,1}CoO_2$ s různými poměry dopantů a elektrochemicky aktivního materiálu. Aktivní hmota $Li_{1,1}CoO_2$ obsahuje 10 % nadbytek lithia při přípravě, což má za následek lepší elektrické a elektrochemické vlastnosti materiálu (již dokázáno předchozími výzkumy). U prvních čtyř vzorků, které byly proměřeny, aktivní hmota byla vytvořena srážením. Následné čtyři byly vytvořeny metodou žiháním za sucha.

Cílem výše uvedených experimentů bylo primárně získání hodnot účinností připravených aktivních hmot, jejich impedančních charakteristik a zjištění, zda přípravný proces pomocí srážení zlepší homogenizaci aktivní hmoty, tudíž i její strukturu a interkalační možnosti příjmu lithných iontů (s tím související zvýšení účinnosti, kapacity a rychlosti nabíjení/vybíjení materiálu). Pro proměření kladné elektrody byly použity metody cyklická voltametrie a impedanční spektroskopie. Impedanční spektroskopie byla proměřována u každého vzorku při potenciálech 3 V, 3,6 V a 4,2 V. Metody u každého vzorku byly v pořadí impedanční spektroskopie při potenciálu 3 V, cyklická voltametrie, impedanční spektroskopie při potenciálu 3,6 V, cyklická voltametrie a impedanční spektroskopie při potenciálu 4,2 V.

Jak je možno vypořádat z předložených grafů u jednotlivých vzorků impedanční spektroskopie, u elektrod kde byla použita aktivní hmota $Li_{1,1}CoO_2$ získána žiháním, odpor elektrolytu a materiálu je při všech potenciálech téměř srovnatelný. Narozdíl od aktivní hmoty $Li_{1,1}CoO_2$ získanou žihacím procesem za sucha, se odpor elektrolytu nemění při všech měřených potenciálech, ale odpor materiálu se při zvyšujícím potenciálu zvyšuje. To je pravděpodobně dáno vytvořenou strukturou materiálu.

Cyklická voltametrie byla téměř pro každý vzorek dvakrát proměřena a uvedena do grafu. V programu GPES byly určeny z jednotlivých scanů hodnoty přijatého a odevzdaného náboje, který je materiál schopen uchovat a později vydat. Z těchto hodnot byly poté vypočteny příslušné hodnoty účinnosti pro jednotlivé scany. Jak je vidět z grafů, nejlepších hodnot dosahoval materiál při prvním a druhém scanu, protože při dalších proměřováních docházelo k výrazné degradaci materiálu (struktura). V tomto případě se lépe jevil materiál získaný žiháním, který byl schopen udržet hodnotu účinnosti déle stabilní na rozdíl od materiálu získaného srážením. Cyklická voltametrie byla proměřena vždy pro osm nabíjecích a vybíjecích scanů. V grafu cyklické voltametrie jsou uvedeny scany pouze 2 až 6, neboť při

prvním dochází ještě například k formování materiálu, využití již částečné náboje uchovávaného v aktivní hmotě apod., tudíž scan nenese úplně přesnou vypovídací hodnotu o charakteristice materiálu.

Jak již bylo uvedeno, druhou část zhodnocení výsledků tvoří záporná elektroda, jejíž grafy jsou uvedeny v příloze a byla proměřována jakožto „předpráce“ předkladaného projektu, tudíž slouží pouze pro porovnání. Záporná elektroda byla proměřena pomocí galvanostatické metody a vynesena do grafů v závislosti napětí na kapacitě. Dále byly u každého proměřeného vzorku vyneseny do grafů coulombická účinnost a reversibilní kapacita v závislosti na počtu cyklů. Měření uhlíkového materiálu spočívalo v proměření čtyř různých vzorků. Grafit CR12, expandovaný grafit 1, grafit TIMREX SFG 75 a nakonec expandovaný grafit 2. Tyto materiály byly změřeny stejně jako kladná elektroda v rukavicovém boxu programem GPES. Jako nejlepší z těchto vzorků vhodný pro zápornou elektrodu se ukázal expandovaný grafit, který má nejnižší ireversibilní kapacitu. Tato hodnota lze ještě snížit postupnou modifikací uvedeného grafitu.

