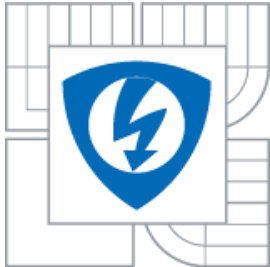




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

ZÁPORNÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY V LÍTIUM- IONTOVÉM AKUMULÁTORU

COMPATIBILITY OF NEGATIVE ELECTRODE MATERIALS AT SYSTEM OF LITHIUM-ION
BATTERY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

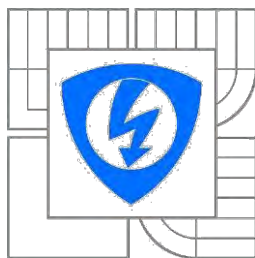
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. MILAN ŠIKUDA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. JIŘÍ LIBICH

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor

Mikroelektronika

Student: Bc. Milan Šikuda

ID: 133142

Ročník: 2

Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

Záporné elektrodové materiály v lithium-iontovém akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývající se zápornými elektrodovými hmotami pro lithium-iontové akumulátory spolu se základními druhy aprotických elektrolytů užívaných v těchto systémech. Seznamte se základními parametry a metodami charakterizace elektrodových hmot. Připravte záporné elektrody spolu s aprotickými elektrolyty. Proveďte galvano/potenciostatické analýzy těchto systémů, vyhodnotě chování systémů při zvýšené okolní teplotě. Naměřené výsledky graficky zpracujte a vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

Termín zadání: 10.2.2015

Termín odevzdání: 28.5.2015

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá štúdiom lítium-iónových akumulátorov. Zameriava sa na záporné elektródové hmoty a elektrolyty. V práci sa podrobne rozoberá výroba, elektrochemické vlastnosti, možnosti zlepšenia parametrov záporných elektródových materiálov LTO (Lithium Titanate Oxid) a grafitu. Vyšetrovala sa kompatibilita elektrolytov s rozpúšťadlami karbonátov, Sulfolanu a DMF (DiMethylFormamide) s danými elektródovými materiálmi. Hlavným cieľom tejto práce je charakterizácia vlastností elektródových hmôt a elektrolytov v závislosti na širokom rozmedzí teplôt a ich porovnanie za účelom dosiahnutia optimálneho riešenia. Práca je rozdelená na dve hlavné časti. Teoretická časť rozoberá zloženie, postup syntézy a analýzu lítium-iónového článku. Praktická časť sa venuje meraniu a vyhodnocovaním nabíjajúcich-vybíjajúcich charakteristík a nevratnej kapacity akumulátoru pri rôznych teplotách.

Abstract

This thesis deals with a study of lithium-ion batteries. It is focused into negative electrode materials and electrolytes. In this thesis is presented synthesis, electrochemical properties, possibilities to improving negative electrode materials as LTO (Lithium Titanate Oxid) and graphite. These electrode materials were investigated with respect to their compatibility at electrolytes with carbonate solvents, Sulfolane and DMF (DiMethylFormamide) in detail. The main aim of this thesis is to characterize electrode materials and electrolyte properties depending on wide range of temperatures and their comparison for the purpose of achievement of the best solution. The thesis is divided into two main parts. The theoretical part of thesis describes composition, process of synthesis and analysis of lithium-ion cell. Practical part contains measuring and evaluating of charge-discharge and irreversible capacity characteristics related to variety of environmental temperatures.

Kľúčové slová

Grafit, LTO, Záporná elektróda, Li-ion akumulátor, Aprotické elektrolyty, Uhlík, Sulfolan, DimethylFormamide

Keywords

Graphite, LTO, Negative electrode, Li-ion battery, Aprotic electrolytes. Carbon, Sulfolane, DimethylFormamide

Bibliografická citácia

ŠIKUDA, M. *Záporné elektrodové materiály v lithium-iontovém akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich

Prehlásenie

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu na tému „**Záporné elektrodové materiály v lithium-iontovém akumulátoru**“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto práce som neporušil autorská práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobných a som si plne vedomí následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 28. mája 2015

.....
podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu semestrálneho projektu Ing. Jiřímu Libichovi, za účinnou metodickú, pedagogickú a odbornou pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovávaní projektu. Ďalej by som chcel poďakovať Ing. Tomášovi Kazdovi a Ing. Jozefovi Mácovi za množstvo času, ktoré mi venovali pri zodpovedaní odborných i praktických otázok.

V Brne dňa 28. mája 2015

.....
podpis autora

Obsah

Úvod	6
1. Zloženie akumulátoru	7
2. Elektrochemické deje prebiehajúce v článku	10
3. Tvorba SEI vrstvy na rozhraní záporná elektróda-elektrolyt	12
3.1. Princíp formovania SEI	12
3.2. Prísady redukčného typu na zlepšenie vlastností vrstvy SEI.....	13
3.3. Reakčný typ prísad na zlepšenie vlastností SEI	14
4. Materiály pre zápornú elektródu	15
4.1. Základy o LTO (Lithium Titanate Oxid).....	17
4.1.1. Metódy výroby LTO.....	17
4.1.2. Vlastnosti LTO	18
4.1.3. Možnosti zlepšenia vlastností LTO zápornej elektródy.....	20
4.2. Grafit.....	23
4.2.1. Prírodný grafit.....	24
4.2.2. Syntetický grafit.....	25
4.2.3. Porovnanie jednotlivých typov grafitu.....	28
4.3. Čierne uhlie (Super P/Super P Li)	30
5. Tekuté elektrolyty využívané v lítium-iónovom akumulátore	31
5.1. Správanie sa elektrolytov v rôznych teplotných rozsahoch.....	31
5.2. Vodivé soli pre elektrolyty	33
5.3. Rozpúšťadlo sulfolan pre vodivé soli	34
6. Vlastné meranie	35
6.1. Používané materiály a prístroje pre merania	35
6.1.1. Základné materiály pre zápornú elektródu	35
6.1.2. Spojivo.....	35
6.1.3. Rozpúšťadlo pre spojivo	35
6.1.4. Používané elektrolyty	36
6.1.5. Príprava elektrolytu so Sulfolanom	36
6.1.5. Prístroj VMP-300.....	36
6.2. Postup práce.....	37
6.3. Výsledky meraní.....	37
6.3.1. Meranie Super P a C65	37
6.3.2. Merania s prírodným grafitom.....	41
6.3.3. Merania s LTO.....	52
6.3.4. Vybrané záverečné porovnávaná	71
7. Záver.....	75
8. Bibliografia.....	77

Úvod

V 16. storočí bolo Dr. Williamom Gilbertom prvý krát použité slovo elektrina. Alessandro Volta dokázal, že ak medzi dva rôzne kovy vojde vlhkosť, vzniká elektrina. Volta po prvý krát zostrojil batériu z tenkých plátok striebra a medi usporiadaných striedavo na kopu, oddelenými kúskami papiera namočeného v roztoku soli. Táto batéria avšak vydržala len veľmi krátko, pretože vplyvom hmotnosti kovových plátov sa vytlačil roztok soli s papierom a batéria prestala fungovať. V roku 1859 francúzsky fyzik Gaston Planté vynášiel prvý olovený akumulátor, ktorý je používaný dodnes. Prototyp najpoužívanejších lítium-ión akumulátorov súčasnosti bol vyrobený až v roku 1985 v Japonsku.

Súčasný Li-ión akumulátor sa používa v každom prenosovom zariadení. Postupne tento typ akumulátoru začína nahradzovať aj olovené akumulátory v automobiloch. Príkladom je automobilka Ford, ktorá začala s vývojom duálnych akumulátorov. Duálny akumulátor sa skladá z oloveného akumulátoru doplneného o Li-ión akumulátor. Najväčšie výhody spočívajú v znížení hmotnosti automobilu, zabezpečení lepšej práce motora a znížení spotreby.

Výroba a predaj elektromobilov po celom svete rapídne stúpa. Štúdiá odhadujú, že po svete chodí už viac ako 400 tisíc elektromobilov, pričom najviac ich je v USA, nasleduje Japonsko a Čína. V Čínskych mestách je dôsledkom veľkej priemyselnej výroby a obrovského množstva automobilov veľmi znečistené ovzdušie. Tento problém by sa okrem zavedenia prísnejších kritérií na fabriky dal vyriešiť aj znížením počtu automobilov na pevné palivo a ich náhrada za elektromobily. Vozidlo na pevné palivo vyprodukuje na jeden kilometer jazdy v priemere asi 200 gramov oxidu uhličitého. Keď zahrnieme produkciu oxidu uhličitého spojenou s výrobou elektriny tak sa dostaneme na číslo asi 50 gramov oxidu uhličitého na kilometer, čo je o 75 % menej ako v prípade vozidla jazdiaceho na pevné palivo.

Mnohé diskusie o elektromobiloch smerovali k ich bezpečnosti. Budú aspoň také bezpečné ako konvenčné automobily? Počas činnosti akumulátoru dochádza k jeho zahrievaniu na vysokú teplotu. Otázne zostáva ako sa tohto tepla zbaviť čo najrýchlejšie, aby nedochádzalo k prehriatiu. Pokiaľ by sa nahromadilo príliš veľké teplo, mohlo by to spôsobiť zničenie akumulátoru, požiar alebo dokonca aj výbuch.

Priemerný notebook pri bežnom používaní vydrží pracovať asi 3 hodiny bez napájania. Najrozšírenejší elektromobil Nissan Leaf dokáže na jedno nabitie prejsť 175 km. Najpoužívanejší typ akumulátoru už nedokáže poskytnúť dostatočnú energiu pre súčasné stále stúpajúce nároky. Moja práca je zameraná na záporné elektródové materiály, tvorené grafitom alebo novým perspektívnym materiálom LTO (Lithium Titanate Oxid) a elektrolyty s rozpúšťadlami karbonátov, Sulfolanu a DMF (DiMethylFormamide). Súčasná zariadenia sú mnoho krát vystavované zvýšeným pracovným teplotám. Pri týchto hrá veľkú úlohu pri bezpečnosti a aj výkone akumulátoru elektrolyt. V tejto práci sa stretne s meraniami pri zvýšených teplotách až do 80 °C. Kombináciou rôznych záporných elektródových materiálov a elektrolytov bude snaha dosiahnuť optimálne riešenia pre praktické využitie.

1. Zloženie akumulátoru

Puzdro najjednoduchšej elektrochemickej cely pozostáva z katódy a anóde spojenými elektrolytom. Tento elektrolyt vedie ióny, avšak je súčasne izolant pre elektróny. Elektródy – anóda a katóda sú z pevného materiálu. Elektrolyt môže byť tekutý, gélový alebo pevný. Akumulátore obsahujúce gélové alebo pevné elektrolyty nepotrebujú pre správne pre správne fungovanie separátor na oddelenie anódy a katódy. Pre energeticky nenáročné aplikácie sa jedna cela reprezentuje akumulátor. V prípade aplikácii, kde je potreba veľkú kapacitu a veľký výkon sa jednotlivé cely skladajú do modulov a moduly sú následne balené do jedného puzdra. [1]

Anóda je nalisovaná na medený kolektor. Najjednoduchšia anóda sa skladá so záporných elektródových hmôt ako sú napríklad grafit alebo LTO (Lithium Titanate oxide) spájaných spojivom. Ako ďalšie zložky sa môžu pridať rôzne prísady na zlepšenie celkových vlastností akumulátoru. Záporné elektródové hmoty budú bližšie popísané neskôr.

Katóda spojená s hliníkovým kolektorom sa prevažne skladá z oxidu kovu ako sú napríklad materiály LiCoO_2 , LiMn_2O_2 a oxidov vanádia. Najpoužívanejšie katody obsahujú materiály kobalt, nikel a mangán. Kobalt a nikel vykazujú vysokú stabilitu a vysoký napäťový rozsah, avšak veľkou nevýhodou je toxicita. Mangán je lacnejšia možnosť s excelentnou prúdovou zaťažiteľnosťou, nevýhoda je malá cyklovateľnosť. Oxidy vanádia majú vysokú kapacitu. Počas interkalácie a deinterkalácie lítia, tieto materiály inklinuje ku zmenám štruktúry na amorfnú, čím výrazne stráca kapacitu cyklovaním.

Akumulátory potrebujú obsahovať elektrolyt, ktorý nemení svoje vlastnosti vo veľkom teplotnom a napäťovom rozsahu. Tekuté elektrolyty sú prevažne organického pôvodu (LiPF_6 , LiBC_4O_8). Iónovo vodivé polyméry sa skladajú z kompozitných materiálov obsahujúcich keramické nanočastice, čo vedie k vysokej vodivosti a teplotnej odolnosti. Pevné elektrolyty sú zložené z vodivých kryštálov a keramického skla. Tieto materiály vykazujú nízku výkonnosť pri nízkych teplotách. Cena oproti tekutými a polymérnymi je vysoká. [1]

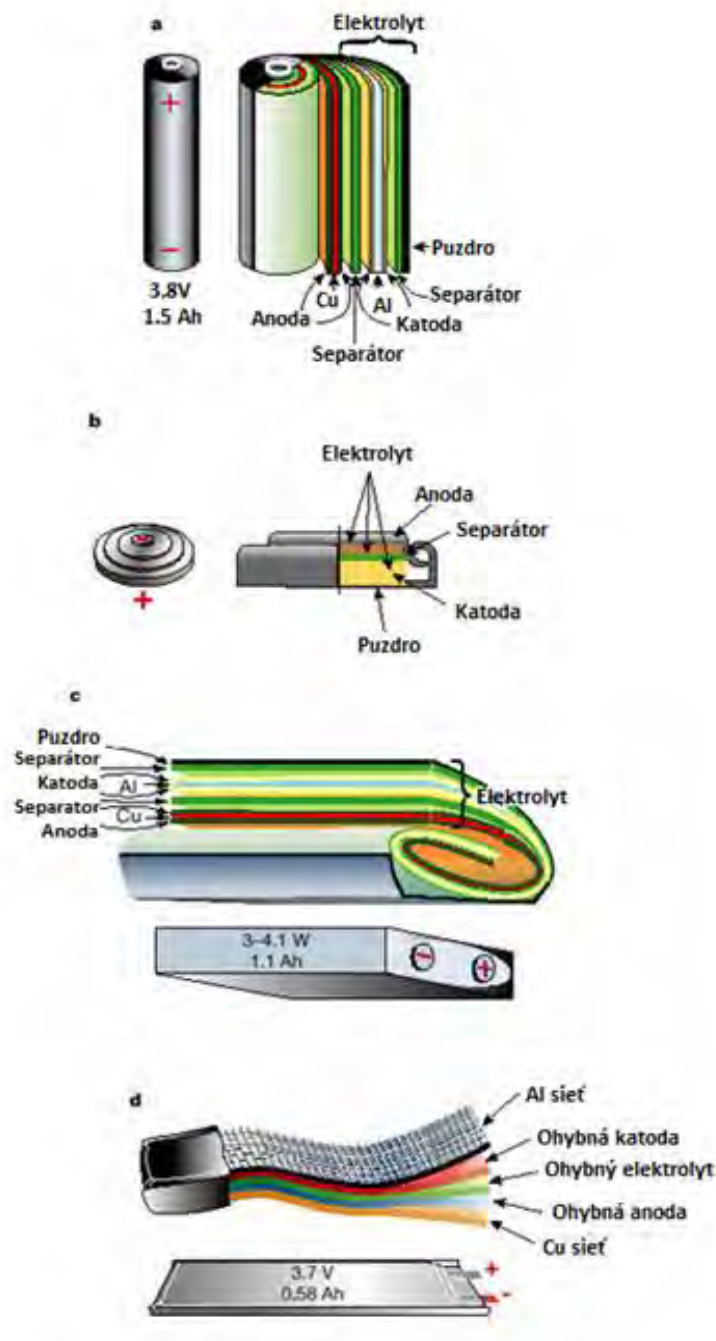
Separátor je súčasťou každého akumulátoru obsahujúceho tekutý elektrolyt. Vkladá sa medzi kladnú a zápornú elektródu z dôvodu zamedzeniu fyzickému kontaktu medzi elektródami, pričom dovoľuje voľnému prechodu iónov. Podľa štruktúry a zloženia membrány sa rozdeľujú do troch skupín:

- Mikroporézne polymérne membrány
- Netkané textilné membrány
- Neorganické kompozitné membrány

Separátor nie je súčasťou žiadnych chemických dejov prebiehajúcich v li-ion akumulátore, avšak jeho vlastnosti a štruktúra vplyvajú na energetickú hustotu, cyklovateľnosť a bezpečnosť článku. Základné požiadavky pre použitie v li-ion akumulátore:

- Chemická stabilita – chemická stabilita s elektrolytmi a elektródovými materiálmi hlavne počas nabíjania a vybíjania, pričom nemôže dochádzať k strate mechanických vlastností separátoru
- Hrúbka – so znižujúcou sa hrúbkou zvyšujeme energetickú hustotu avšak to má za následok menšiu bezpečnosť a mechanické vlastnosti separátoru.
- Pórovitosť – vhodná pórovitosť je dôležitá z pohľadu iónovej vodivosti medzi elektródami

- Rozmer póru – veľkosť póru musí byť menšia ako rozmer častice elektródy
- Permeabilita – separátor by nemal limitovať elektrické vlastnosti akumulátoru
- Mechanické vlastnosti – separátory musia byť dostatočne pevné najmä v pevnosti v ťahu, aby vydržali napätia pri montáži akumulátoru
- Zmäčavosť – separátor musí byť ľahko zmočiteľný
- Rozmerová stabilita – udržanie stáleho rozmeru v širokom teplotnom rozsahu
- Cena – prihliadnuc na súčasné ceny materiálov v li-ion akumulátore by sa cena separátoru mala pohybovať okolo 20 % celkovej ceny [2]



Obrázok 1: Zloženie rôznych typov akumulátorov [3]

Na obrázku 1 sú zobrazené rôzne typy používaných akumulátorov. Obr. 1 a) zobrazuje valcový typ, jeden z najrozšírenejších puzdier pre akumulátory aj primárne články.