Analýza aktivních hmot $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ (srážení, žíhání) pomocí elektronového snímkování vzorku (SEM) poukazuje na lepší vrstevnatou strukturu aktivní hmoty vytvořené žíháním za sucha. Z toho je patrné, že aktivní hmota $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ vytvořená žíháním za sucha je schopna lépe pojmout náboj do své vrstevnaté struktury. Z výsledků analýzy EDAX (prvková analýza) vyplývá, že v obou aktivních hmotách převládá kobalt, který je vázaný v sloučeninách. Velký poměr neaktivní složky (72%) plyne z analýzy XRD, což je poměrně velké zastoupení a v aktivních hmotách je málo aktivní složky.

7. Závěr

Předkládaná diplomová práce se zabývá aktivními hmotami pro lithno-iontové akumulátory na bázi kobaltitanu lithného, konkrétně $Li_{1.1}CoO_2$, srovnáním elektrochemických charakteristik aktivních materiálů $Li_{1.1}CoO_2$ připravených pomocí výrazně odlišných metod.

Prvním cíl této diplomové práce bylo prostudování literatury zabývající se použitím vrstevnatých materiálu v elektrodách lithno-iontových akumulátoru, což je podrobně popsáno v teoretické části. V práci jsou detailně charakterizovány lithno-iontové akumulátory (primární a sekundární), vrstevnaté materiály jak pro kladnou elektrodu tak pro zápornou, jejich různé modifikace pro zlepšení vlastností a interkalace.

Experimentálně novým krokem v problematice Li-ion bylo použití vodných roztoků pro přípravu aktivních hmot a tímto také snaha o zlepšení homogenizace výsledných materiálů. Dále byly takto „vysrážené“ elektrodové materiály srovnány se vzorky připravenými již odzkoušenou metodou žhání.

Posledním bodem tohoto projektu bylo provedení důkladných strukturních a prvkových analýz a snímkování povrchu experimentálních materiálů. V konečném shrnutí lze poukázat, že metodou srážení lze připravit elektrochemicky aktivní hmoty pro lithno-iontové akumulátory, avšak z pohledu vrstevnaté struktury, interkalačních procesů a elektrochemické kapacity se jeví elektrodové materiály připravené procesem žhání jako stále lepší volba.

V práci byly použity aktuální zdroje informací týkající se problematiky kladné elektrody vytvořené z vrstevnatých materiálů jako je $Li_{1.1}CoO_2$ a záporné elektrody tvořené především grafitovými materiály.

Závěrem lze říci, že vytyčené výsledky diplomové práce byly splněny a byly tedy získány potřebné elektrochemické, strukturní a prvkové charakteristiky zkoumaných materiálů.

8. Literatura

- [1] LINDEN, D. REDDY, B. T.: *Handbook of Batteries by David Linden and Thomas B. Reddy*, Third Edition, Mcgraw-Hill Publ.Comp, 2001, 1200 s. ISBN 0071359788
- [2] CENEK, M.: *Akumulátory od principu k praxi*. Praha, FCC PUBLIC 2003, 248s. ISBN 80-86534-03-0
- [3] MAREK, J.: *Hermetické akumulátory v praxi*. Praha, IN-EL 2004, 140s. ISBN 80-86230-34-1
- [4] JIRÁK, T.: *Diplomová práce, Nové elektrodové hmoty pro lithno – iontové akumulátory*. Brno, VUT 2006
- [5] KINOSHITA, K., ZAGHIB, K.: *Negative Electrodes for Li-Ion batteries* [online], University of California, [cit. 2008-10-26], dostupné na [www: repositories.cdlib.org/cgi/viewcontent.cgi?article=2687&context=lbln](http://www.repositories.cdlib.org/cgi/viewcontent.cgi?article=2687&context=lbln)
- [6] HAMMERBAUER, J.: *Lithiové články*, Západočeská universita v Plzni, 2002, [cit. 2008-10-20], dostupné z [www: http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/NSA/Texty/Akum_Li.pdf](http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/NSA/Texty/Akum_Li.pdf)
- [7] Makovička Jaromír.: *Záporná elektroda lithných sekundárních článků*, Pojednání o disertační práci, Brno, VUT 2007
- [8] NOVOTNÝ, V.: *Napájení elektronických zařízení*. Brno, VUT 2003, 140s. ISBN 80-214-2300-5
- [9] OHZUKUA, T., BRODD, J. R.: *An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries* [online], Journal of Power Sources 2007, [cit. 2008-11-28], dostupné z [www: http://www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [10] Ying Bai, Yanfeng Yin, Na Liua, Bingkun Guoa, Hongjun Shi, Jianyong Liu, Zhaoxiang Wang, Liquan Chena.: *New concept of surface modification to LiCoO₂* [online], Journal of Power Sources 2007, [cit. 2008-12-02], dostupné z [www: http://www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [11] Yan-Bing He, Zhi-Yuan Tang, Quan-Sheng Song, Hui Xie, Qiang Xu, Yuan-Gang Liu, Guo-Wei Ling.: *The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO₂ cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres* [online], Thermochemica Acta 2008, [cit. 2008-12-02], dostupné z [www: http://www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

- [12] Bin Lin, Zhaoyin Wen, Jinduo Han, Xiangwei Wu.: *Electrochemical properties of carbon-coated $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries* [online], Solid State Ionics 2008, [cit. 2008-12-05], dostupné z [www](http://www.sciencedirect.com): <http://www.sciencedirect.com>
- [13] BOUWMAN, P.J.: *Intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO_2 films*, Doktorská teze, University Twente, 2002
- [14] FEL Plzeň.: *Akumulátory Li-ion a jejich nabíjení* [online], Plzeň, 2004, [cit. 2008-11-10], dostupné na [www](http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/enz/Texty_folie/Texty/Akum_Li_ion.pdf): http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/enz/Texty_folie/Texty/Akum_Li_ion.pdf
- [15] Wikipedia.: *Carbon nanotube* [online], 2006, [cit. 2008-04-28], dostupné na [www](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube): http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube
- [16] MUAT, T.: *Nanotube struktura* [online], [cit. 2008-04-28], dostupné na [www](http://phycomp.technion.ac.il/~talimu/nanotube_structure.html): http://phycomp.technion.ac.il/~talimu/nanotube_structure.html
- [17] Immunologie et Chimie Thérapeutique.: *Nanotubes de carbone fonctionnalisés comme vecteurs thérapeutiques* [online], 2007, [cit. 2008-03-13], dostupné na [www](http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/vectorisation/nanotubes.shtml): <http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/vectorisation/nanotubes.shtml>
- [18] Wikibooks.: *Battery Power/Lithium Ion Batteries* [online], 2006, [cit. 2008-02-06], dostupné na [www](http://en.wikibooks.org/wiki/Battery_Power/Lithium_Ion_Batteries): http://en.wikibooks.org/wiki/Battery_Power/Lithium_Ion_Batteries
- [19] VANĚK, J.: *Alternativní zdroje energie*. Brno, VUT 2006, 158s.
- [20] ECO CHEMIE BV: *ELECTROCHEMICAL INSTRUMENTS* [online], [cit. 2009-04-06], dostupné na [www](http://www.aba-brno.cz/aba2000/sponz/autolab.pdf): <http://www.aba-brno.cz/aba2000/sponz/autolab.pdf>
- [21] VOJTĚCH, A.: *Využití peptid-kov a protein-kov interakcí pro navržení biosenzoru těžkých kovů*, Brno, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, 2007
- [22] M. Braun Inertgas-Systeme, *LAB sp / dp WORKSTATION* [online], [cit. 2008-02-06], dostupné na [www](http://www.glove-box.org/pdf/mb-labmaster%20sp-dp_v2.0.pdf): http://www.glove-box.org/pdf/mb-labmaster%20sp-dp_v2.0.pdf
- [23] Univerzita Palackého v Olomouci.: *Cyklická voltametrie* [online], Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, [cit. 2008-03-15], dostupné z [www](http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf): http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [24] JANDERKA, P.: *Cyklická volumetrie* [online], ústav chemie, [cit. 2008-03-21], dostupné z [www](http://cheminfo.chemi.muni.cz/ktfch/janderka/Pomucky/Cyklicka%20voltametrie.pdf): <http://cheminfo.chemi.muni.cz/ktfch/janderka/Pomucky/Cyklicka%20voltametrie.pdf>