Výhoda spočíva v ľahkej výrobe a dobre mechanickej stabilite. Článok dokáže ustávať vnútorný tlak bez deformácie. Používa sa v rôznych typoch zariadení od bežných elektronických zariadení až po medicínske zariadenia. Obr. 1 b) znázorňuje tlačidlový článok. Sú veľmi lacné na výrobu. Nevýhodou je dlhá nabíjateľnosť, preto sa využívajú prevažne v primárnych článkoch napríklad do hodínok. Na obr. 1 c) je hranolový typ článku. Tento typ prináša tenké rozmery, menšie výrobné náklady a vyššiu kapacitu ako valcový typ, avšak potrebuje omnoho hrubšie steny na zaistenie mechanickej stability. Využívajú sa prevažne v mobilných zariadeniach a elektromobiloch. Posledný typ je špeciálny druh ohybného článku. Tento typ akumulátoru používa vo väčšine prípadov gélové elektrolyty z dôvodu bezpečnosti voči požiaru. Uplatnenie ohybných typov akumulátorov by bol v mnohých zariadeniach ako sú napríklad mobilné telefóny, tablety, ale aj hodiny na ruku. Nevýhodou zostáva vysoká cena. [4]

2. Elektrochemické deje prebiehajúce v článku

Kladná a záporná elektróda li-ion akumulátoru je tvorená interkalačnými zlúčeninami. Počas nabíjania a vybíjania dochádza k chemickým zmenám na kladnej i na zápornej elektróde. Tieto deje sa riadia Faradayovými zákonmi. Prvý Faradayov zákon určuje hmotnosť látky vylúčenej na elektróde alebo v roztoku:

Hmotnosť m vylúčenej látky je priamo úmerná náboju Q , ktorý prešiel elektrolytom:

$$m = A * Q = A * I * t \text{ [kg]} \quad (1)$$

kde A [kg.C⁻¹] je konštanta úmernosti nazývaná elektrochemický ekvivalent látky

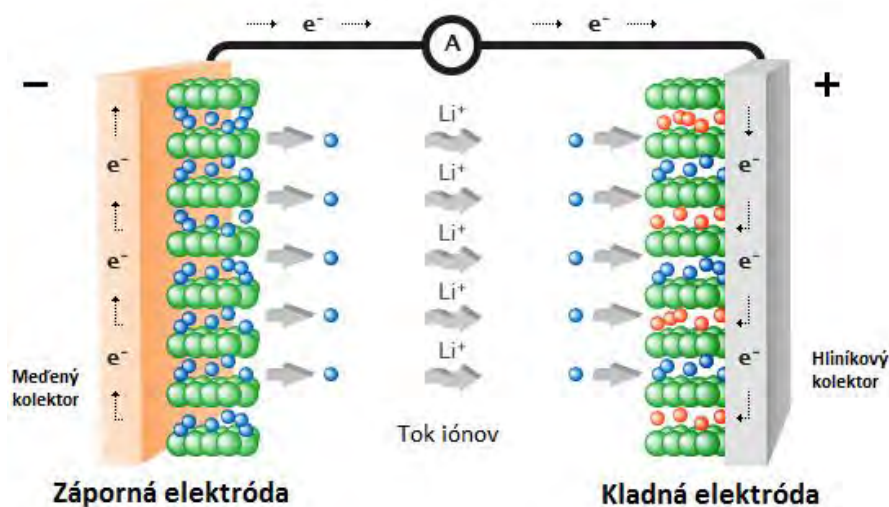
Druhý Faradayov zákon spresňuje výpočet konštanty A , ktorá vystupuje v prvom zákone:

Elektrochemický ekvivalent látky A vypočítame, ak jej molárnu hmotnosť M delíme Faradayovov konštantov F a počtom elektrónov z nutných k vylúčeniu jednej molekuly:

$$A = \frac{M}{F * z} \text{ [kg.C}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

Látkové množstvá rôznych látok vylúčených pri elektrolýze rovnakým nábojom sú chemicky ekvivalentné. [5]

Počas nabíjania dochádza k interkalácii iónov lítia do štruktúry zápornej elektródy a zároveň dochádza k deinterkalácii iónov z kladnej elektródy. Pri procese vybíjania je tento proces opačný, takže kladná elektróda prijíma ióny lítia, pričom na zápornej dochádza k ich odovzdávaniu. Na tieto reakcie sa nazývajú oxidačno-redukčné reakcie. V tejto práci je praktická časť zameraná na dva druhy materiálov tvorených záporne elektródy (grafit a LTO), oxidačno-redukčné reakcie budú popísané pre oba tieto druhy.



Obrázok 2: Tok iónov počas vybíjania (proces nabíjania je opačný) [6]

Chemická reakcia prebiehajúca v článku tvoreného zápornou elektródou z grafitu:



Reakcie pri vybijaní:

Na kladnej elektróde prebieha redukčná reakcia:

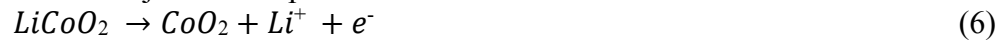


Na zápornej elektróde prebieha oxidačná reakcia:



Reakcia pri nabíjaní:

Na kladnej elektróde prebieha oxidačná reakcia:



Na zápornej elektróde prebieha redukčná reakcia:



Chemické reakcia prebiehajúca v článku tvoreného zápornou elektródou z LTO. Oxidačno-redukčné deje sú identické na kladnej elektróde ako v prípade zápornej elektródy tvorenej grafitom.

Reakcie pri vybijaní:

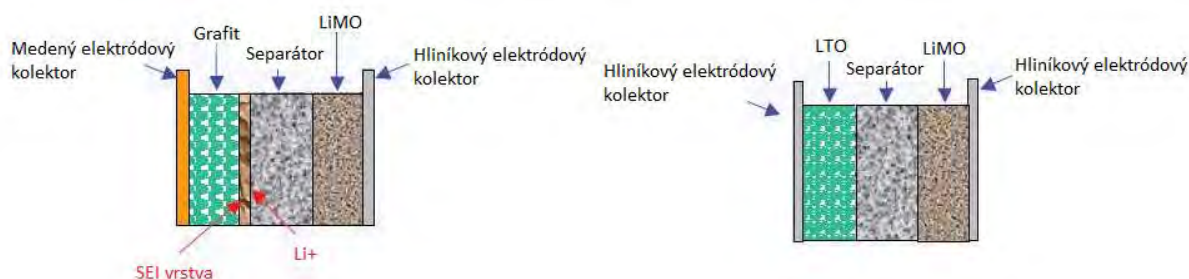


Reakcia pri nabíjaní:



3. Tvorba SEI vrstvy na rozhraní záporná elektróda-elektrolyt

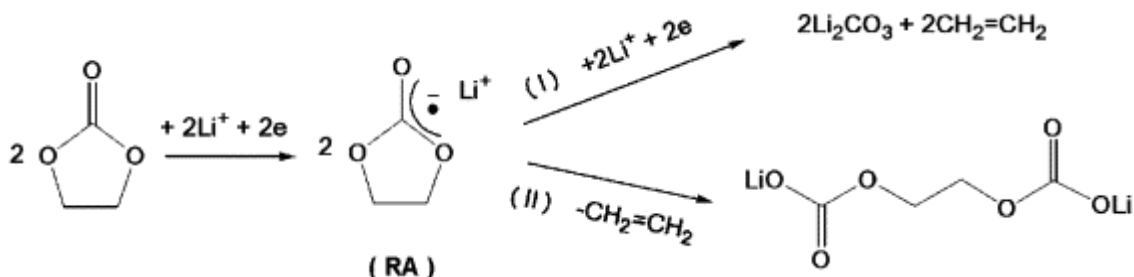
SEI (Solid electrolyte interphase) je iónovo vodivá, elektrónovo nevodivá polymerná vrstva. Elektrolyt silno reaguje s uhlíkovou anódou v čase prvého formovania, pričom sa vytvára tenká vrstva nazývaná SEI. Na vytvorenie sa spotrebuje približne 15 až 45 % z celkovej kapacity akumulátora. Medzi hlavné vlastnosti tejto vrstvy je udržiavanie stability, redukcia výkyvov pri nabíjaní alebo kolísaní teploty. Taktiež vplýva na celkovú životnosť akumulátora. Hrúbka vrstvy sa mení zvyšuje časom, čo prispieva k zníženiu kapacity. [7] Pri materiáloch ktoré majú nabíjací/vybíjací potenciál vs. Lítium vyšší, tvorba SEI vrstvy je oveľa menšia, pri materiály LTO (nabíjací/vybíjací potenciál má 1,55 vs. Li/Li⁺) sa netvorí SEI vrstva, respektíve je jej hrúbka veľmi malá.



Obrázok 3: Porovnanie SEI vrstvy u grafitu (vľavo) a u LTO (vpravo)

3.1. Princíp formovania SEI

Pomocou spektroskopických techník sa podarilo identifikovať hlavné komponenty SEI. Jedná sa o rozkladné produkty elektrolytických rozpúšťadiel a solí. Tieto produkty zahŕňajú Li₂CO₃, lítium alkyl karbonát, lítium alkyoxid a iné soľné skupiny ako LiF. Na základe zloženia vrstvy boli zistené dva mechanizmy podieľajúce sa na vzniku SEI pri elektrolytoch s karbónovými rozpúšťadlami. Príklad vzniku SEI vrstvy je zobrazený na obrázku 4. Ako rozpúšťadlo je použitý etyl karbonát(EC).



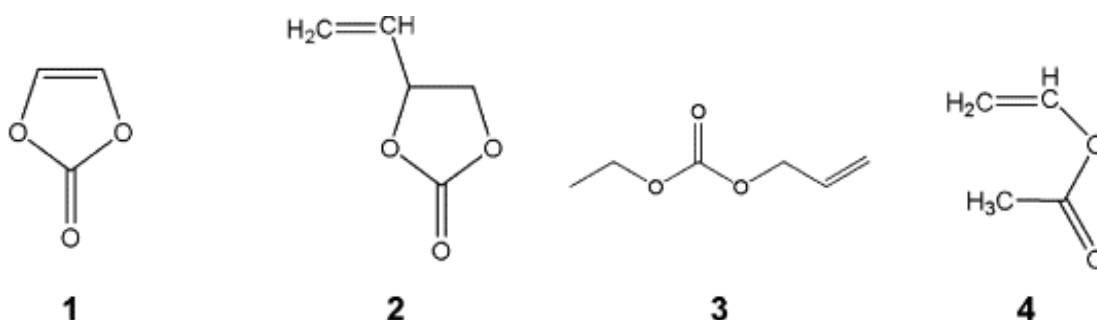
Obrázok 4: Vznik SEI vrstvy pri EC rozpúšťadle

Skratka RA(Radical anion) znamená radikálny anión, čiže reaktívna forma zlúčeniny. Obe reakcie zobrazené na obrázku sú prítomné pri tvorbe SEI vrstvy. Keď mechanizmus (I) prevláda, rozklad zlúčeniny generuje viac plynných produktov, výsledná vrstva sa skladá z Li_2CO_3 . Táto vrstva je menej stabilná. Pri mechanizme (II) vzniká menej plynných produktov a výsledný produkt je podstatne nerozpustný v elektrolyte – väčšia stabilita akumulátoru. Tieto dva mechanizmy podieľajúce sa na tvorbe SEI závisia aj od morfológie povrchu grafitu. Vrstva formovaná na okrajoch povrchu je orientovaná na pyrolytický grafit a je bohatá na anorganické zlúčeniny. Naproti tomu, vrstva formovaná do stredu je tvorená prevažne organickými zlúčeninami.

Na tvorbu SEI vrstvy sa môžeme pozrieť aj z pohľadu dvoch hlavných napäťových stupňov. Prvý stupeň tvorby SEI vrstvy prebieha pred interkaláciou lítiových iónov do grafitu. Vrstva vytvorená v tomto stupni je štrukturálne pórovitá, vysoko rezistívna a rozmerovo nestabilná. V druhom stupni nastáva s interkaláciou lítia a výsledná SEI je viac kompaktná a vysoko vodivá. Nevratná kapacita vytvorená v druhom stupni je spojená nielen s redukciou molekúl rozpúšťadiel, ale aj s elektrochemickou redukciou povrchových funkčných skupín na hranách grafitu. [8]

3.2. Prísady redukčného typu na zlepšenie vlastností vrstvy SEI

Ako je popísané v kapitole 4.1., vytvorená vrstva SEI pred interkaláciou lítia je nestabilná a hojná anorganickými zlúčeninami. Okrem iného, tvorenie v tejto fázy je doprevádzané tvorbou plynu. Možný spôsob potlačenia tejto vrstvy je chemické pokovanie do povrchu grafitu organickým filmom vďaka elektrochemickej redukcii prísad. Tento typ prísad má vyšší redukčný potenciál ako elektrolytické rozpúšťadlá. Tieto prísady sú vyberané tak, aby boli nerozpustné a kryli povrch grafitu pred reakciami s elektrolytom. Použitie takéhoto typu aditíva nielen redukuje tvorbu plynu, ale aj zvyšuje celkovú stabilitu. Na obrázku 5 sú zobrazené možné aditíva, obsahujú jednu alebo viac dvojitých väzieb uhlík-uhlík.



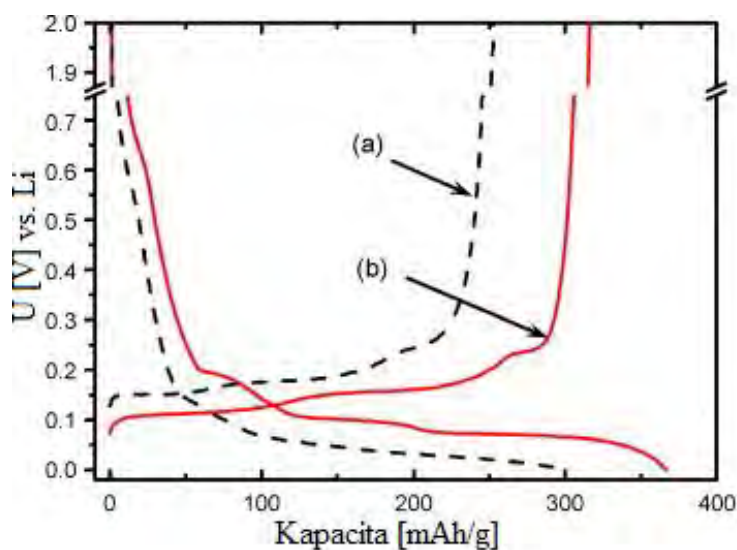
Obrázok 5: Chemické štruktúry prísad na zlepšenie parametrov SEI: 1. vinyl karbonát, 2. vinyl etylén karbonát, 3. allyl etyl karbonát, 4. vinyl acetát

Redukčné činidlá asistujú pri tvorbe SEI tým, že ich produkty sa absorbujú do aktívnej siete grafítu. Efektívnosť uľahčovania tvorby vrstvy je závislá na molekulových skupinách produktov do grafítovej siete. Veľa z týchto prísad patria do skupiny zlúčenín síry, vrátane SO_2 , CS_2 a iných. Tieto zlúčeniny síry sú však rozpustné v organických elektrolytoch, sú nestabilné pri vyšších potenciáloch a môžu spôsobiť samovybájanie. Preto musí byť množstvo sírných prísad striktno limitované. Iné typy redukčných činidiel napríklad obsahujú dusík. Medzi takéto činidlá patrí N_2O , dusitany a dusičnany. [8]

3.3. Reakčný typ prísad na zlepšenie vlastností SEI

Tento typ prísady neredukuje elektrochemicky v celom potenciálovom okne pri interkalácii produkty rozkladu, avšak je schopný doslova požírať radikálne anióny – nežiaduce zlúčeniny rozpúšťať alebo ich skombinovať s produktmi ako lítium alkyl dikarbonát a tým vytvoriť stabilnejšiu SEI. Jeden z prvých typov reakčného typu bolo CO_2 . Prvé pokusy ukázali, že prítomnosť CO_2 redukuje ireverzibilnú kapacitu a stabilizuje SEI. Namiesto CO_2 sa dá použiť aj iný typ prísady, napríklad dialkyl pyrokarbonát. Pri použití tejto prísady slabšej rozpustnosti a vysokého tlaku, ktorý bol v prípade CO_2 . Zistilo sa, že pri nižších teplotách je dosiahnutá lepšia vodivosť SEI. Iné typy reakčných činidiel, napríklad niektoré bórové zlúčeniny zvyšujú životnosť akumulátora, prísada LiBOB zase zvyšuje vysokoteplotné parametre.

Soli alkalického kovu boli použité na zníženie nevratnej kapacity. Výsledkom cyklovania bolo aj zlepšenie držania kapacity počas cyklovania. Vrstva SEI vytvorená v prítomnosti Na_2CO_3 mala zvýšenú vodivosť ako bez prítomnosti tejto soli. Sodíkové soli sú nerozpustné v organických elektrolytoch. Výsledky predčistenia grafítovej elektródy v roztoku obsahujúceho Na_2CO_3 je zobrazený na obrázku 6. Je vidieť vplyv nielen na zníženie nevratnej kapacity, ale aj zníženie potenciálu interkalácie a deinterkalácie Li^+ do štruktúry grafítu. [8]

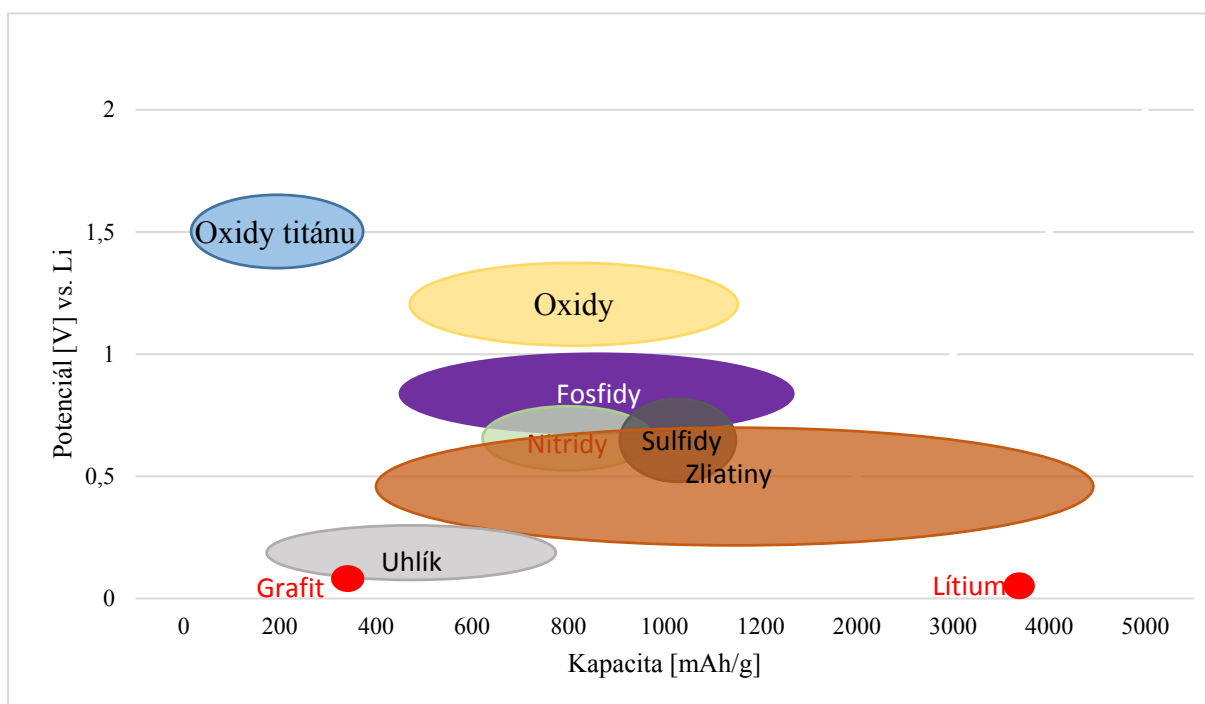


Obrázok 6: Charakteristiky grafítu bez (a) a s (b) predčistenia v roztoku s 5 wt % Na_2CO_3 v 1 M LiClO_4 1:1 EC-DEC [8]

4. Materiály pre zápornú elektródu

Najpoužívanejším materiálom pre záporné elektródy je grafit, zvyčajne na medenom kolektore. Iné formy uhlíku neboli vo veľkej miere používané vďaka ich horším vlastnostiam ako je veľkosť kapacity, nevratnej kapacity a počtu cyklov. Grafit dovoľuje interkaláciu iba jeden ión lítia na šesť atómov uhlíku, čo dáva teoretickú kapacitu 372 mAh/g. Difúzny pomer lítia do grafitu je medzi 10^{-9} až 10^{-7} cm^2s^{-1} , z toho vyplýva, že grafit má malú energetickú hustotu.