- [25] Univerzita Karlova v Praze.: *Konduktometrie a dielektrimetrie* [online], Přírodovědecká fakulta, [cit. 2008-03-26], dostupné na [www](http://www.natur.cuni.cz/~opekar/elchem/kondukt06_www.DOC): http://www.natur.cuni.cz/~opekar/elchem/kondukt06_www.DOC
- [26] VŠCHT - Fakulta chemické technologie.: *Elektrická dvojvrstva* [online], [cit. 2009-03-30], dostupné na [www](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/elektricka_dvojvrstva.html): http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/elektricka_dvojvrstva.html
- [27] Šíma, J.: *Úvod do analytické chemie a kvalitativní analýza* [online] 2005, [cit. 2009-03-30], dostupné na [www](http://tomcat.prf.jcu.cz/home/sima/analyticka_chemie/uvod.htm): http://tomcat.prf.jcu.cz/home/sima/analyticka_chemie/uvod.htm
- [28] KOVAČIČ, V. MILITKÝ, J. RUBNEROVÁ, J.: *Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky* [online] 1997, [cit. 2009-05-20], dostupné na [www](http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem): <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>

9. Přílohy

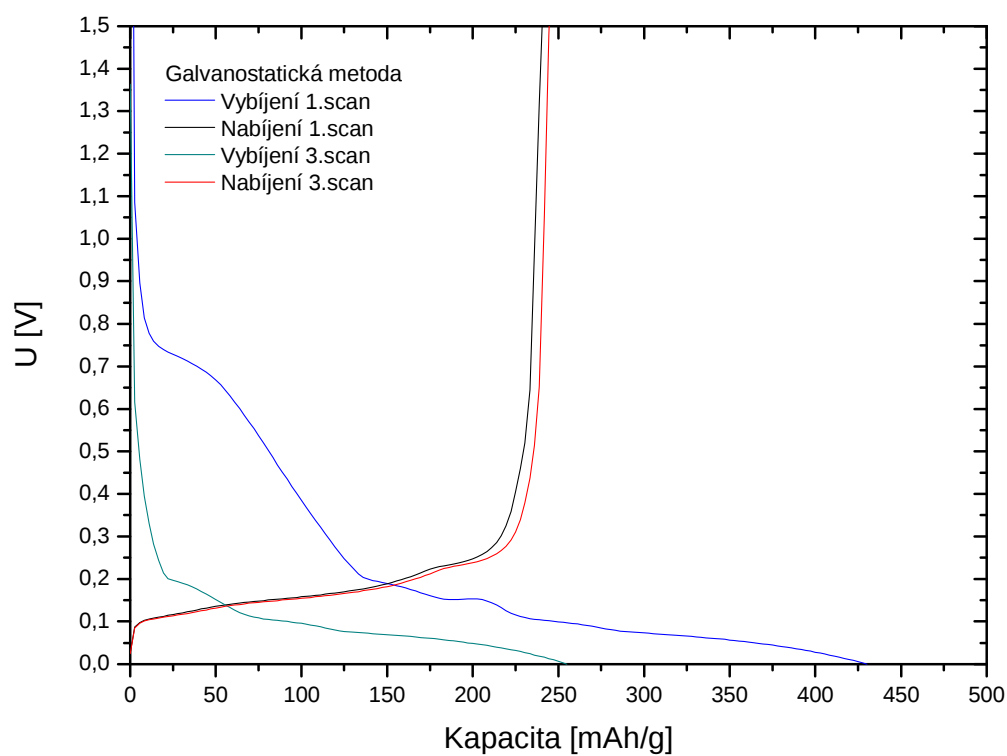
Příloha 1: Grafit CR 12 – Galvanostatické nabíjení a vybíjení, Revezibilní kapacita, Coulombická účinnost

Příloha 2: Expandovaný grafit 1 – Galvanostatické nabíjení a vybíjení, Revezibilní kapacita, Coulombická účinnost

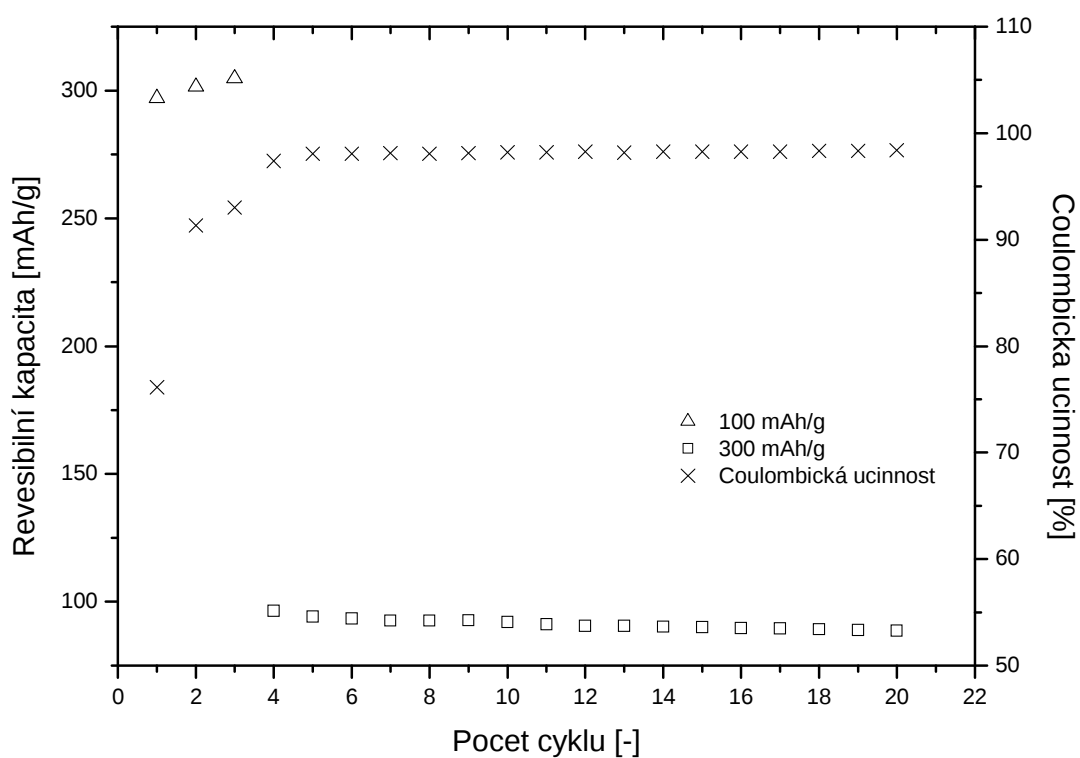
Příloha 3: Grafit TIMREX SFG 75 – Galvanostatické nabíjení a vybíjení

Příloha 4: Expandovaný grafit 2 – Galvanostatické nabíjení a vybíjení, Revezibilní kapacita, Coulombická účinnost