Pre bežné zariadenia, ako sú mobily, laptopy sú kapacity súčasných akumulátorov dostačujúce. Avšak pre elektrické vozidlá sú súčasné kapacity používaných materiálov nedostatočné. Na obrázku 7 sú zobrazené možné materiály pre záporné elektródy. Medzi tieto najznámejšie materiály patria hlavne uhlíkové nanotrúbice (450 mAh/g), grafén (960 mAh/g), SiO (1600 mAh/g), kremík, germánium (1600 mAh/g), cín. Fosfory, sulfidy a nitridy poskytujú kapacitu vyššiu ako 500 mAh/g, avšak sú v praxi doposiaľ nevyužiteľné pre ich veľkú objemovú expanziu, malú kolumbijskú účinnosť a slabý elektrónový transport. Hodnoty pre porovnanie hustoty, typ chemickej zlúčeniny po interkalácii lítium, teoretických kapacít objemovej expanzii a potenciálu vs. Li/Li⁺ rôznych typov materiálov pre záporné elektródy sú zobrazené v tabuľke 1 [9]



Obrázok 7: Veľkosť kapacity vybraných materiálov pre záporné elektródy v závislosti na potenciále [9]

Tabuľka 1: Vlastnosti vybraných materiálov pre zápornú elektródu [10]

Materiál	Li	C	Li ₄ Ti ₅ O	Si	Sb	Bi	Al	Mg
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,53	2,2	3,5	2,33	6,7	9,78	2,7	1,3
Lítia fáza	Li	LiC	Li ₇ Ti ₅ O ₁	Li _{4,4} S	Li ₃ S	Li ₃ B	LiAl	Li ₃
Teoretická kapacita	3862	372	175	4200	660	385	993	385
Teor. nab. hustota	2047	837	613	9786	4422	376	4355	3765
Objemová expanzia [%]	100	12	1	320	200	215	96	100
Potenciál vs. Li/Li ⁺ [V]	0	0,0	1,55	0,4	0,9	0,8	0,3	0,1

Príklad výpočtu teoretickej kapacity vybraného materiálu podľa Faradaya:

$$Q_{teor.} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} [mAh/g] \quad (10)$$

n ... počet mólov, $n_{Li} = 1$, $n_{LTO} = 3$, $n_{grafit} = 1$

$N_A = 6,0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$... Avogadrova konštanta

$q = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$... náboj elektrónu

M ... Molekulárna hmotnosť – rozdielna pre každý materiál, $M_{Li} = 6,94 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{LTO} = 459,03 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_C = 72 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$Q_{teor.Li} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 6,0221415 \times 10^{23} \cdot 1,6022 \times 10^{-19}}{3600 \cdot 6,94 \times 10^{-3}} = 3861 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$Q_{teor.LTO} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{3 \cdot 6,0221415 \times 10^{23} \cdot 1,6022 \times 10^{-19}}{3600 \cdot 459,09 \times 10^{-3}} = 175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$Q_{teor.C6} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{3 \cdot 6,0221415 \times 10^{23} \cdot 1,6022 \times 10^{-19}}{3600 \cdot 72 \times 10^{-3}} = 372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$$

Materiály lítium a kremík dosahujú veľmi vysokých hodnôt teoretickej kapacity. Lítium sa nepoužíva z dôvodu nekontrolovateľného formovania dentritov a chemických reakcií s elektrolytom. Kremík má veľmi vysokú hodnotu objemovej expanzie pri interkalácii lítia. Teoretické hodnoty niektorých zliatin sú 2-10 krát vyššie ako grafit, avšak aj ich objemová expanzia je mnohonásobne vyššia ako u grafitu. [10]

Ako aj v prípade kladnej elektródy, tak aj u záporných elektród sú snahy o zvýšenie energetickej hustoty. Test zaťažiteľnosti môže byť zvýšený zmenšením rozmerov materiálov. Nano rozmer a určitá morfológia sú dôležité k dosiahnutiu požadovaných vlastností materiálov:

- Veľká plocha, ktorá vedie k zvýšeniu kapacity, skvelý kontakt s elektrolytom
- Niektoré elektrochemické reakcie sú ťažko dosiahnuteľné v objemovom materiály
- Zlepšenie difúzie lítia redukciou difúznej dĺžky, čo by spôsobilo zvýšenie výkonovej schopnosti
- Vyšší elektrónový prenosový pomer [9]

4.1. Základy o LTO (Lithium Titanate Oxid)

V súčasnosti najpoužívanejšie záporné elektródy Li-ion akumulátoru sú tvorené grafitom, ktorý tvorí ich najväčšiu hmotnostnú časť. Vďaka extrémne malej expanzii a kontrakcii počas nabíjajúcich a vybíjajúcich cyklov akumulátoru sa do pozornosti v posledných rokoch dostáva materiál LTO. [11]

Elektrochemický proces prebiehajúci v akumulátore, tvorenom zápornú elektródu grafit, je založený na interkalácii a deinterkalácii lítiových iónov v štruktúre grafitu. Vkladaníu lítiového iónu dochádza pri potenciáli do 1 V. Pri tak malom potenciáli dochádza k redukcii organických elektrolytov čo vedie k tvorbe pevného pasivačného rozhrania SEI (Solid electrolyte interphase) na povrchu grafitu počas prvých nabíjajúcich/vybíjajúcich cyklov. Tvorenie SEI vrstvy je nevyhnutné pre správne fungovanie akumulátoru. Táto vrstva tvorí nevratnú kapacitu a na jej vznik sa spotrebuje 15 % až 40 % celkovej kapacity akumulátoru. [12]

Počas nabíjacieho a vybíjacieho dochádza k objemovej expanzii, čo vedie k odlupovaniu grafitu z elektródy a tým sa znižuje kapacita akumulátoru. K interkalácii iónov lítia dochádza pri potenciáli blízkomu lítiu, pričom v napäťovom profile nie je žiadny indikátor stavu, aby nedošlo k prebitiu a tým k zničeniu akumulátoru, preto bol navrhnutý vyšší potenciál.

Materiál LTO má pomerne vysokú hustotu, dobrú priľnavosť k elektróde a navyše prekonáva vyššie spomínané nevýhody zápornej elektródy tvorenej grafitom. LTO pracuje približne pri potenciáli 1.55 V vs. Li/Li+. Anóda tvorená LTO môže byť na rozdiel od anódy tvorenej grafitom použitá v kombinácii s vysokonapäťovými katódami a hybridnými superkapacitormi – elektrickými kondenzátormi s kapacitou až stoviek faradov. Hodnota potenciálu LTO 1,55 V vs. Li/Li+ je veľkou nevýhodou tohto materiálu pri použití pri nízkonapäťových aplikáciách. V tomto smere majú výhodu anódy z grafitu, ktoré majú potenciál 0,1 V vs. Li/Li+. [11], [12], [13]

4.1.1. Metódy výroby LTO

Elektrochemické vlastnosti LTO sú veľmi silno závislé na čistote, zložení, morfológii, kryštalizácii a povrchovej rozlohy. Vhodnou syntézou materiálu sa dajú tieto vlastnosti ovplyvňovať. LTO sa dá syntetizovať pomocou širokej škály metód, medzi ktoré patria pevná, gélová, hydrotermálna, mikrovlná, sprejovým spaľovaním, sonochemická a roztavenou soľou.

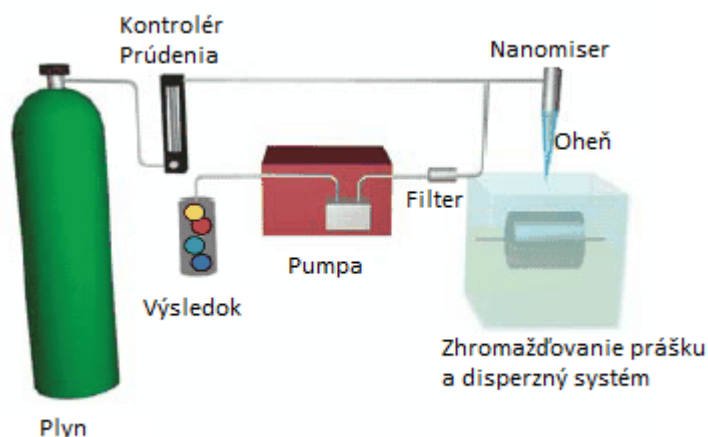
Pri pevnej syntéze LTO dochádzalo pri teplotách 800 – 1000 °C na 10-24 hodín. Optimálna kalcinačná atmosféra bola zložená z vodíku a dusíku. Vodíková atmosféra slúžila k zvýšenej difúzii kyslíkových iónov počas vypaľovania, kým v dusíkovej atmosfére prebiehalo prvotné vypaľovanie, kde sa používal TiO₂ uhlíkom, ktorý slúžil ako redukčný prostriedok. Nevýhodou tejto metódy je, že neposkytuje dostatočne malé veľkosti častíc a homogenitu materiálu. Pokročilejšou nadstavbou je metóda prietoková, ktorá zaisťuje lepšiu homogenitu materiálu použitím roztoku namiesto plynného prostredia.

Gélová syntéza poskytuje produkty s vysokou homogenitou a submikrónovými veľkosťami častíc. Vypaľovanie teploty sa pohybujú v rozmedzí 700 - 800 °C. Používaním rôznych podporných prostriedkov ako octová kyselina, citrónová kyselina sa mení cyklovateľnosť, kapacita a prúdové zaťaženie LTO, pričom sú dôležité pre správne formovanie homogenity gélu, ktorý po tepelnom vypaľovaní vedie k formovaniu prášku.

Hydrotermálna syntéza je úspornejšia metóda poskytujúca nanostrukturovaný materiál. Tento proces je ľahšie kontrolovateľný a ponúka rôzne štruktúry. Najvhodnejšia štruktúra pre Li-ion akumulátory je „nanoflower-like“, základný materiál na výrobu je amorfný TiO₂ hrúbky 400 nm a LiOH. Pri použití rôznych aditív sa dá doceliť rôznych hrúbok a elektrochemických vlastností.

Mikrovlná syntéza má oproti už spomínaným metódam výhodu nízkoteplotnej syntézy, rýchleho objemového ohrevu, vyšší reakčný stupeň a tým kratšiu reakčnú dobu. Na ožarovanie sa používala frekvencia 2,45 Ghz. [12]

Sprejové spaľovanie je chemický proces, pri ktorom nanoprášok je vyrábaný pomocou metódy vypaľovania chemickej kondenzácie z plynnej fáze. V tomto procese je nanoprášok vyrábaný spaľovaním nanospreja pozostávajúceho z prekursorov, ktoré obsahujú zložky potrebné na vytvorenie daného materiálu. Pomocou ohňa vznikajú pary z nanospreja generujúceho nanomiser. Pomocou kondenzácie sa formuje nanoprášok. Pri zmene parametrov a pridaním prekursorov môže byť produkovaný nanomateriál s dopantmi, ktorými sa zlepšujú vlastnosti pre koncové aplikácie. [14]

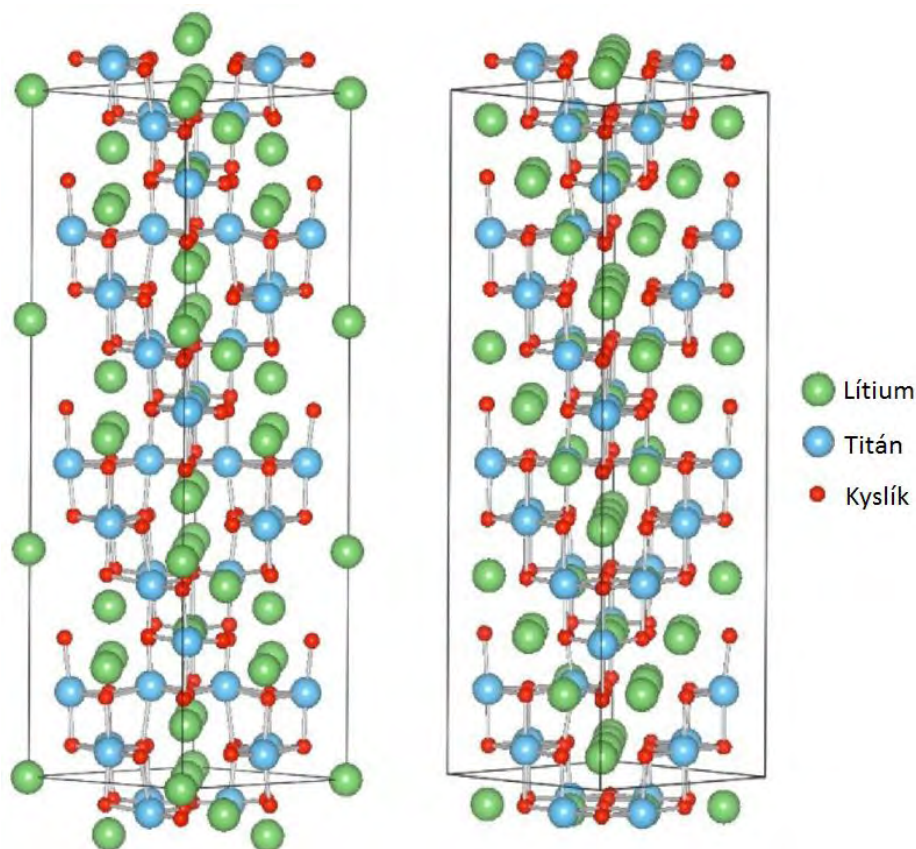


Obrázok 8: Schéma vypaľovania chemickej kondenzácie z plynnej fáze [14]

4.1.2. Vlastnosti LTO

Pri interkalácii a deinterkalácii lítia do štruktúry materiálu LTO dochádza k minimálnym zmenám rozmerov štruktúry – do 0,2 %. Ióny lítia zaberajú len toľko priestoru aká je ich veľkosť, preto LTO nemení svoju štruktúru keď ióny vstupujú alebo vystupujú zo štruktúry. Táto vlastnosť pomáha udržiavať štruktúrnu stabilitu s minimálnou únavou počas cyklovania, čo má za následok dlhý životný cyklus. LTO tvorí s elektrolytom LiPF₆ pomerne čisté rozhranie, pričom sa netvorí SEI vrstva, pretože potenciál 1,55 V vs. Li/Li⁺ je oveľa vyšší ako redukčný potenciál rozpúšťadiel. Potenciál Li je -3,04 V. Vysoký pracovný potenciál LTO má pozitívny efekt na bezpečnosť akumulátora, pretože zostáva v elektrolytickom okne stability. [[12], [15], [16]]

Hodnota potenciálu 1,55 V vs. Li/Li⁺ výrazne vplýva na tvorbu pasivačnej vrstvy SEI. Pri materiály LTO sa tvorí len veľmi tenká vrstva SEI, takže nevratná kapacita je oveľa menšia, až zanedbateľná, ako v prípade zápornej elektródy so zápornou elektródou tvorenou grafitom. Veľkosť SEI závisí na povrchovej rozlohe aktívneho materiálu, čo všeobecne zabraňuje použitiu nano materiálov, pretože by dochádzalo k veľkej strate kapacity. Keby bolo LTO bez pasivačnej vrstvy, elektródy by boli nanoštrukturované dal by sa zvýšiť špecifický výkon vďaka skráteniu difúznej dĺžky a veľkej reakčnej rozlohy. [16]

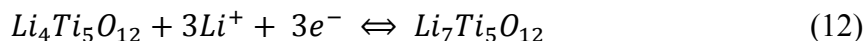


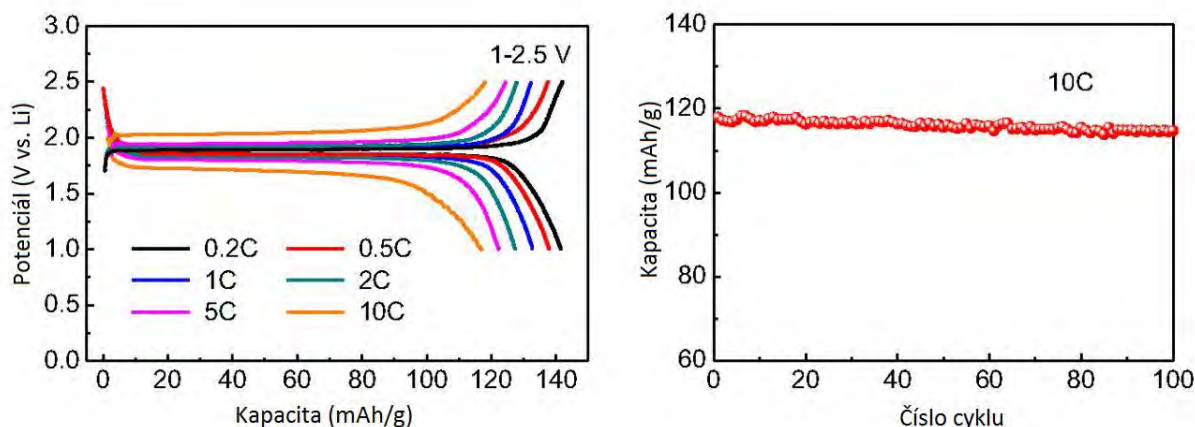
Obrázok 9: Štruktúra $Li_4Ti_5O_{12}$ (vľavo), $Li_7Ti_5O_{12}$ (po interkalácii lítia - vpravo) [17]

LTO - $Li_4Ti_5O_{12}$ má kubickú spinel štruktúru, po interkalácii lítia sa mení štruktúra na $Li_7Ti_5O_{12}$ s usporiadanou štruktúrou kamennej soli. Pri vkladaní lítiových iónov do štruktúry pod 1V vs. Li/Li⁺ dochádza k veľkej objemovej expanzii. Šírka zakázaného pásu je 2-3 eV, to radí LTO medzi materiály s izolujúcim charakterom. [12]

Jeden mól LTO môže prijať 3 móly iónu Li⁺. Teoretická kapacita je 175 mAh/g.

Základná chemická reakcia:





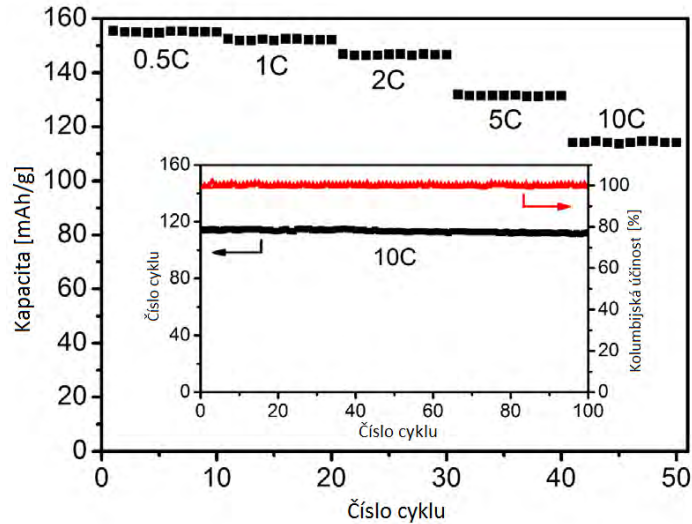
Obrázok 10: Typické nabíjacie/vybíjacie charakteristiky [18]

Z obrázku 10 je vidieť, že so vzrastajúcou rýchlosťou, čiže nabíjaním väčším prúdom, klesá kapacita zápornej elektródy. So narastajúcim počtom nabití/vybití klesá kapacita zápornej elektródy z pôvodných cca 118 mAh/g na cca 115 mAh/g počas 100 cyklov.

4.1.3. Možnosti zlepšenia vlastností LTO zápornej elektródy

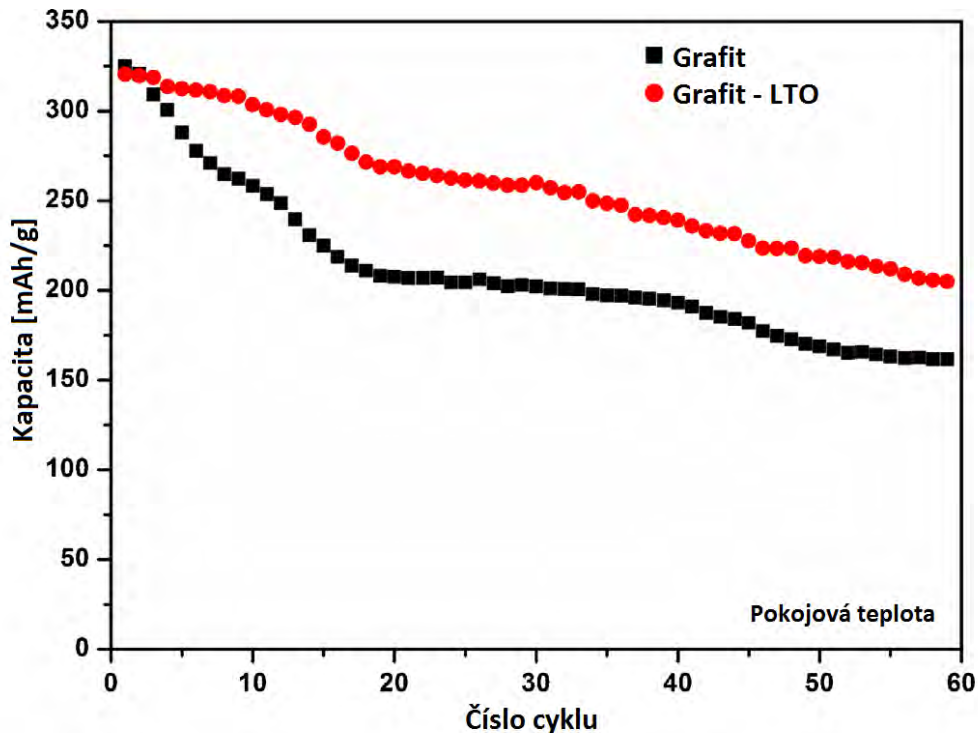
V predchádzajúcich kapitolách sa spomínali vlastnosti materiálu LTO. V tejto časti by som spomenul dve možnosti ako zlepšiť niektoré z vlastností zápornej elektródy. Dopovaním LTO iónmi Cu^{2+} a kompozíciou CNT (Carbon NanoTubes – uhlíkové nanotrubičky) sa zvýši vlastná (incintrická) a nevlastná (extrinická) vodivosť materiálu. Obalením elektródy z grafitu materiálom LTO sa zvýši prúdová zaťažiteľnosť a zmenší strata kapacity cyklovaním.