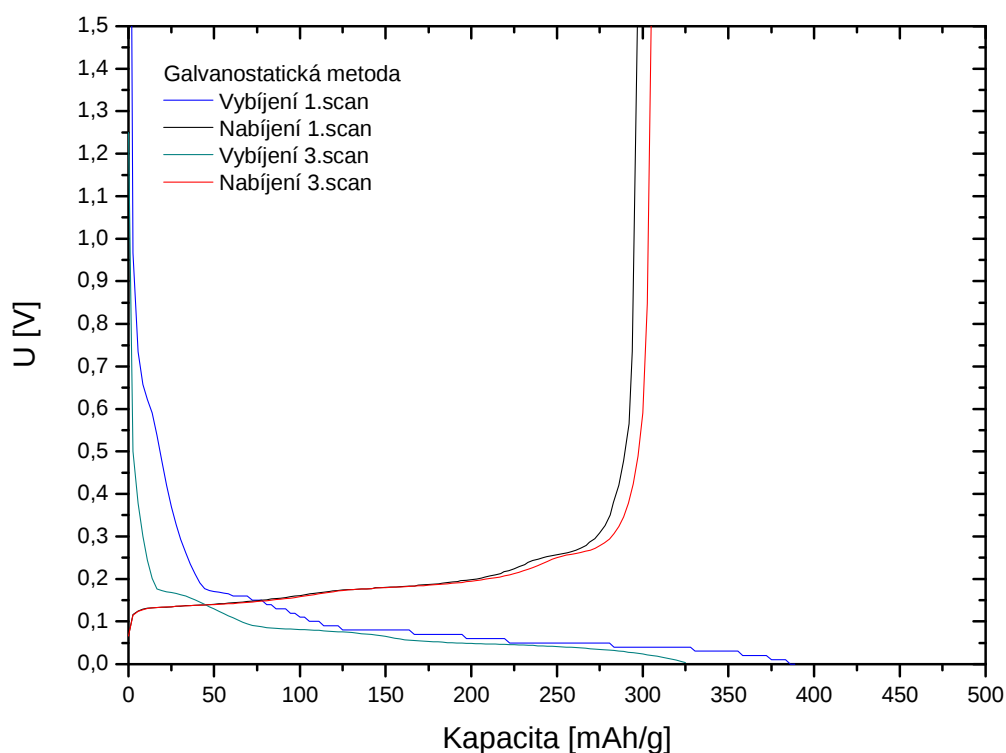
Příloha 1



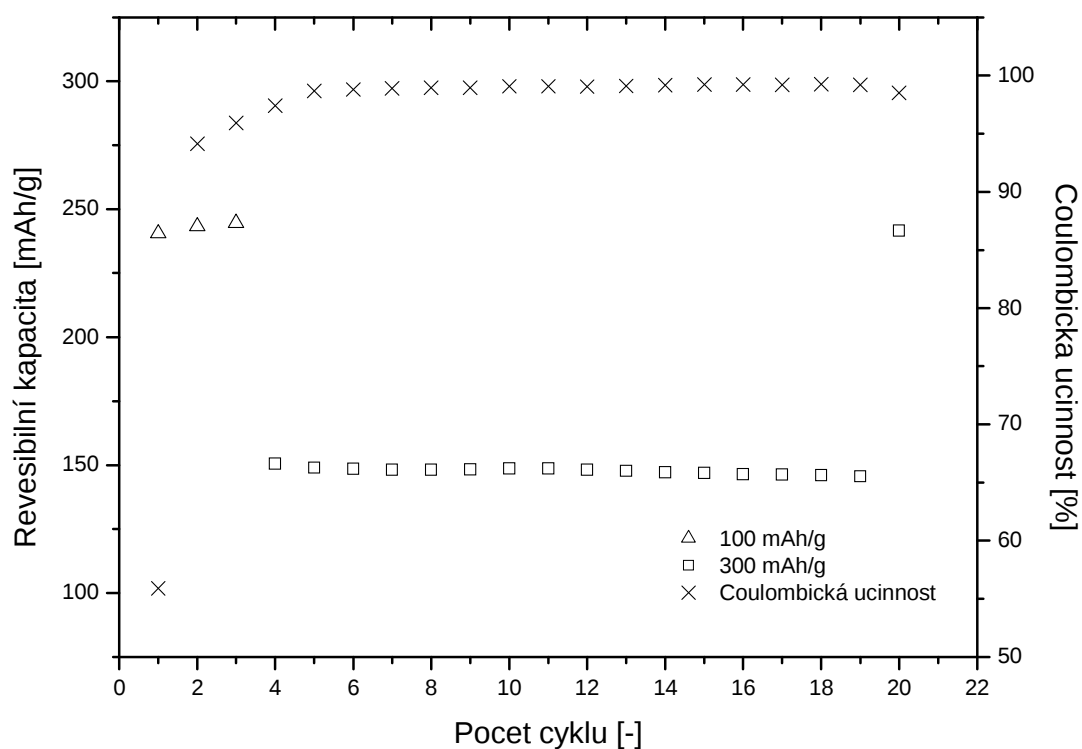
Obr. 48: Galvanostatické vybíjení a nabíjení grafitu CR 12 při konstantním proudu 100mA/g