Nízka hodnota elektrónovej vodivosti ($<1.10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$) a zlý Li^+ difúzny koeficient ($\sim 1.10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) limitujú výkon akumulátora tvoreného materiálom LTO. Vodivosť LTO silno závisí na elektrónovej vodivosti tak ako aj na difúznom koeficiente. Vysoká elektrónová vodivosť a difúzny koeficient LTO (nano)častic zaručuje dobrú elektrickú vodivosť medzi (nano)časticami, čo zabezpečí vyššiu prúdovú zaťažiteľnosť. Cu^{2+} má väčšiu mriežkovú konštantu ako LTO, takže dopovaním tohto materiálu do štruktúry sa zväčšil difúzny koeficient častíc, čo viedlo k celkovému zvýšeniu prúdovej zaťažiteľnosti. Ešte k výraznejšiemu zvýšeniu vodivosti dôjde v prípade, keď sa vytvorí kompozícia CNT s Cu^{2+} a následne sa nadopuje LTO. Na obrázku 11 je v hlavnom grafe zobrazená zmena kapacity vplyvom rôznej prúdovej záťaže. Pri prúdovom zaťažení 10C je hodnota kapacity 114 mAh/g. Vo vnorenom grafe je zobrazená zmena kapacity a kolumbijskej účinnosti pri nabíjaní a vybíjaní prúdom 10C. Kapacita klesla z pôvodných 114 mAh/g na 112 mAh/g, z čoho sa dá usúdiť, že dopovanie LTO pomocou Cu^{2+} s CNT má za následok menšiu stratu kapacity ako v prípade bez dotácie. [19]



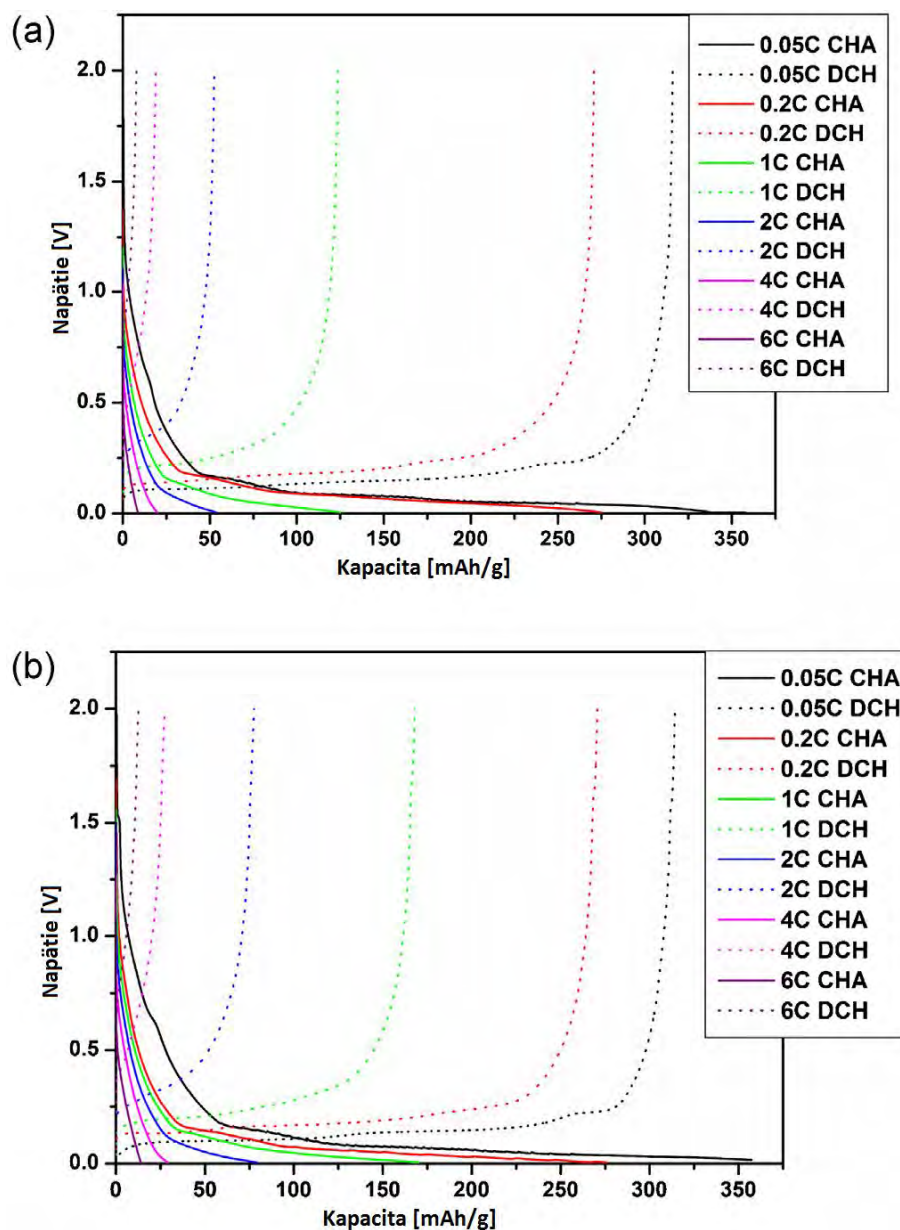
Obrázok 11: Grafy závislosti cyklovania, kapacity, kolumbijskej účinnosti a prúdovej zaťažiteľnosti dopovaného LTO [19]

Jeden z problémov spojených s grafitom bola tvorba vrstvy SEI (Solid Electrolyte Interphase), tvorenej v prvých cykloch nabíjania. SEI nielenže vplývala na veľkosť nevratnej kapacity, ale mala vplyv celkovú stabilitu počas cyklovania. Formovanie tejto vrstvy je ovplyvňované povrchovou rozlohou, veľkosťou častíc a ich tvarom. V ideálnom prípade by mala táto vrstva izolovať elektrolyt od elektródy, avšak neprekážať toku iónov. LTO má dlhú stabilitu počas cyklovania a malú objemovú expanziu počas interkalácie lítiom. Vysoký pracovný potenciál vs. Li/Li^+ minimalizuje formovanie SEI vrstvy. Pre tieto vlastnosti bol LTO vybraný materiál na obalenie grafitu na zlepšenie cyklovacích parametrov. [20]



Obrázok 12: Cyklovanie grafitu a grafitu-LTO pri pokojovej teplote [20]

Obrázok 12 zobrazuje vplyv obalenia grafitu. Cela bola nabíjaná prúdom 0.2C. Rozdiel je výrazný do pätnásteho cyklu, kedy u grafitu dochádza k výraznému zníženiu kapacity. V ďalších cykloch bola zmena kapacity v oboch prípadoch porovnateľná.

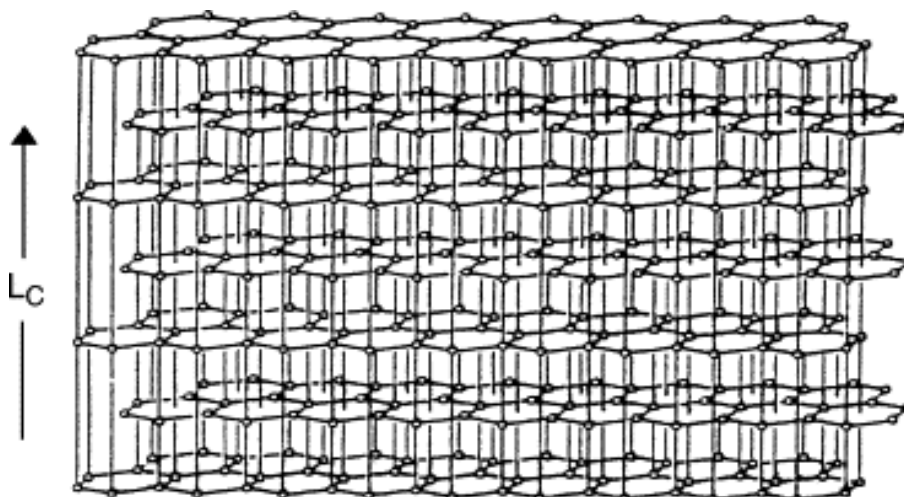


Obrázok 13: Vplyv veľkosti prúdu na kapacitu (CHA – nabíjanie, DCH – vybijanie) a) grafitu, b) grafitu – LTO [20]

Veľkosť nabíjacieho prúdu výrazne ovplyvňuje kapacitu akumulátora. Na obrázku 13 je znázornený tento vplyv pre a) grafit, b) grafit – LTO. Pri nabíjaní prúdom 0.05C bola kapacita grafit-LTO až 358 mAh/g, v porovnaní s teoretickou kapacitou grafitu. Kapacita so vzrastajúcim prúdom výrazne klesá. Jednoducho povedané obalenie grafitu materiálom LTO nemení štruktúru a vlastnosti grafitu, takže jeho vplyv pri veľkých prúdoch neznamená zvýšenie kapacity. [20]

4.2. Grafit

Grafit je jeden z dvoch v prírode sa vyskytujúcich sa foriem tvorený šiestimi elementmi v kruhu, pričom každý uhlík má tri susedné uhliky na vrcholoch rovnostranného trojuholníka. Vytvárajú pravidelný šesťuholník so vzájomnými uhlami 120° . Kryštál grafitu má usporiadané grafénové vrstvy na sebe ako balíček kariet, pričom môžu kĺzať. Medzi sebou držia pomocou van der Walsových síl o energii $0,2 \text{ eV/atóm}$. Vzďialenosť uhlíkmi vnútri jednej vrstvy je $141,5 \text{ pm}$, vzďialenosť medzi vrstvami je 335 pm . Na obrázku 14 je zobrazený hexagonálny typ kryštalickej mreže, v ktorej sa grafit vyskytuje. Menej zastúpený grafit s rhombohedrál kryštálovou mrežou. Na Grafit sa na pohľad sa pozná vďaka jeho kovovému lesku a sivočiernej farbe. Je mäkký. Grafit je vynikajúci vodič tepla a elektriny (elektrická vodivosť sa pohybuje od $2 \cdot 10^5$ do $3 \cdot 10^5 \text{ S/m}$ v závislosti od typu grafitu) a veľmi odolný mnohým chemikáliám. Svoje vlastnosti si zachováva až do teploty $3500 \text{ }^\circ\text{C}$. Teoretická kapacita je 372 mAh/g . [21]



Obrázok 14: Hexagonálna mreža grafitu [22]

Grafit vytvorí po interkalácii lítiom fázu LiC_6 . Vybíjací potenciál je v tomto prípade $0,15 \text{ V}$ a teoretická kapacita 372 mAh/g . Pri interkalácii sa môžu vzniknúť aj iné fázy, avšak tie majú záporný vybíjací potenciál. Fázy LiC_4 ($-0,15 \text{ V}$), LiC_3 ($-0,25 \text{ V}$), LiC_2 ($-0,53 \text{ V}$) majú vyššiu teoretickú kapacitu (fáza LiC_2 má teoretickú kapacitu až 1116 mAh/g) ako fáza LiC_6 , z dôvodu ešte oveľa väčšej nestability ako lítium sú nepoužiteľné pre akumulátory. [23]

4.2.1. Prírodný grafit

V prírode sa vyskytujú dve formy grafitu a to makrokryštalický a mikrokryštalický – amorfný. Makrokryštalický sa rozdeľuje na dve formy: flake (vločku) a vein (žilu).

Forma *vein* je najvzácnejšia a najhodnotnejšia. Tento typ je možno nájsť na Srí Lanke a nachádza sa prevažne vo vysoko položených ložiskách. Pre jeho vysokú čistotu je vyhľadávaná zákazníkmi, pretože potom nemusia vynaložiť toľko potrebných nákladov na očistenie ako v prípade iného prírodného grafitu. [24]



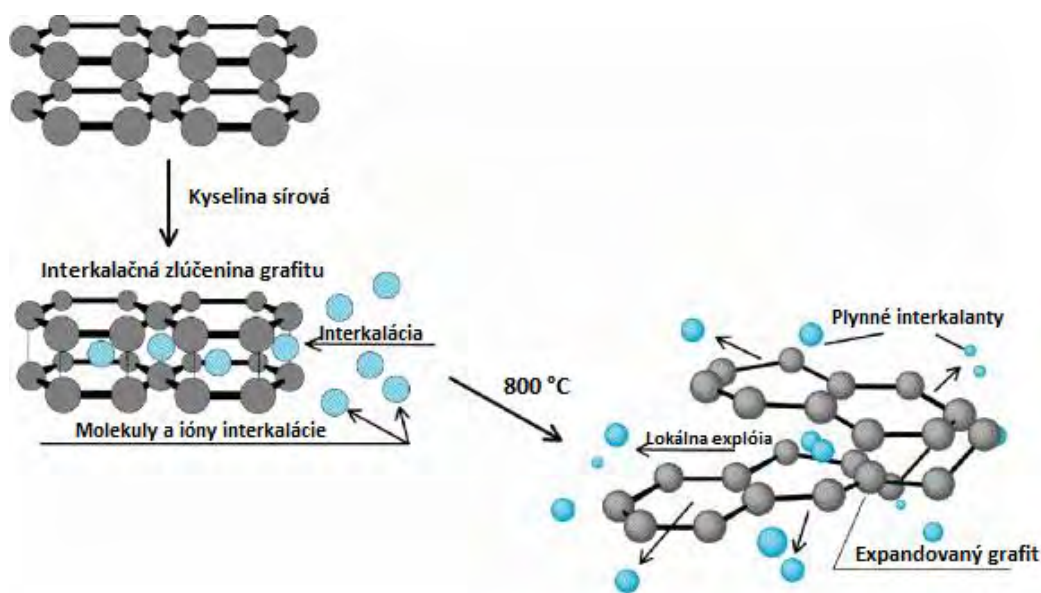
Obrázok 15: Prírodný grafit formy vein [24]

Najznámejším prírodným grafitom, ktorý zaberá skoro až 40% celkového trhu s grafitmi je jeho forma *flake*. Ťaží sa prevažne v Číne, Brazílii, Kanade a Afrike. Tento prírodný materiál obsahuje od 5 do 40 % svojej váhy čistý grafit. Táto forma, ako už vraví jej názov, má *flake* morfológiu. Priemerná veľkosť častíc je 2,5 mm, po mechanickej, tepelnej alebo chemickej úprave dosahuje rozmer častíc iba desiatky mikrometrov. Má dobrú tepelnú a elektrickú vodivosť, chemickú inertnosť, malú teplotnú expanziu a zrážanlivosť, stlačiteľnosť a kujnosť, je netoxický a všeobecne patrí medzi nenavlhavé materiály. Pomocou mechanickej separácie a flotácie sa dosahuje čistota 99,5%. Pre dosiahnutie vyššej čistoty je potreba chemickej alebo vysokoteplotnej procedúry na odstránenie nežiadúcich zložiek. [24]

Mikrokryštalický grafit je najčastejšie sa vyskytujúca forma a tvorí skoro 60% trhu. Veľmi často je spojený s uhlíkom, ktorého obsahuje v niektorých prípadoch až 75%. Je vytvorený premenou antracitových uhoľných slojov. Veľmi často je nazývaný ako amorfný grafit, pretože vôbec nie je viditeľná typická morfológia grafitu ako u formy *vein* a *flake*. Je veľmi ťažko oddeliteľný od uhlia, čo následne spôsobuje jeho nižšiu kvalitu a cenu. Od ostatných zložiek sa oddeľuje pomocou flotácie a iných chemických metód. Konečný stupeň čistoty sa pohybuje od 75 do 85%. Medzi jeho vlastnosti patrí dobrá vodivosť a chemická stabilita. Používa sa v mnohých mazivách a tukoch. [24]

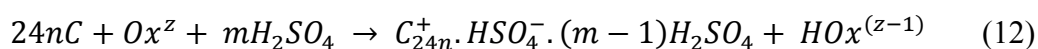
Špeciálna forma *flake* grafitu je expandovaný grafit vytvorený interkaláciou so silnými aniónmi kyselín. Tento proces spôsobí oddialenie atómových štruktúr. Okamžitým následným zahriatím sa anióny odparia a kryštál sa následne rozreže na 100 nm hrubé pláty.

Grafit týmto procesom expanduje až na 300% svojho pôvodného objemu. Pre použitie v akumulátoroch sa rozomelú na jemný prášok. Dá sa použiť aj bez spojiva, čím sa výrobné náklady. Vďaka jeho vlastnostiam ako sú stlačiteľnosť, chemická odolnosť, výborná tepelná vodivosť ho možno použiť v rôznych odvetviach priemyslu. Expandovaný grafit sa vyznačuje veľkým objemom a vysokou elektrickou vodivosťou. [22]



Obrázok 16: Výroba expandovaného grafitu [22]

Na dosiahnutie požadovaného expandovaného grafitu boli vynájdené mnohé metódy, líšiac sa prevažne v časti syntézy, kde dochádza k interkalácii kyselín do grafitu. Tieto metódy sa delia na chemické – plynná alebo kvapalná interkalácia, a elektrochemické. Nevyhnutnou súčasťou procesu musí byť prítomnosť oxidačného činidla. Oxidačné činidlo je používané vďaka nízkemu redoxnému potenciálu väčšiny používaných kyselín, čo spôsobuje zlé odstúpenie elektrónov zo siete grafitu. Na začiatku procesu oxidačné činidlo (Ox) menia zloženie kyslíka v povrchových funkčných skupinách v atómoch grafitových vrstiev. Elektrónový prenos z grafitových sietí znižuje Fermi úroveň grafitu a vytvára kationt uhlika C_p^+ vo vrstvách uhlíku. Zmeny v zložení povrchových skupín a prítomnosť náboja na grafitových vrstvách vytvára podmienky pre elektrostátické navádzanie kyslých aniónov. Na konkrétne miesto je následne obsadené kyselinou sírovou a dusičnou. Chemická rovnica:



Ako oxidačné činidlo sa môže použiť CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , $KMnO_4$. [25]

4.2.2. Syntetický grafit

Všetky používané materiály na výrobu syntetického grafitu musia obsahovať uhlík alebo nejakú formu čistého uhlíku. Nie všetky typy uhlíku je možno použiť. Proces grafitizácie

zahŕňa obmedzený pohyb a nové usporiadania atómov uhlíka, ktoré musia podstúpiť transformáciu v priebehu tepelného procesu. Formovanie grafitu z prekursorov amorfného uhlíku vyžaduje pohyb v troch rovinách v grafitovej matici. Stupeň pohybu je veľmi dôležitý v priebehu tepelného spracovania, kedy dochádza k zmene prekursorovej látky na tekutú fázu. V tejto fáze sú molekuly schopné pohybu a utvára sa grafitová štruktúra. Po tomto kroku nastáva finálne spracovanie za vysokej, čím dochádza k vytvoreniu kryštálovej mriežky. [26]

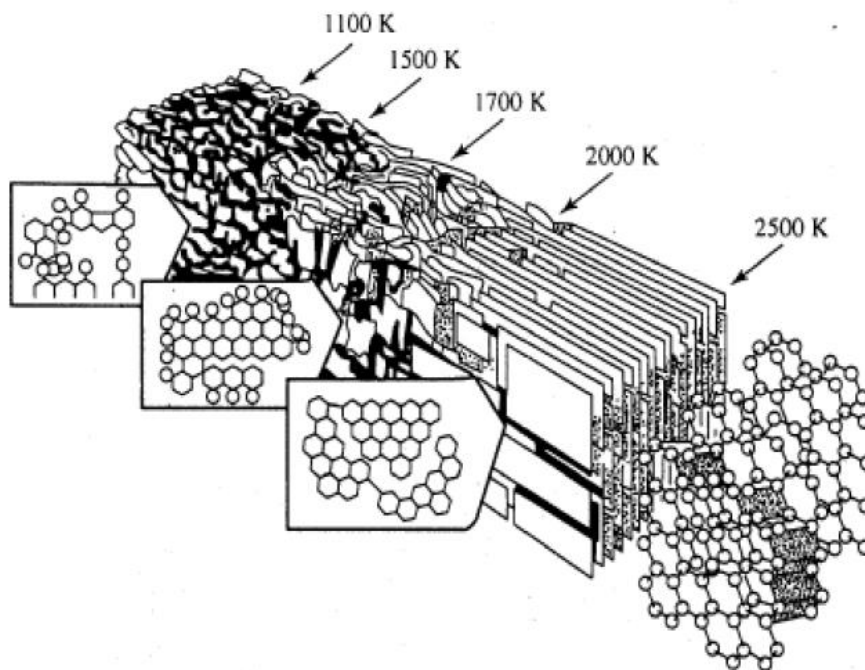
Tabuľka 2: Zmena vlastností počas grafitizácie