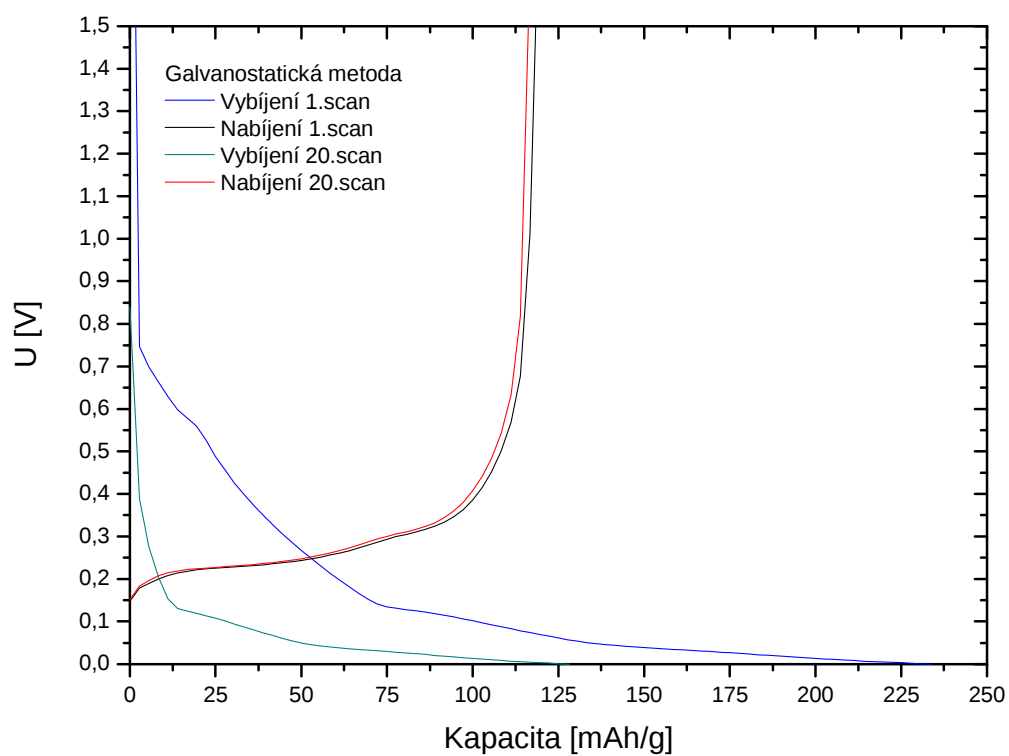
Obr. 49: Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost grafitu CR 12 v závislosti na počtu cyklů



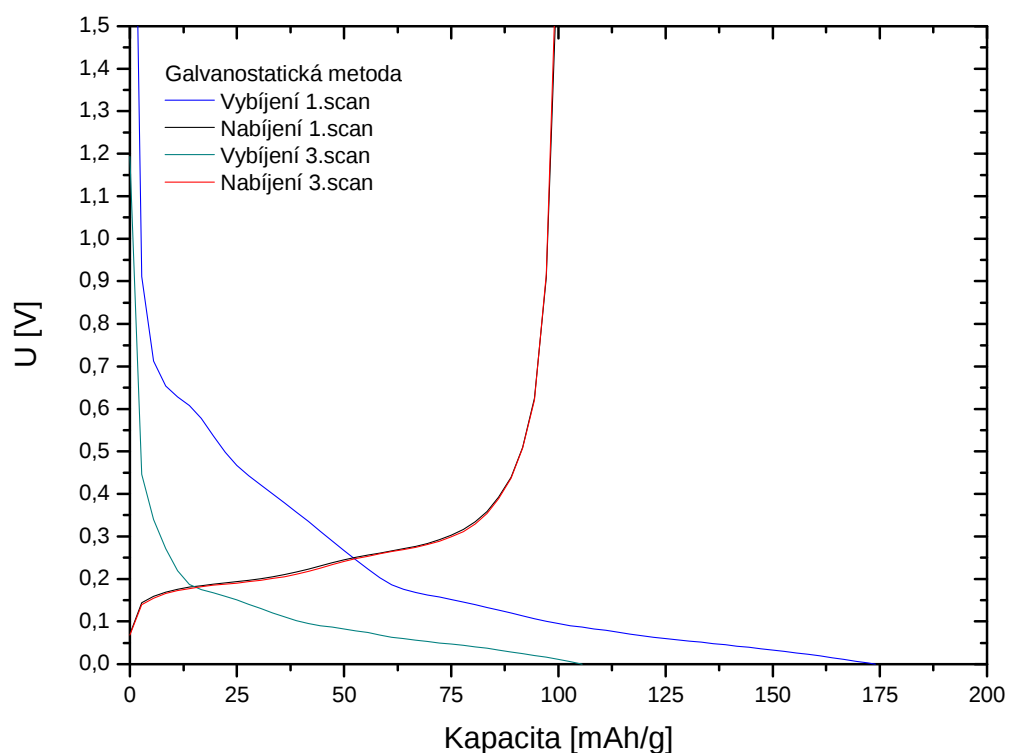
Obr. 50: Galvanostatické vybíjení a nabíjení expandovaného grafitu 1 při konstantním proudu 100mA/g