Vlastnosť	Zvýšenie	Zníženie
Rezistivita		X
Hustota		X
Sila		X
TCE		X
Pórovitosť	X	
Váha		X
Elasticita		X
Tepelná vodivosť	X	
Elektrická vodivosť	X	

Uhlíkové materiály, ktoré dokážu dočasne prechádzať do tekutej fázy sú označované ako mäkké atómy uhlíka. Tvrdý uhlík sa nedá grafitizovať. Vhodné formy uhlíku pre spracovanie na syntetický grafit sa nachádzajú v uhoľnom dechte, rope a iných látkach. Vyššie uvedené látky sú vhodnými pre tvorbu grafitu, pretože obsahujú relatívne málo heteroatómov (iný typ atómu prvku, napríklad kyslík, dusík obsiahnutý v uhlíkovej zlúčenine), majú malú molekulárnu hmotnosť a tavia sa v prijateľných teplotách. Priemyselne využívané procesy grafitizácie sú Acheson, Desulco® proces, Castner proces a iné. [26]

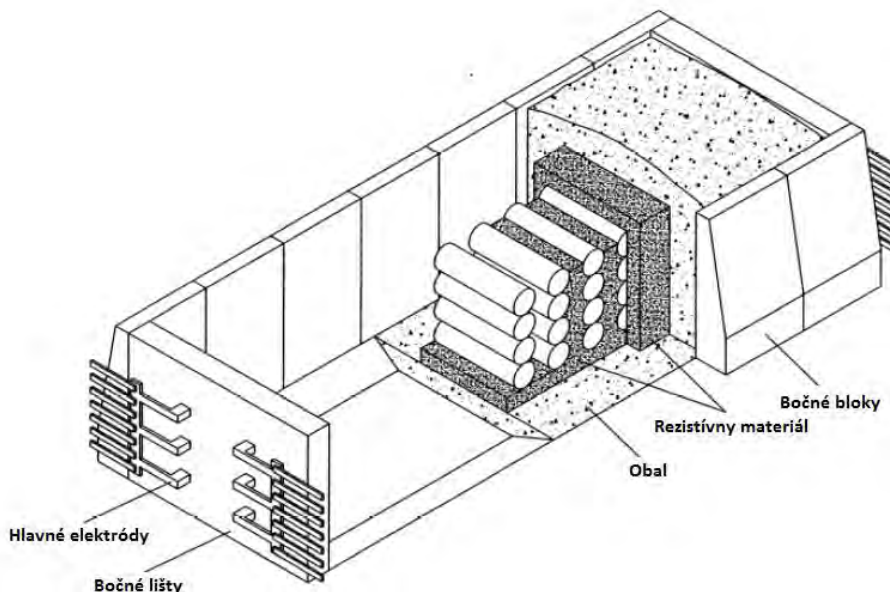
Typické expanzie počas grafitizácie:

- Pokojová teplota, až do začiatku vypalovania: okrem tepelnej expanzie, žiadne zmeny.
- 900 – 1200°C (1173 – 1773K): po prekonaní kalcinačnej teploty zložiek plniva sa pomaly začína tvoriť grafitová štruktúra.
- 1500 – 2000°C (1773 – 2273K): Uvoľnenie vodíka a síry zo spojiva, nastáva nevratná objemová expanzia.
- Nad 1800°C (2073K): Vytváranie grafitovej štruktúry sa zrýchli.
- Nad 2600°C (2873K): Objemová expanzia sa ustáľuje a začína prevládať kryštalická štruktúra.
- 3000°C (3273K): Tepelná a elektrická vodivosť dosiahne optimálnych hodnôt.



Obrázok 17: Zmena štruktúry na grafit [27]

Achesonov proces grafitizácie produkuje grafitový prášok vysokej čistoty a kryštalinity. Sklad je umiestnený v blokoch v horizontálnom lôžku kolmo k osi pece. Priestor medzi týmito segmentmi je vyplnený odporovým materiálom, skladajúceho sa z koksu a grafitu v granulovanej zmesi. Prúd sa privádza pomocou dvoch vodou chladených elektród po stranách pece ktorá je taktiež tepelne izolovaná koksom, pieskom a sadzami a tým chráni materiál proti oxidácii. So vzrastajúcou grafitizáciou sa elektrický odpor pece znižuje, preto musí byť hlavná elektróda neustále kontrovaná. Je možné dosiahnuť teploty pece 2800°C v priebehu niekoľkých dní. V závislosti od veľkosti pece, jeden operačný cyklus trvá dva až tri týždne. [27]



Obrázok 18: Achesonova grafitizačná pec [27]

Proces Desulco® bol pôvodne určený pre odsírenie ropného koksu, aby bol následný uhlík použiteľný pre metalurgický priemysel. Výroba grafitu z tohto procesu kombinuje cenné vlastnosti ako sú vysoká čistota, elektrická vodivosť, húževnatosť a extrémne vysoká odolnosť. Práve vďaka vysokej odolnosti dostal grafit, vyrobený týmto procesom názov RGC (resilient graphitic carbon). Na rozdiel od ostatných grafitov, RGC si ponecháva svoju pružnosť aj po veľkom počte tlakových cyklov. Medzi aplikácie použitia patria trecie obloženia, karbónové diely, technické plasty. V akumulátoroch sa používajú ako prísada do vysokočistého *flake* grafitu na zlepšenie vodivosti a vytvorenie požadovanej pórovitosti elektród. Samotný proces pozostáva z vertikálnej valcovitej rúrky z grafitu. Okolo elektródy je vytvorené fluidizačné lôžko v ktorom prebieha proces grafitizácie. Grafitovaný uhlík sa zhromažďuje v spodnej časti a migruje spodným otvorom von z nádoby. [28]

4.2.3. Porovnanie jednotlivých typov grafitu

Na systematické popísanie charakteristických vlastností grafitu bol v sedemdesiatych rokoch minulého storočia vynájdený model PSTP, ktorý charakterizuje: P – čistota (Purity), S – štruktúra (structure), T – pórovitosť (texture), P – veľkosť častíc (particle size). Tieto štyri parametre definujú základné vlastnosti. Vplývajú na výber surového materiálu a výrobný proces.

Čistota zahŕňa tieto štyri parametre:

- Obsah popola
- Obsah vlhkosti
- Požadovaný grafit
- Iné nečistoty (síra)

Pre energetické aplikácie, teda aj akumulátory je potrebné poznať množstvo nečistôt v ppm, ba dokonca aj v ppb. Nečistoty skracujú životnosť akumulátora, nežiaduce reakcie, ba dokonca môžu viesť k výbuchu. Tieto nečistoty sa odhaľujú pomocou emisnej spektroskopie, röntgenovej fluorescence a iných metód. Úroveň nečistôt sa pre elektrotechnické aplikácie vyžaduje <0,1% popola s prijateľnou úrovňou ťažkých kovov <10 ppm na element.

Štruktúra grafitu je kryštalická. V praxi sa určujú tieto parametre kryštálov: veľkosť kryštálov, L_c – rozmer v osi c, medzivrstvový rozstup, $c/2$ – polovica hexagonálnej mreže. Tieto parametre sa zvyčajne určujú pomocou röntgenovej difrakcie. Flake grafit vykazuje veľkú elektrickú vodivosť na veľkosť kryštálov. Špecifická kapacity zápornej elektródy je priamo závislá na veľkosti kryštálov, čím väčšie kryštáli, tým je kapacita väčšia. [22]

Tabuľka 3: štruktúrne vlastnosti grafitu [20]

Grafit	L_c [nm]	$c/2$ [nm]
Prírodný flake grafit	>300	0,3354
Mikrokryštalický grafit	20	0,3356
Acheson grafit	>100	0,3358
RGC grafit	40	0,3372

Pórovitosť zahŕňa tieto parametre:

- Skutočnú hustotu
- Zdanlivú hustotu
- Povrchová rozloha
- Veľkosť pórov a absorpcia plynu
- Tvar častíc

Skutočná hustota poskytuje informácie o uzavretých póroch poskytujúcich grafitu vysokú čistotu. Zdanlivá pórovitosť označuje intergranulárnu pórovitosť medzi časticami v prášku. Táto pórovitosť zodpovedá absorpcii kvapalín ako sú elektrolyty. Aktívna povrchová plocha a pórovitosť vo vnútri granúl majú veľký vplyv na pravidelnosť grafitu. Tvar sa líši v závislosti od použitej výrobnéj technológie. Pórovitosť má veľký vplyv aj na stlačiteľnosť, tepelnú a elektrickú vodivosť a chemickú stabilitu. [22]

Tabuľka 4: Pórovité vlastnosti grafitu [22]

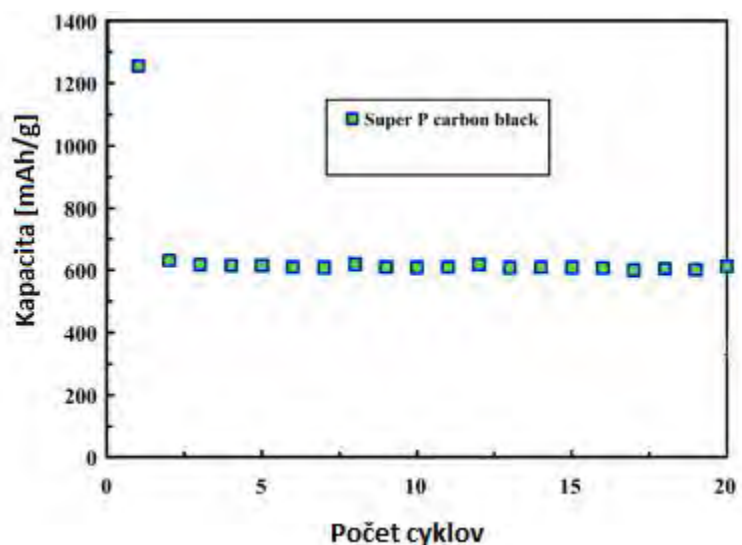
Grafit	Pravá hustota [g.cm ⁻³]	Objemová hustota [g.cm ⁻³]	Povrchová rozloha [m ² .g ⁻¹]
Prírodný flake grafit	2,255	0,07	9
Expandovaný grafit	2,255	0,043	24
Acheson grafit	2,25	0,1	12
RGC grafit	1,97	0,16	17

Veľkosť častíc je parameter, ktorý je veľmi ťažko kvantifikovať u niektorých foriem grafitu. V niektorých prípadoch – prevažne sa jedná o syntetický grafit, nie je výslovne určený ani tvar jednej častice. Problém sa vyriešil tak, že sa neuvažoval príslušný priemer, ale zvažovala sa distribúcia veľkosti častíc – metóda preosievania. Oveľa presnejšom metódou sa neskôr stala laserová difrakcia, určujúca veľkosť častíc pomocou difrakčného laserového lúča na časticiach. Nevýhodou je zložitosť celého systému vrátane matematických modelov pre výpočet veľkosti častíc. [22]

4.3. Čierne uhlie (Super P/Super P Li)

Super P je vodivé čierne uhlie, ktoré sa používa ako vodivá prísada do primárnych zinko-uhlíkových a lítiových batérií. Základnou charakteristikou je jeho vysoká čistota s veľmi nízkou úrovňou popola, síry a iných prchavých látok. Dosahuje skvelej vodivosti a má optimálnu elektrolytickú absorpciu. V dôsledku ich komplexného usporiadania a medzier medzi jednotlivými časticami s vysokým obsahom pórov sa vytvárajú tzv. štruktúry.

Do lítium-iónových akumulátorov sa Super P pridáva ako prísada na zvýšenia vodivosti, avšak pri správnej príprave môže dosiahnuť podľa [29] počiatočnej kapacity až 1256 mAh/g. Na rozdiel od bežnej zápornej elektródy, elektróda tvorená pomocou Super P by sa mala vysušiť vo vákuu pri teplote 100 °C po dobu niekoľkých hodín.



Obrázok 19: Kapacita Super P v závislosti na cyklovani

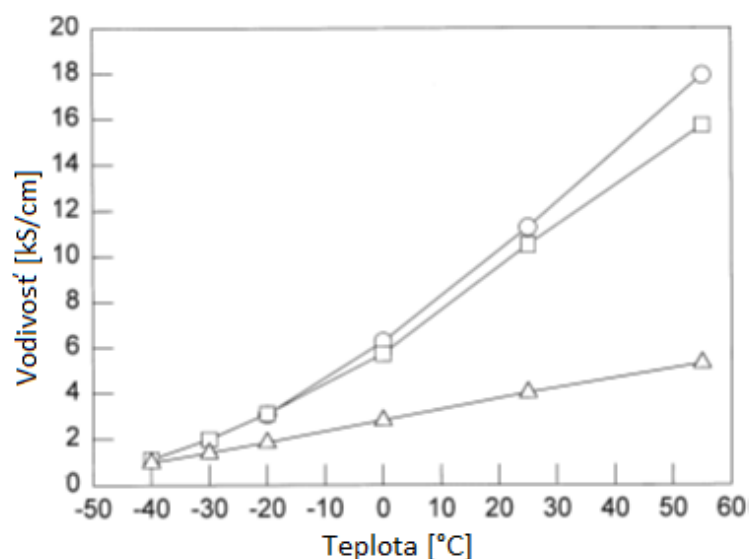
Elektróda tvorená Super P sa nabíjala prúdom 0,1 C v rozmedzí potenciálov 0,01 až 1,2 V vs. Li/Li⁺. Ako je vidieť z obrázku 19 počiatočná kapacita je až 1256 mAh/g, kapacita v dvadsiatom cykle merania bola 610 mAh/g. Veľká nevratná kapacita medzi prvým a druhým cyklom môže byť spôsobená rozpadom elektrolytu na povrchu a existencie oxidových nečistôt na povrchu elektródy. Kolumbijská účinnosť bola približne 84 % na konci cyklovania. [29]

5. Tekuté elektrolyty využívané v lítium-iónovom akumulátore

Typ použitého elektrolytu vplýva na celkové vlastnosti lítium-iónového akumulátora. Vhodným výberom elektrolytu sa dá zvýšiť bezpečnosť, rozsah teplôt, cyklovateľnosť a iné parametre. Veľmi dôležitá vrstva SEI je taktiež ovplyvnená výberom elektrolytu. Základnými zložkami tekutého elektrolytu je soľ a prísady, v ktorej je rozpustená.

5.1. Správanie sa elektrolytov v rôznych teplotných rozsahoch

Veľký rozvoj elektrolytov pre širokú teplotnú škálu sa začal pre letectvo a vojenskú techniku. Zmiešanie soli LiPF_6 s etyl karbonátom (Ethylene Carbonate - EC) a dimetyl karbonátom (DieMethyl Carbonate - DMC) v pomere 1:1 zamrzol pri teplote $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Pridaním etyl metyl karbonátu (Ethyl Methyl Carbonate - EMC) sa znížil bod tuhnutia až na $-50\text{ }^\circ\text{C}$, avšak vodivosť sa nezmenila, dokonca od teploty $-20\text{ }^\circ\text{C}$ má EC spolu s DMC vyššiu vodivosť. Z toho plynie, že EMC znižuje bod tuhnutia a tým dovoľuje pracovať akumulátoru aj pri nižších teplotách, avšak so vzrastajúcou teplotou znižuje vodivosť elektrolytu.

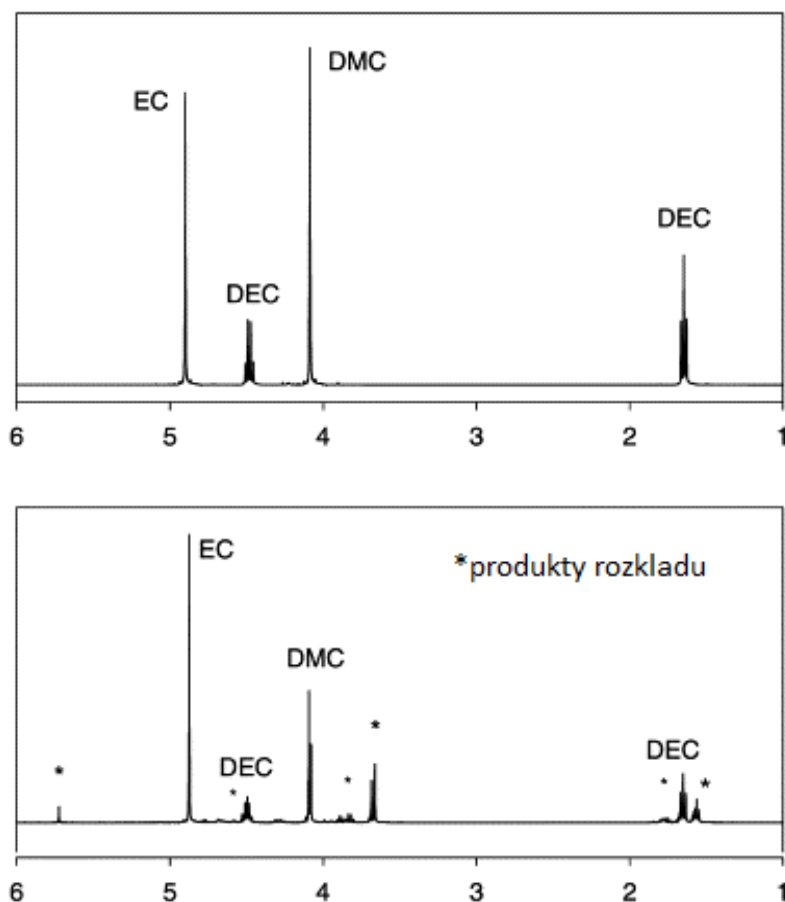


Obrázok 20: Vplyv teploty na vodivosť elektrolytu v EMC (Δ), EC-DMC (\circ), EC-DMC-EMC (\square) [30]

Elektrolyt obsahujúci soľ LiPF_6 miešaný v pomere 1:1:1 s EC, dietyl karbonátom (DieEthyl Carbonate - DEC) a DMC mal dobré parametre a stabilitu pri $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ako pri pokojových teplotách. Pokus zachovania rovnakých vlastností aj pri teplotách $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ sa nezdaril ani s prídavkami kyseliny karboxylovej, metylacetátu, etylacetátu, butylacetátu. Etylacetát a metylacetát dokonca spôsobili, že záporná elektróda mala zvýšený odpor a bola nedostatočne chránená. Butylacetát mal vďaka jeho dlhej reťazovej štruktúre

vysokú viskozitu a malú vodivosť pri pokojových teplotách. Veľmi dobré výsledky malo EC a DMC v iných koncentráciách. Rozsah operačných teplôt bol od -30 do 60 °C bez výraznej zmeny parametrov akumulátora. Podarilo sa vytvoriť elektrolyt do ešte nižších teplôt, avšak tam už začína limitovať parametre akumulátora záporná elektróda. Impedancia SEI vrstvy je pri nízkych teplotách vysoká a rastie počas činnosti. [30] [31]

Elektrolyt so soľou LiPF_6 a karbonátovými rozpúšťadlami sa výrazne mení pri zvýšených teplotách. Roztok mení farbu a objavujú sa v ňom zrazeniny. Je to spôsobené zmenou vodivosti a spektroskopických vlastností. Stupeň rozkladu závisí na teplote a štruktúre karbonátu, pričom je pozorovaná pri teplote nad 70 °C po 2-3 dňoch, pri vyššej teplote sa doba rapídne skracuje. Na obrázku 21 je zobrazená spektroskopia elektrolytu pred tepelným pôsobením a tepelnom pôsobení. Je vidieť iné produkty okrem samotných karbonátov EC, DEC, DMC a DEC.



Obrázok 21: Spektroskopia elektrolytu pred (horný obrázok) a po (dolný obrázok) pôsobení teploty 85 °C počas 160 hodín

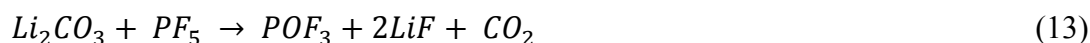
Rozkladné produkty vzniknuté vysokou teplotou majú vplyv na vodivosť samotného elektrolytu. Vodivosť LiPF_6 v 1:1:1 EC:DMC:DEC sa znížila približne o 25 % behom prvých 26 hodín pri skladovaní pri teplote 85 °C. Po 48 hodinách sa naďalej pozorovalo tmavnutie a vytváranie čiernych pevných látok v roztoku. [32]

5.2. Vodivé soli pre elektrolyty

Prerekvizity elektrolytických solí v lítium-iónovom akumulátore:

- 1) Vysoká tepelná a chemická stabilita
- 2) Schopnosť pasivácie hliníkového kolektoru od anodického rozpadu
- 3) Vysoká iónová vodivosť v rozličných nevodných roztokoch
- 4) Anióny musia byť stabilné voči oxidačnému rozkladu na katóde
- 5) Schopnosť tvoriť SEI vrstvu
- 6) Úplné rozpustenie v nevodnom roztoku a neobmedzovanie pohybu iónov lítia s vysokou mobilitou
- 7) Musí byť inertný voči ostatným častiam v akumulátore (separátor, elektródy)
- 8) Anióny môžu byť inertné elektrolytickému rozpúšťadlu
- 9) Anióny by mali byť netoxické a zostávali stabilné voči tepelným reakciám s elektrolytickými rozpúšťadlami a ostatnými časťami [33]

V súčasnosti najčastejšie používaným elektrolytom je zmes karbonátu so soľou LiPF_6 . Táto soľ má vysokú iónovú vodivosť, avšak veľmi ľahko podlieha hydrolyze a rozkladá sa pri mierne zvýšenej teplote. Tepelná nestabilita je spôsobená dvoma faktormi: vysoký rovnovážna konštanta rozkladu $\text{LiPF}_6 \leftrightarrow \text{PF}_5 + \text{LiF}$ a vysoká reaktivita vzniknutého PF_5 s organickými rozpúšťadlami. Okrem toho môže zhoršiť stabilitu SEI vrstvy na zápornej elektróde sériou reakcií napríklad s Li_2CO_3 :



Výsledkom tejto a iných reakcií s vrstvou SEI vzniká plyn a tým sa zvyšuje tlak vnútri akumulátora. Prvý problém je možné vyriešiť. Bolo zistené, že rozpustenie malého množstva (0,05 wt. %) LiF do LiPF_6 potlačí rovnovážnu rozkladnú reakciu. Výsledkom riešenia druhého problému bolo zoslabenie reaktivity PF_5 malého množstva prísady. Vzhľadom na elektrónovú vlastnosť PF_5 , veľmi vhodnou prísadou by bola prísada bohatá na elektróny. Ideálne by bolo keby nezasahovala, respektíve len veľmi málo ovplyvňovala rovnovážny rozklad, ktorý bol spomenutý ako prvý faktor tepelnej nestability. Príkladom takého materiálu je tris(2,2,2-trifluoroetyl)fosfát (TTFP). [8]

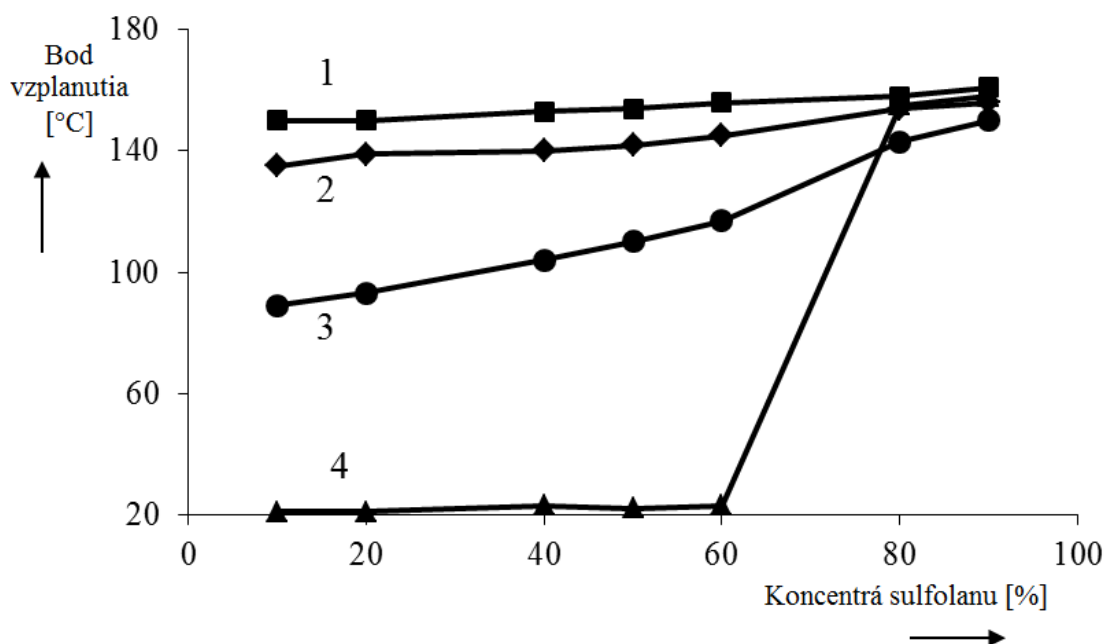
Nové soli pre lítium-iónové akumulátore s vyššou iónovou vodivosťou a chemickou stabilitou sú veľmi žiadúce. V tabuľke 5 sú zobrazené najčastejšie používané soli. Je vidieť, že doteraz najpoužívanejšia soľ LiPF_6 má najvyššiu vodivosť. [34]

Tabuľka 5: Vybrané soli a ich vlastnosti [34]

Soľ	Vodivosť [mS/cm]	Problém
LiPF ₆	8,5	rozklad
LiBF ₄	2,9	malá vodivosť
LiClO ₄	5,1	explozivita
LiCF ₃ SO ₃	1,5	malá vodivosť
LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	7	korózia Al
LiN(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂	5,7	malá vodivosť

5.3. Rozpúšťadlo sulfolan pre vodivé soli

Sulfolan patrí medzi polárne rozpúšťadlá. Medzi jeho výhody patrí vysoká permitivita, skvelá tepelná stabilita a odolnosť voči silným oxidačným potenciálom. Medzi nevýhody patrí napríklad vysoká viskozita, malá vodivosť a vysoký bod tuhnutia. Sulfolan má vysoký bod vzplanutia. Pri pokojovej teplote dochádza k vznieteniu pri 500 až 600 °C, preto je vhodný pre bezpečné akumulátory. Ako zobrazuje obrázok 22, sulfolan sa dá použiť aj na zvýšenie bodu vzplanutia iných rozpúšťadiel s určitou koncentráciou. Podobne ako prídanie sulfolanu pomôže zvýšiť bod vzplanutia, prídanie iných polárnych rozpúšťadiel zvýši malú vodivosť sulfolanu. [35]



Obrázok 22: Prídanie sulfolanu na zvýšenie bodu vzplanutia: 1. sulfolan + EC, 2. sulfolan + propylene carbonate, 3. sulfolane + dimethyl sulfoxide, 4. sulfolane + DC [35]

6. Vlastné meranie

V praktickej časti budú merané záporné elektródy zo základných materiálov grafit a LTO s elektrolytmi EC, DMC, Sulfolan a DMF pomocou meracieho prístroja VMP-300.

6.1. Používané materiály a prístroje pre merania

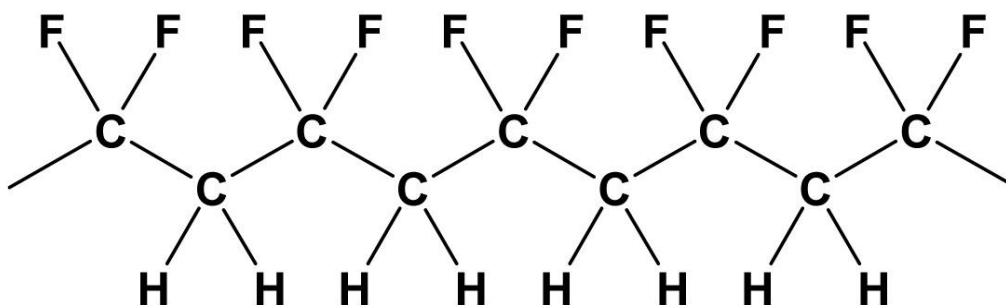
V tejto kapitole budú zhrnuté používané materiály pre merania a základné informácie o meracom prístroji VPM-300.

6.1.1. Základné materiály pre zápornú elektródu

Na meranie sa používal prírodný grafit a LTO. Prírodný grafit COND 5995 bol od firmy Graphite Kropfmuehl Group. Tento grafit mal čistotu 99,5 %. Veľkosť zŕn sa pohybovala v rozmedzí 5,5 – 7 μm . LTO bol od firmy Sigma-Aldrich, mal spinelovú štruktúru. Čistota dosahovala viac ako 99 %. Veľkosť častíc bola ≤ 100 nm.

6.1.2. Spojivo

Ako spojivo sa v tejto práci používalo PVDF (Polyvinylidene-florid). PVDF je v kontakte s elektrolytom elektrochemicky stabilné. Medzi jeho hlavné vlastnosti patrí nemenné vlastnosti vo veľkom rozsahu teplôt, vynikajúca mechanická pevnosť, tuhosť a húževnatosť, chemická odolnosť. Taktiež je vysoko odolné voči UV žiareniu, je samozhásivé a nenasákavé. Čistota sa pohybuje nad 99,5 %.



Obrázok 23: Chemická štruktúra PVDF

6.1.3. Rozpúšťadlo pre spojivo

Požívané rozpúšťadlo pre PVDF bolo NMP (n-Metyl-2-pyrrolidón). Jedná sa o priesvitnú kvapalinu žltkastej farby s teplotou varu 204 $^{\circ}\text{C}$, silne absorbuje vlhkosť. Patrí do skupiny organických bipolárnych aprotických rozpúšťadiel s obsahom vody $<0,1$ %. Vyrába sa reakciou butyrolaktónu s metylamínom. Je toxické, horľavé a tekavé. Čistota je vyššia ako 99,5 %. Používa sa v oblasti petrochemického priemyslu, pesticídov, textilného priemyslu, medicíny a elektrotechnického priemyslu.

6.1.4. Používané elektrolyty

Hlavne pri nízkych teplotách limituje roztok elektrolytu výkon akumulátoru. Určuje iónovú mobilitu medzi elektródami a silno ovplyvňuje charakter povrchových filmov vytvorených na zápornej elektróde z grafitu. Používaný elektrolyt v tejto práci sa skladal zo soli LiPF₆ a z rozpúšťadiel EC (ethyl karbonát) s DMC (dimethyl karbonát, Sulfolanu alebo Sulfolanu s NN dimethylformamide (DMF)).

EC je pri pokojovej teplote bezfarebná kryštalická pevná látka, prakticky bez zápachu a rozpustná vo vode. Používa sa ako polárne rozpúšťadlo. DMC môže vzniknúť z EC transterifikáciou metanolom. Je bezfarebná, horľavá organická kvapalina. Používa sa ako rozpúšťadlo.

6.1.5. Príprava elektrolytu so Sulfolanom

Na prípravu elektrolytu sa použila soľ LiPF₆ s molárnou koncentráciou 151,91 g/mol. Jeden elektrolyt sa bude skladať iba z rozpúšťadla sulfolan, druhý bude obsahovať kombináciu sulfolanu a NN dimethylu formamidu v objemovom pomere 50:50. Potrebnú hmotnosť soli vypočítame podľa vzorca:

$$m = M * c * V [g], \text{ pričom} \quad (14)$$

M je Molárna koncentrácia soli [g/mol]

c je koncentrácia, v našom prípade 1 molárna koncentrácia

V je objem, v našom prípade sme chceli zarobiť $2 * 10^{-3}$ litru

$$m = 151,91 * 1 * 2 * 10^{-3} = 0,30382 \text{ g}$$

6.1.5. Prístroj VMP-300

Na meranie vlastností a záporných elektród sa používal prístroj VMP-300 od firmy Biologic. Ide o multikanálový galvanostat/potenciostat, ktorý sa mimo testovania akumulátorov používa aj pre fundamentálnu elektrochémiu, senzorku, fotovoltaičné články a iné materiály. Obsahuje úplne na sebe nezávisle pracujúce kanály. Štandardný potenciostat vo VMP-300 poskytuje $\pm 10V$ referenčného napätia, maximálny prúd ± 500 mA. Rad deviatich širok pásma zabezpečuje stabilitu v širokej palete experimentov. Najmenší rozsah prúdov sú pA a na tomto rozsahu sa dá doceliť ultra malého prúdu 76 aA. Súčasťou tohto prístroja je počítačový softvér EC-Lab. Prístroj obsahuje 70 meracích techník, ktoré sa používajú v aplikáciách pri voltometrii. V rámci týchto techník môže užívateľ prepojiť až 100 sekvencií s rôznymi parametrami.

6.2. Postup práce

Používané nástroje na prípravu hmoty museli byť riadne umyté v demineralizovanej vode a izopropyl alkohole, aby nedošlo k zaneseniu nečistôt do pripravenej hmoty. Na výrobu 0,5 g hmoty sa použili 3 ml rozpúšťadla NMP, do ktorého sa nechalo rozpustiť 10 % z celkovej hmotnosti elektródy PVDF. Po dôkladnom rozpustení sa pridalo 10 % Super P (neznámy výrobca) alebo 10 % C65 od firmy Timcal a nechalo asi 10 minút miešať a následne sa pridala aj základná hmota zápornej elektródy a to prírodný grafit COND 5995 alebo LTO. Miešanie prebiehalo po dobu 20-24 hodín.

Dobre vymiešaná hmota sa pomocou valčeka (200 μm) naniesla na medenú fóliu a nechala sušiť po dobu asi jednej hodiny. Hmota tvorená z LTO sa sušila približne tri hodiny. Z vysušenej hmoty sa vysekali kolieska o priemere 18 mm a následne sa vylisovali po dobu 20 sekúnd pod tlakom 2 tony na cm^2 . Pomocou váh sa následne odvážila vyseknutá elektróda. Čistá hmotnosť základného elektródového materiálu sa určila odčítaním hmotností medenej fólie, spojiva a Super P. Táto hmotnosť slúžila na následné určenie prúdu a výpočet kapacity. Elektróda tvorená LTO sa navyše nechala sušiť vo vákuu.

Umytá cela spoločne s elektródovým materiálom sa vložila do rukavicového boxu, v ktorom bola atmosféra tvorená argónom. Na spodok cely sa vložilo lítium, naň separátor na ktorý sa pomocou pipety nalialo 130 μl elektrolytu. Následne sa separátor zakryl elektródou. Pred vybratím z boxu musela byť cela poriadne zatvorená, aby sa dovnútra nedostal kyslík.

Pomocou meracieho zariadenia VMP-300 sa prevádzalo galvanostatické meranie (GPLC) a meranie cyklickej voltametrie (CV). V prostredí programu EC-lab sa vybral kanál, na ktorom by malo prebehnúť meranie. Prúd sa vypočítal podľa vzorca:

$$I = C_{\text{teor}} * m * C \quad [\text{mA}] \quad (14)$$

C_{teor} Teoretická kapacita materiálu [mAh/g]

m Hmotnosť materiálu [g]

C Nabíjací konstanta = 0,2

Minimálne napätie bolo v prípade grafitovej elektródy nastavené na 0V voči referenčnej elektróde, pri elektróde LTO to bol 1V.

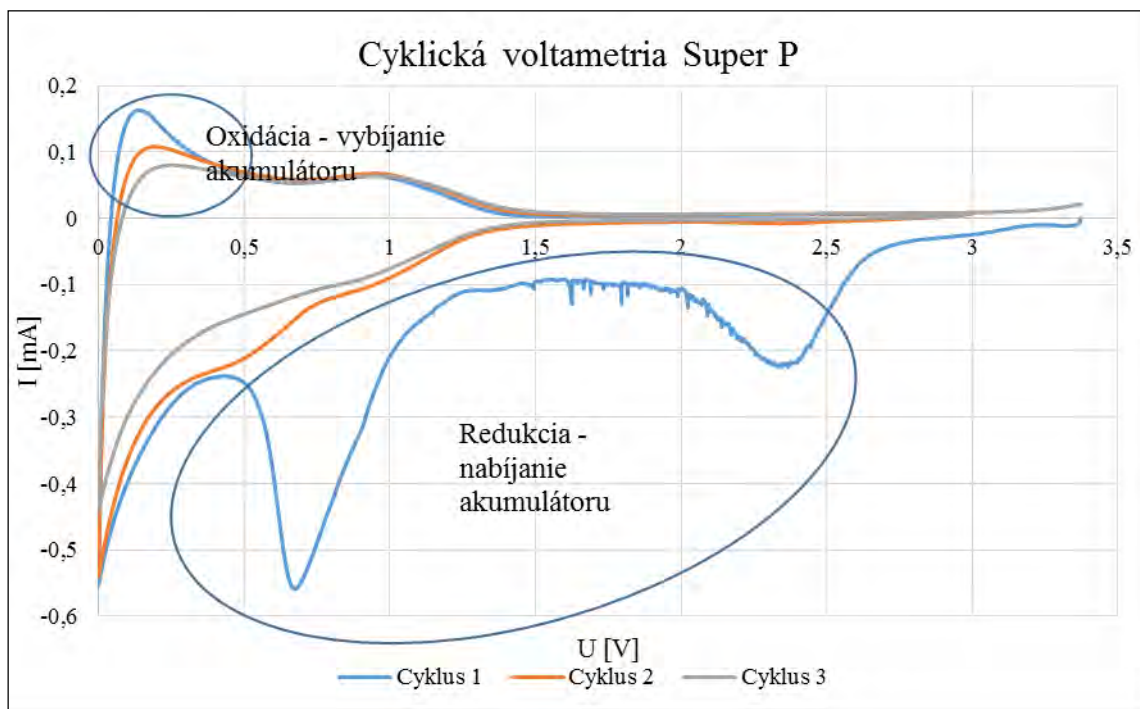
6.3. Výsledky meraní

Merania elektród tvorených z materiálov LTO a grafit prebiehali pri pokojovej teplote a teplotách 40,60,80 $^{\circ}\text{C}$ v rúre. Výsledkom boli nabíjacie a vybíjacie charakteristiky.