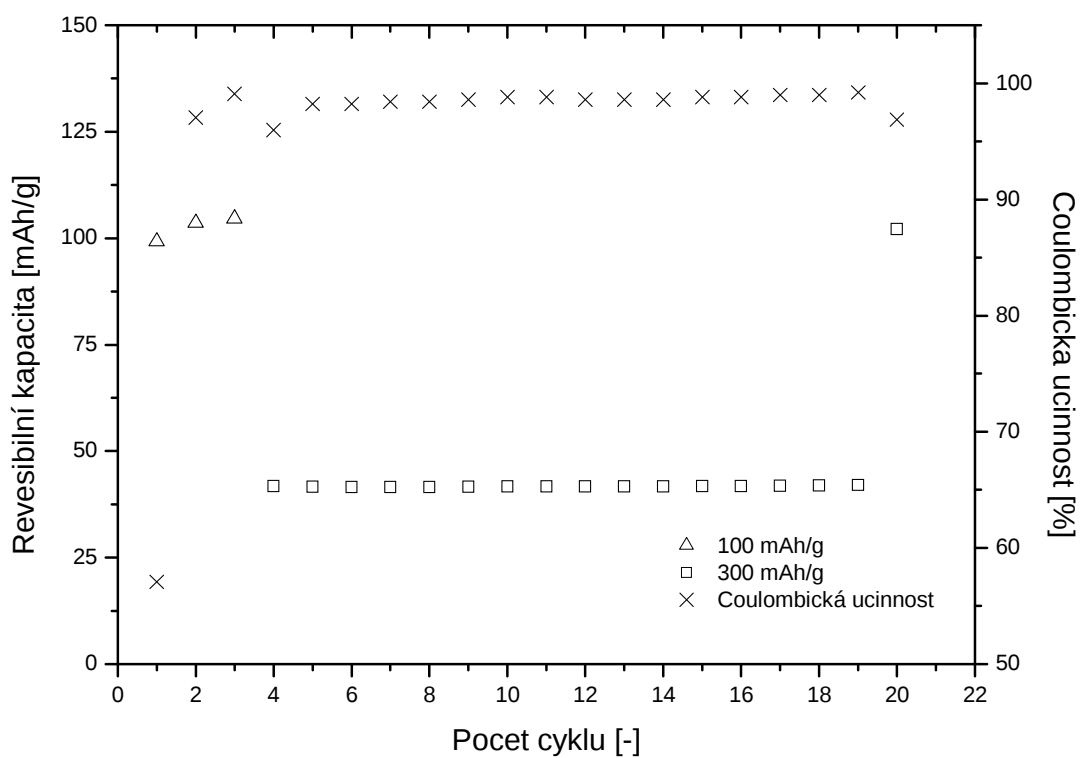
Obr. 51: Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost expandovaného grafitu 1 v závislosti na počtu cyklů



Obr. 52: Galvanostatické vybíjení a nabíjení Grafit TIMREX SFG 75 při konstantním proudu 100mA/g



Obr. 53: Galvanostatické vybíjení a nabíjení expandovaného grafitu 2 při konstantním proudu 100mA/g



Obr. 54: Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost expandovaného grafitu 2 v závislosti na počtu cyklů