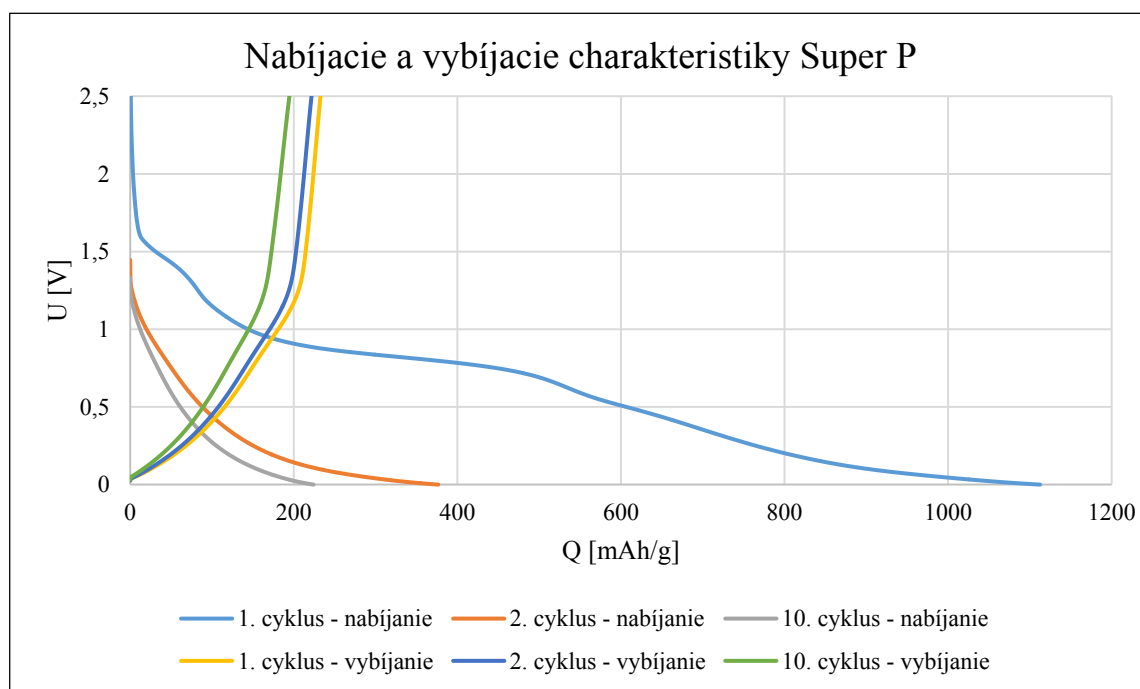
6.3.1. Meranie Super P a C65

Super P a C65 sú uhlíkové materiály, ktorý sa používajú ako vodivostné prísady do záporných elektród. Ako už bolo rozobrané v teoretickej časti práce, tento materiál má aj

kapacitu, ktorá prispieva k celkovej kapacite akumulátoru. Aby sa zistilo ako kapacitne ovplyvňuje tento materiál celkovú kapacitu, bolo potrebné jeho zmeranie. Testované elektródy sa skladali z 90 % Super P alebo C65 a 10 % spojiva PVDF.



Obrázok 24: Tri cykly cyklickej voltametrie Super P pri pokojovej teplote



Obrázok 25: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky Super P pri pokojovej teplote

Na obrázku 24 je znázornená cyklická voltametria Super P. Pri prvom cykle je redukčná krivka, obsahujúca až dva výrazné píky, ktoré budú ovplyvňovať kapacitu akumulátoru. Len druhý pík nachádzajúci sa pri 2-2,5 V bude ovplyvňovať výrazne aj LTO

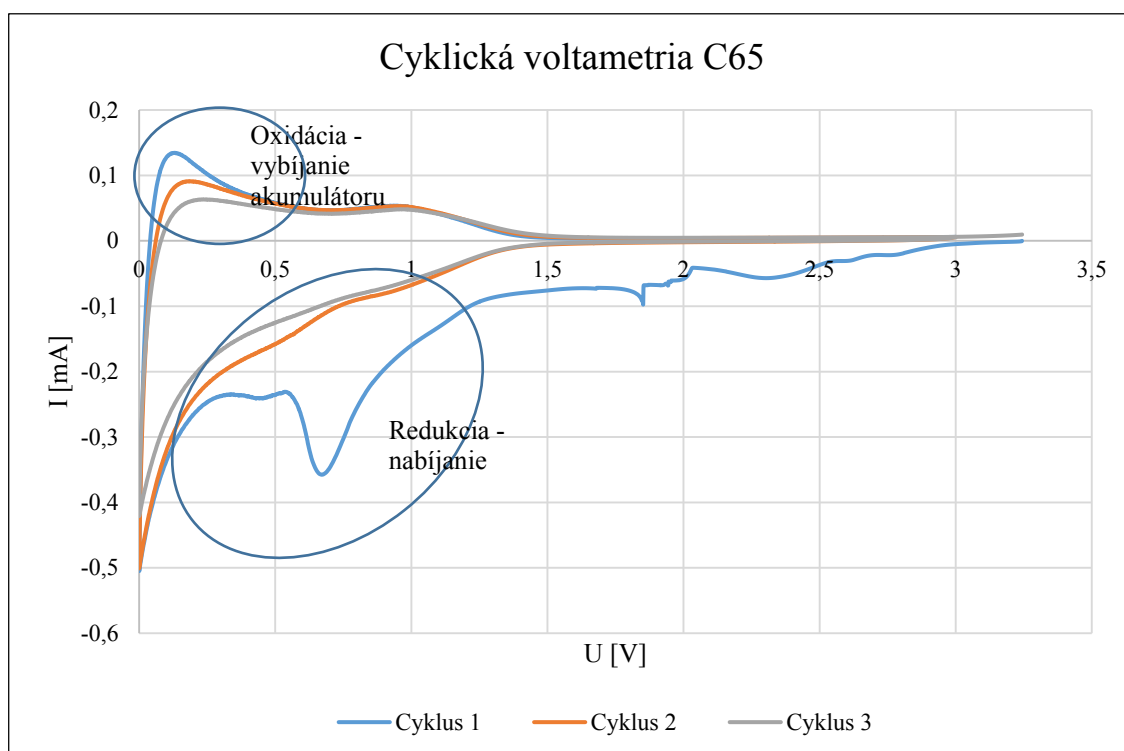
materiál, keďže ten sa cykluje až od 1 V vs. Li. Vysoké rozdiely medzi prvým cyklom a ostatnými, hlavne v redukčnej časti naznačujú, že bude vysoká nevratná kapacita. Tá je lepšie viditeľná na obrázku 25. V prvom cykle sa akumulátor nabije až na 1112 mAh/g. Hodnota vybijacej kapacity je 233 mAh/g. Príklady výpočtov nevratnej kapacity a Kolumbijskej účinnosti:

$$Q_{nev} = Q_{nab} - Q_{vyb} = 1112 - 233 = 879 \text{ mAh/g}$$

$$Q_{nev} = \frac{Q_{nab} - Q_{vyb}}{Q_{nab}} * 100 = \frac{1112 - 233}{1112} * 100 = 79 \%$$

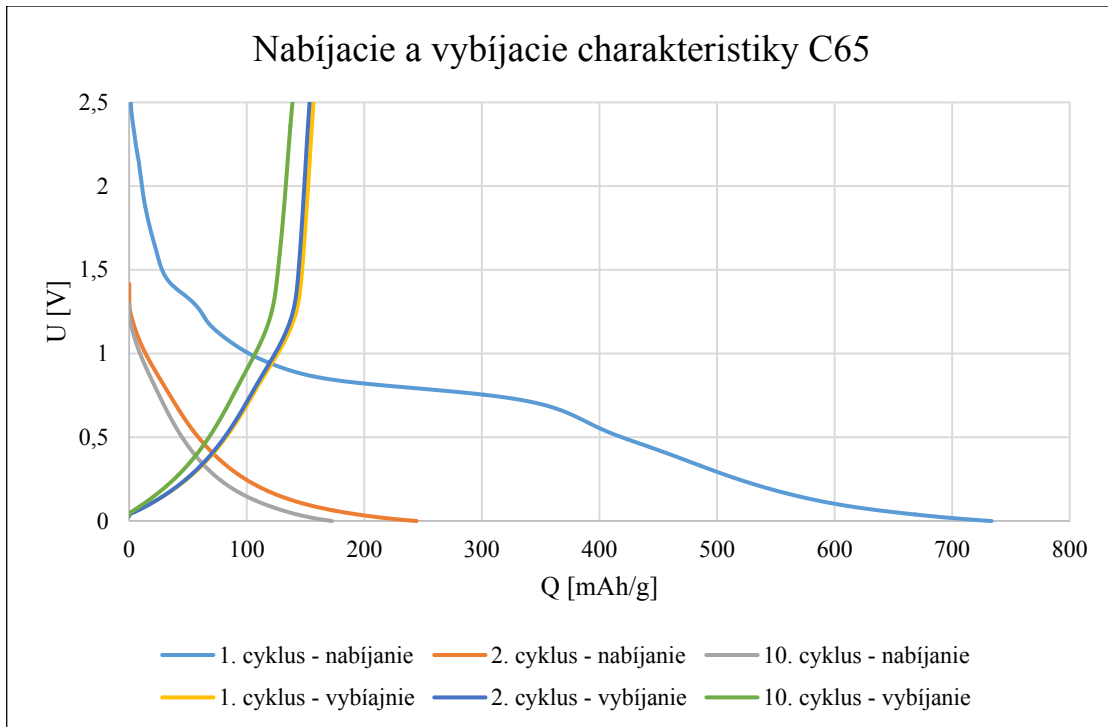
$$CE = \frac{Q_{vyb}}{Q_{nab}} * 100 = \frac{233}{1112} * 100 = 21 \%$$

Nevratná kapacita Super P je až 879 mAh/g, čo je 79 %. Z nabíjajúcich a vybijajúcich charakteristík je vidieť aj kapacitu pri určitom potenciále. Je zrejmé, že od 1 V je kapacita v prvom cykle pomerne vysoká, pričom v druhom cykle výrazne klesne. Z toho je viditeľné ako bude ovplyvňovať Super P prísada merania kapacity s prírodným grafitom a LTO. V prvom cykle im bude zväčšovať vratnú i nevratnú kapacitu, pričom grafitu to bude oveľa výraznejšie, pretože sa nachádza v celom jeho potenciálovom okne.



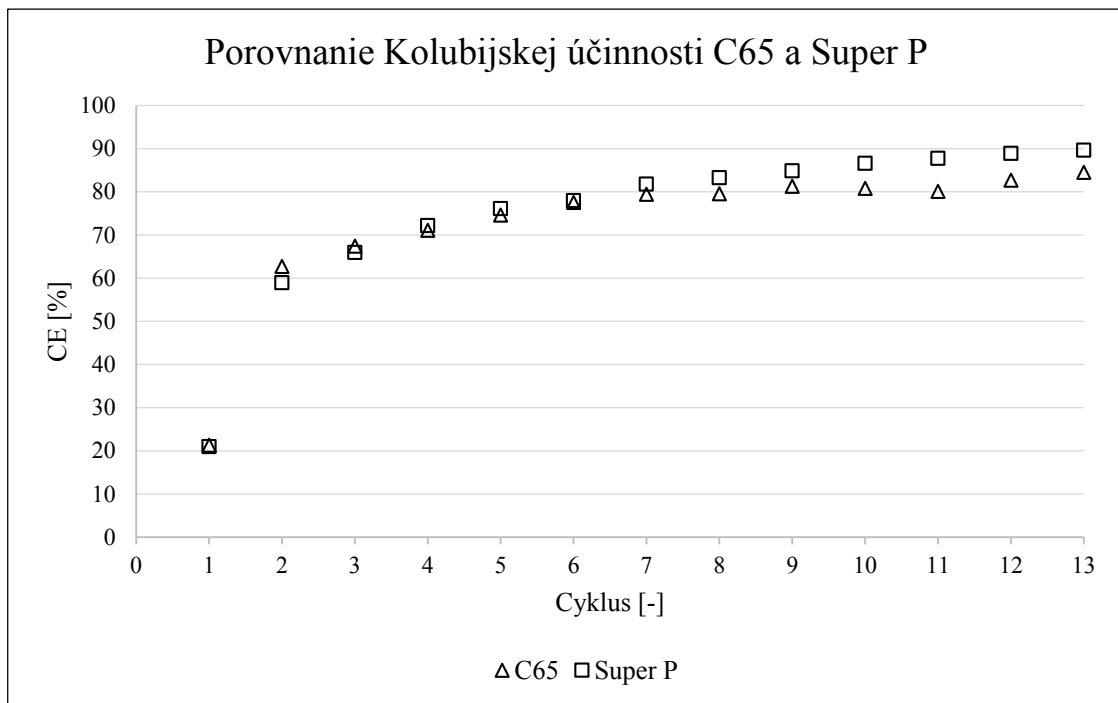
Obrázok 26: Tri cykly cyklickej voltametrie C65 pri pokojovej teplote

Na obrázku 26 je vidieť jeden výrazný pík medzi 0,6 až 0,8 V. Druhý pík, ktorý bol v prípade Super P veľmi výrazný, pri C65 je len veľmi málo badateľný, preto sa predpokladá aj nižšia kapacita nad 1V v prvom cykle, než ako to bolo pri Super P.



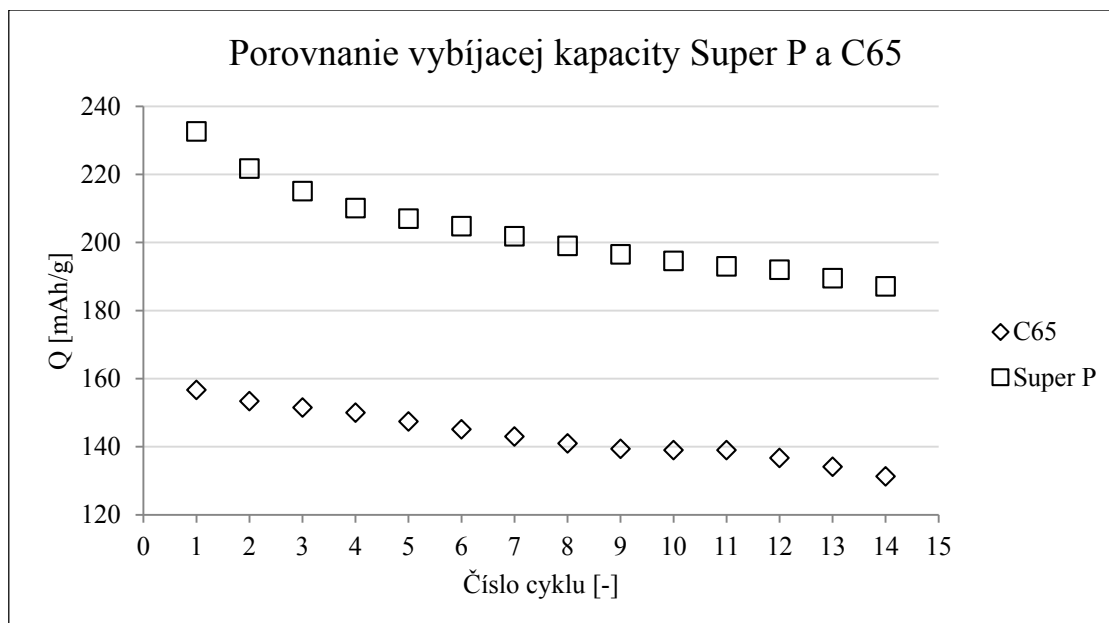
Obrázok 27: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky C65 pri pokojovej teplote

Obrázok 27 nám len potvrdzuje predpoklad, ktorý sme prebrali pri cyklickej voltometrii s C65. V prvom cykle sa nabije na 730 mAh/g, v desiatom cykle je táto hodnota 172 mAh/g. Ako aj v prípade Super P, aj C65 má vysokú nevratnú kapacitu v prvom cykle. Porovnanie kolumbijskej účinnosti (CE) Super P a C65 je na nasledujúcom grafe.



Obrázok 28: Porovnanie Kolubijskej účinnosti C65 a Super P

Účinnosti oboch vodivých prísad majú zrovnateľné účinnosti v trinástom cykle má Super P účinnosť 90 %, C65 85 %.



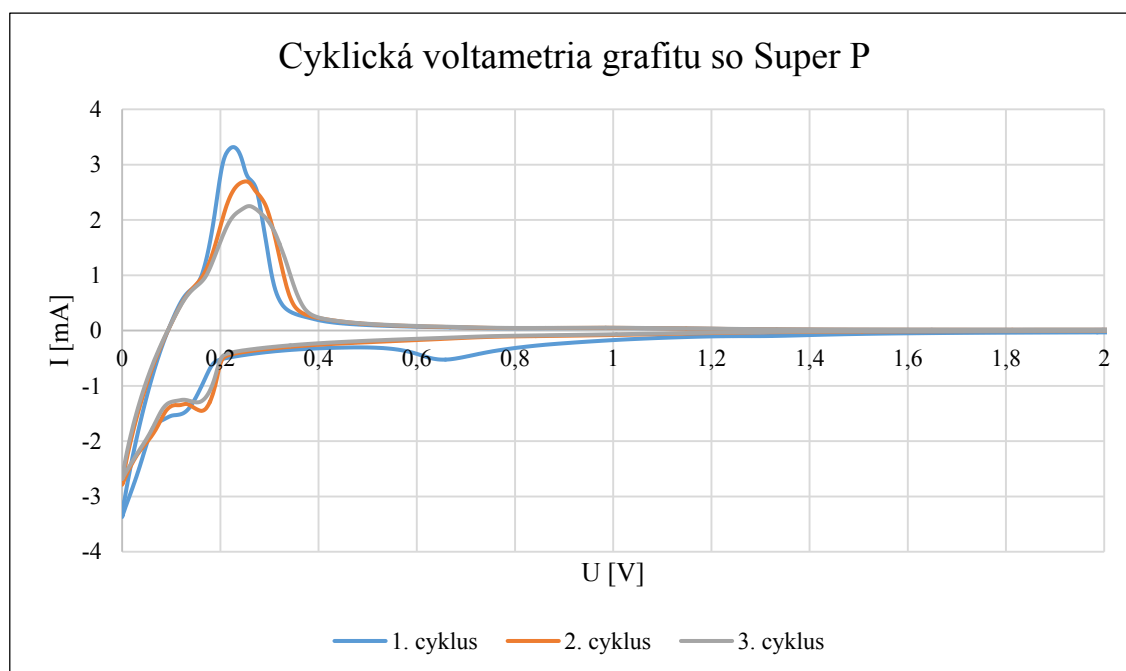
Obrázok 29: Porovnanie vybijacej kapacity Super P a C65 pri pokojovej teplote

Super P bude viac ovplyvňovať kapacitu v nasledujúcich meraniach ako C65. V prvom cykle to bude v prípade Super P 233 mAh/g, pri C65 157 mAh/g.

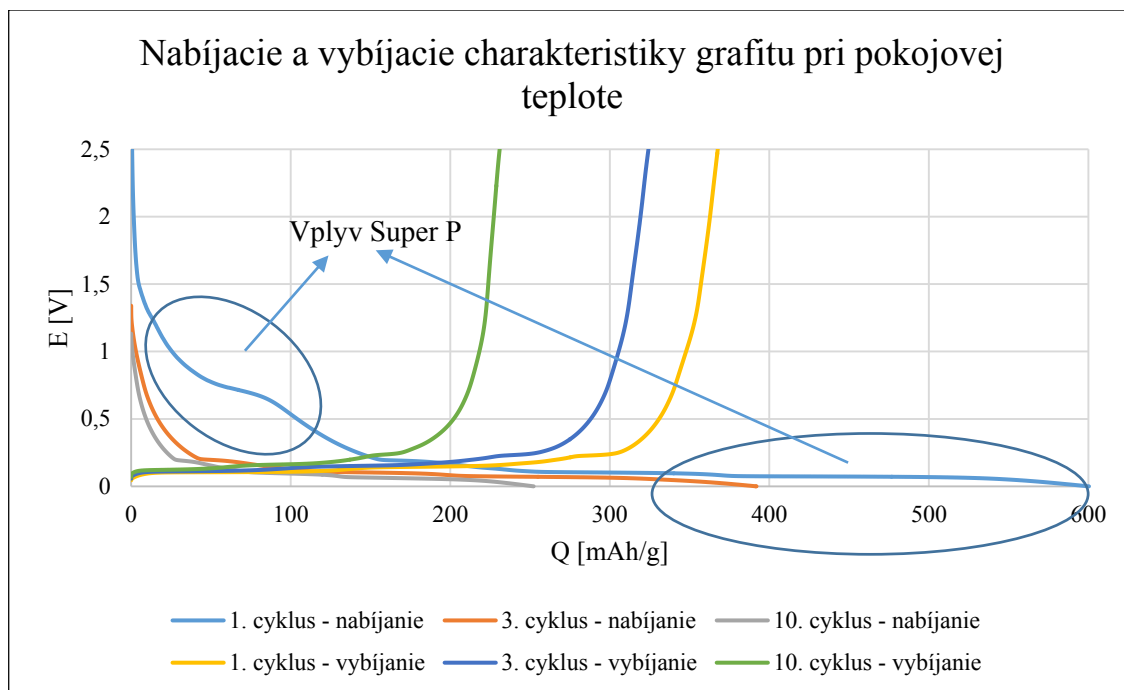
6.3.2. Merania s prírodným grafitom

Základom záporných elektródových hmôt bude v týchto meraniach prírodný grafit COND 5995 s hmotnostným podielom 80 %, vodivostná prísada Super P alebo C65 s hmotnostným podielom 10 % a spojivo PVDF bude obsahovať ostatných 10 %.

6.3.2.1. Merania prírodného grafitu so Super P s EC-DMC elektrolytom



Obrázok 30: Cyklická voltametria grafitu so Super P pri pokojovej teplote



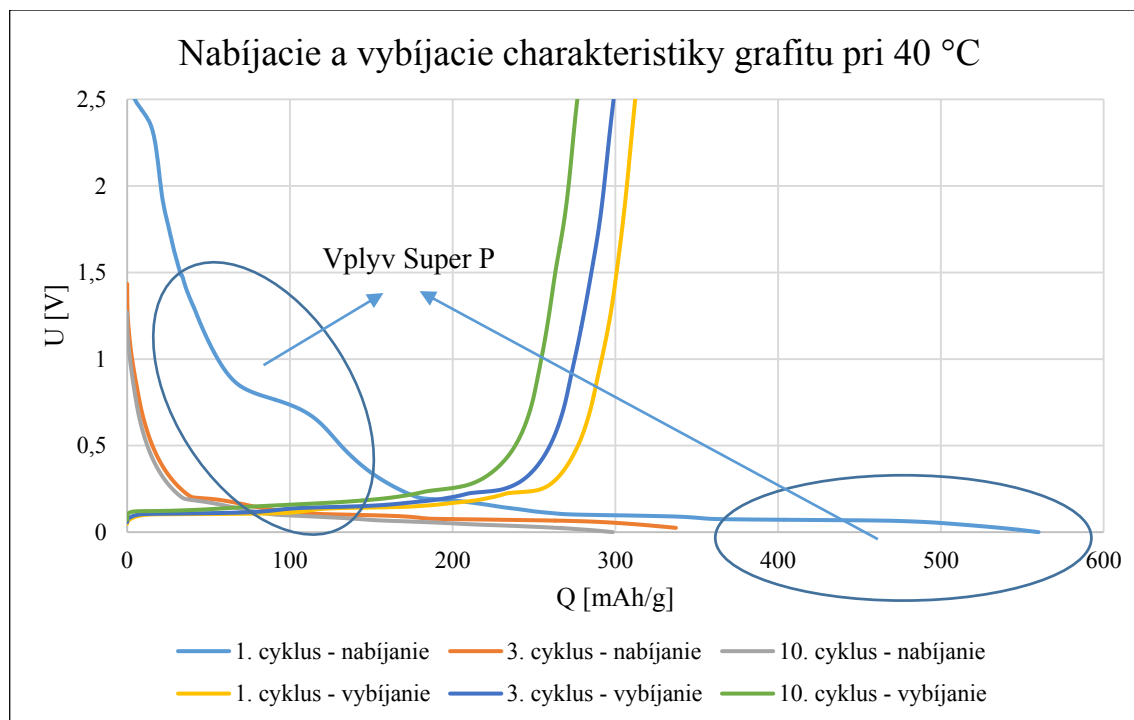
Obrázok 31: Nabíjacie a vybijacie charakteristiky grafitu pri pokojovej teplote

Cyklická voltametria nám na obrázku 30 zobrazuje, že najväčšie nabíjanie bude prebiehať v rozmedzí napätí od 0 V do 1 V. Vyšší rozdiel vo veľkosti píkov v prvom a druhom cykle nám ukazuje, že bude vyššia nevratná kapacita.

Tabuľka 6: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť grafitu pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	600	368	232	39	61
2.	439	339	100	23	77
3.	392	324	68	17	83
10.	252	231	21	8	92

Vysoké hodnoty po prvom nabíjacom cykle sú spôsobené vodivej prísadou Super P. V prvom cykle sa akumulátor nabil na kapacitu až 600 mAh/g, pri vybijaní sme dostali kapacitu 367 mAh/g. Vplyv Super P je vidieť aj na charakteristike nabíjania. V ostatných cykloch sú charakteristiky typické pre grafit. Pred použitím sa elektróda nevysušila vo vákuu, to spôsobilo, že Super P nedosahovalo takých parametrov ako v teoretickom úvode. Nevratná kapacita je až 39 %, čo je tiež spôsobené aj vplyvom Super P, keďže samotné Super P má nevratnú kapacitu okolo 50 %. V desiatom cykle sa táto kapacita zastavila na hodnote 231 mAh/g, nevratnej kapacite 8 % a Kolumbijskej účinnosti 92 %.

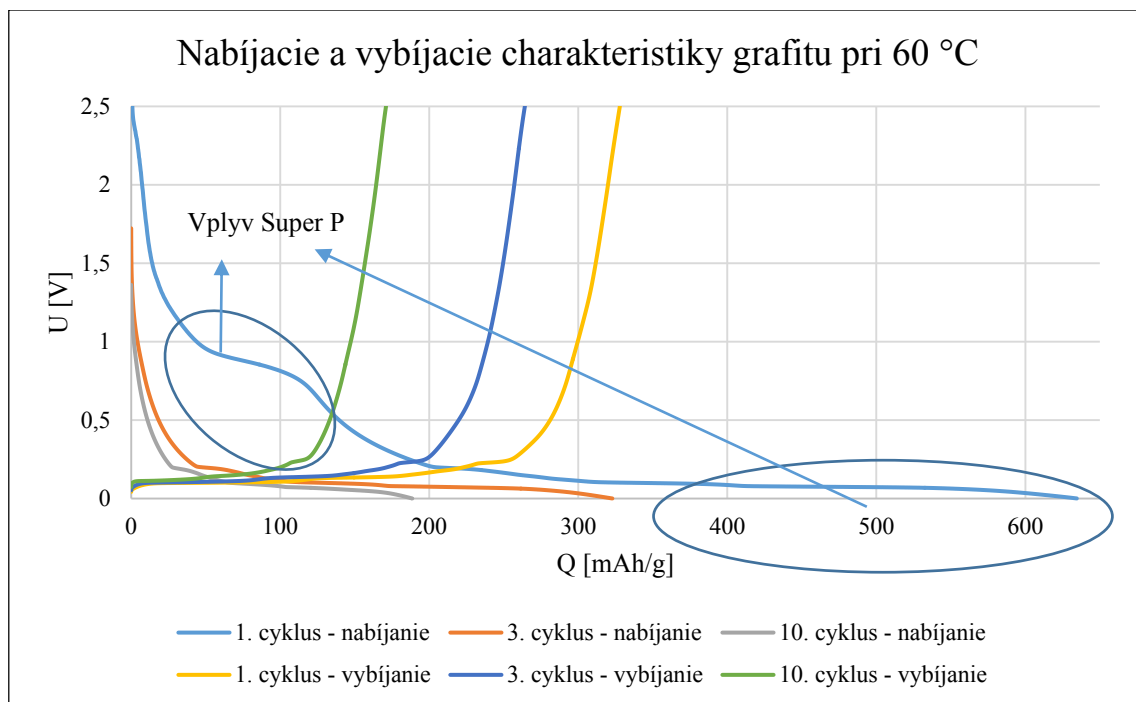


Obrázok 32: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky pri 40 °C

Tabuľka 7: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť grafitu pri 40 °C

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	560	312	248	44	56
2.	377	305	72	19	81
3.	360	299	61	17	83
10.	298	276	22	7	93

Pri 40 °C sa ešte nepredpokladalo zmeny kapacity vplyvom teploty. Dosiahnutá kapacita bola v prvom cykle menšia ako pri pokojovej teplote, avšak v desiatom cykle bola menšia straty kapacity na hodnotu 276 mAh/g oproti 231 mAh/g pri pokojovej teplote.

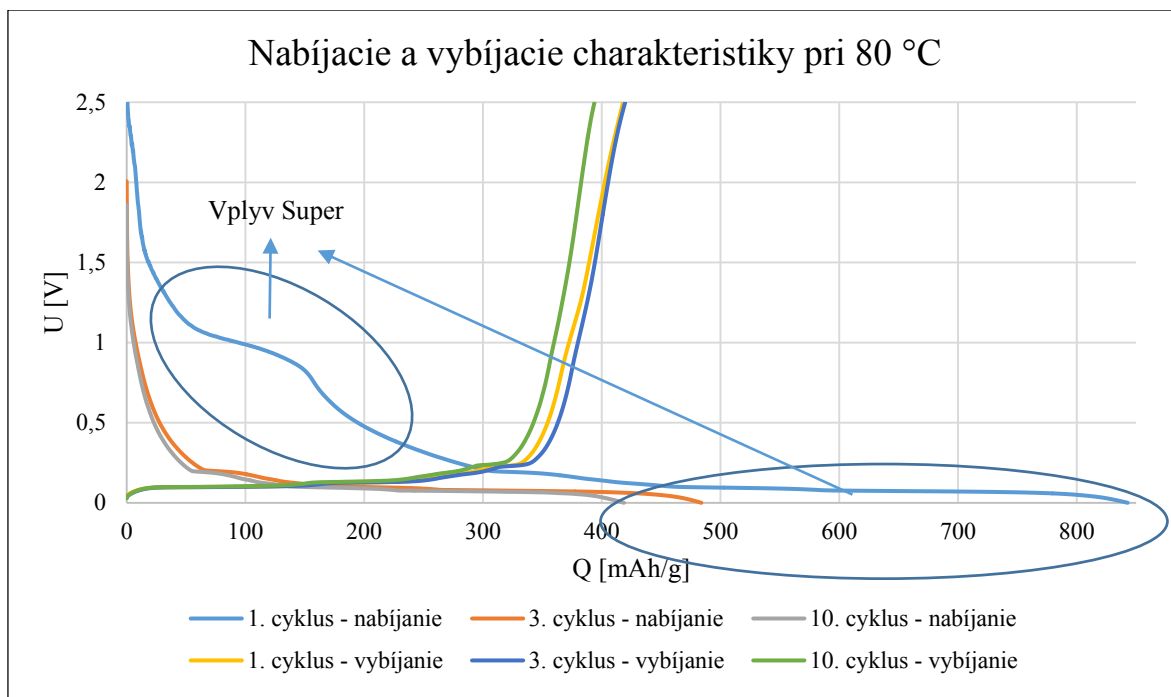


Obrázok 33: Nabíjacie a vybijacie charakteristiky grafitu pri 60 °C

Tabuľka 8: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť grafitu pri 60 °C

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	634	328	306	48	52
2.	373	285	88	24	76
3.	322	264	58	18	82
10.	188	171	17	9	91

Používaný elektrolyt pri vyšších teplotách degraduje a tým záporne prispieva ku strate kapacity. Veľkosť kolumbijskej účinnosti bola v prvom cykle iba 52 %, nižšia ako pri nižších teplotách. V desiatom cykle síce bola 91 %, avšak kapacita bola oproti pokojovej teplote a teplote 40 °C nižšia. Pri 60 °C cyklovaním kapacita oveľa rýchlejšie padala ako pri 40 °C. Pri desiatom cykle dosahovala kapacity len 171 mAh/g.

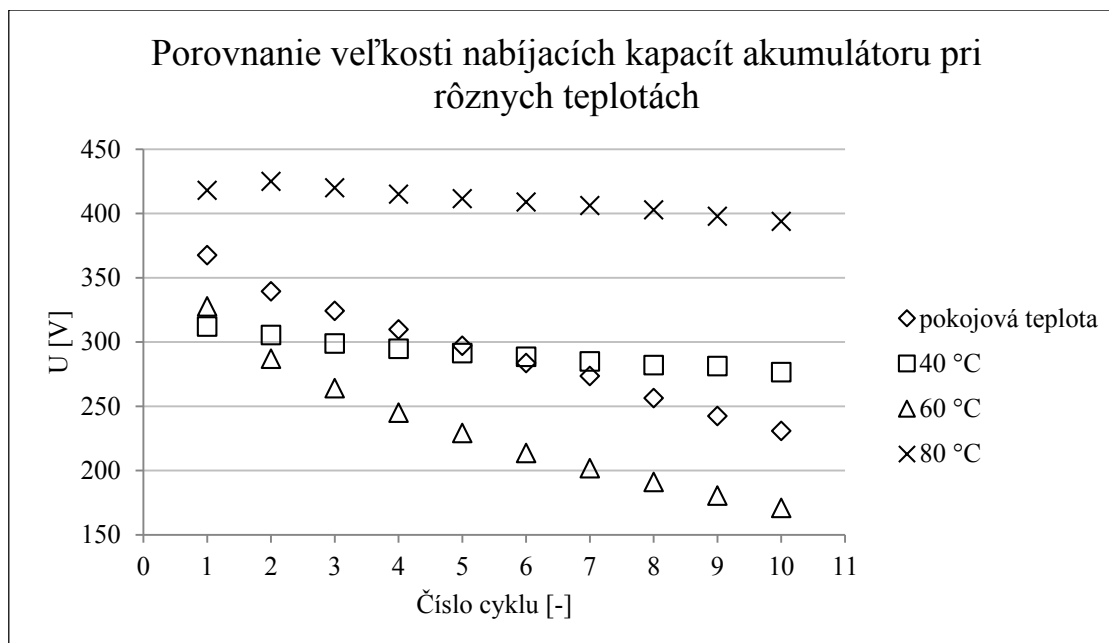


Obrázok 34: Nabíjacie a vybijacie charakteristiky pri 80 °C

Tabuľka 9: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť grafitu pri 80 °C

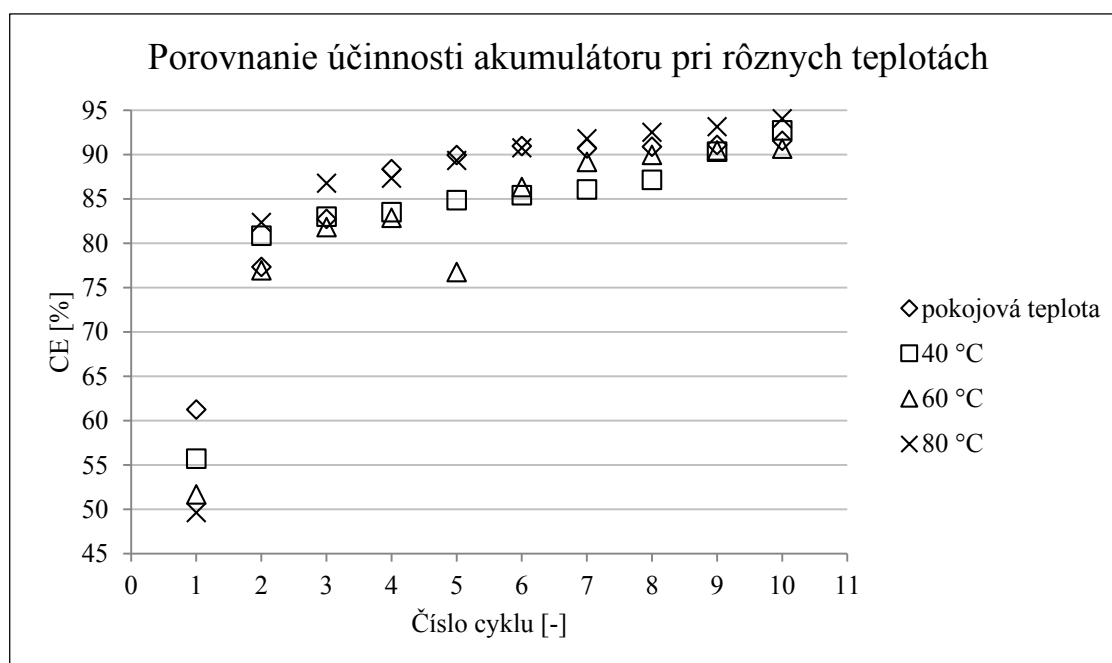
Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	842	418	424	50	50
2.	516	425	91	18	82
3.	484	420	64	13	87
10.	418	394	24	6	94

Pri teplote 80 °C sa predpokladalo oveľa väčšie zníženie kapacity ako pri 60 °C. Meranie však dopadlo inak a vybijacia kapacita v treťom cykle (419 mAh/g) bola rovnaká ako v prvom vybijacom cykle (418 mAh/g), čo je v porovnaní s teoretickou kapacitou väčšia až o 44 mAh/g a v desiatom cykle predstavovala až 393 mAh/g. Nevratná kapacita bola v desiatom cykle iba 6 % a kolumbijská účinnosť 94 %. V teórii bolo rozobrané, že na to, aby Super P dosahovalo požadovaných parametrov je potreba vo vákuu pri vysokej teplote ho vysušiť. Predpokladá sa preto, že Super P prispelo k vysokým hodnotám kapacít, práve pri meraní vo vysokej teplote a rýchlosť starnutia elektrolytu sa do desiateho cyklu výrazne neprejavila.



Obrázok 35: Porovnanie vybijacej kapacity grafitu s elektrolytom EC-DMC pri rôznych teplotách

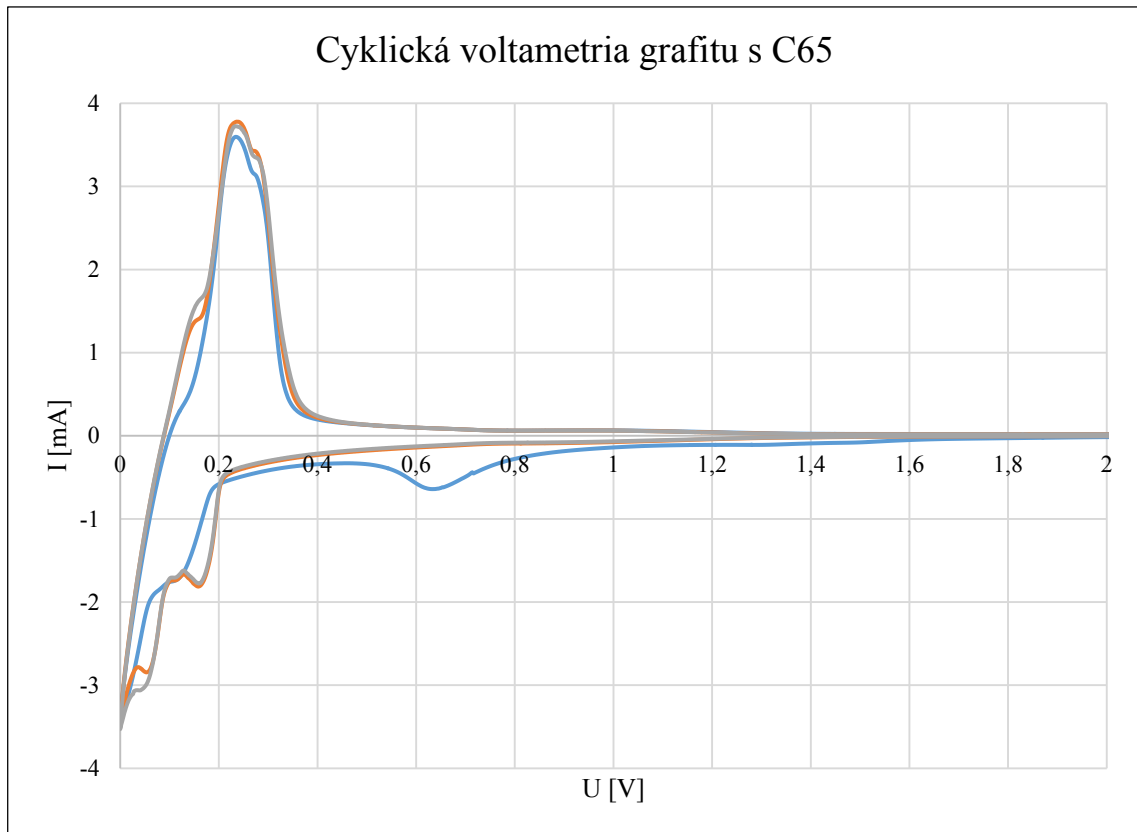
Kapacita bola najvyššia pri vyklovaní pri teplote 80 °C a dokonca presahovala veľkosť teoretickej kapacity grafitu. Kolumbijská účinnosť pri 25 a 40 °C je rovnaká v desiatom cykle, nižšia kapacita pri pokojovej teplote nastala vďaka väčšej nevratnej kapacite v druhom až ôsmom cykle. Predpokladá sa, že Super P mohlo pridať kapacitu okolo 10 mAh/g pri meraní pri pokojovej teplote a pri 40 a 60 °C.



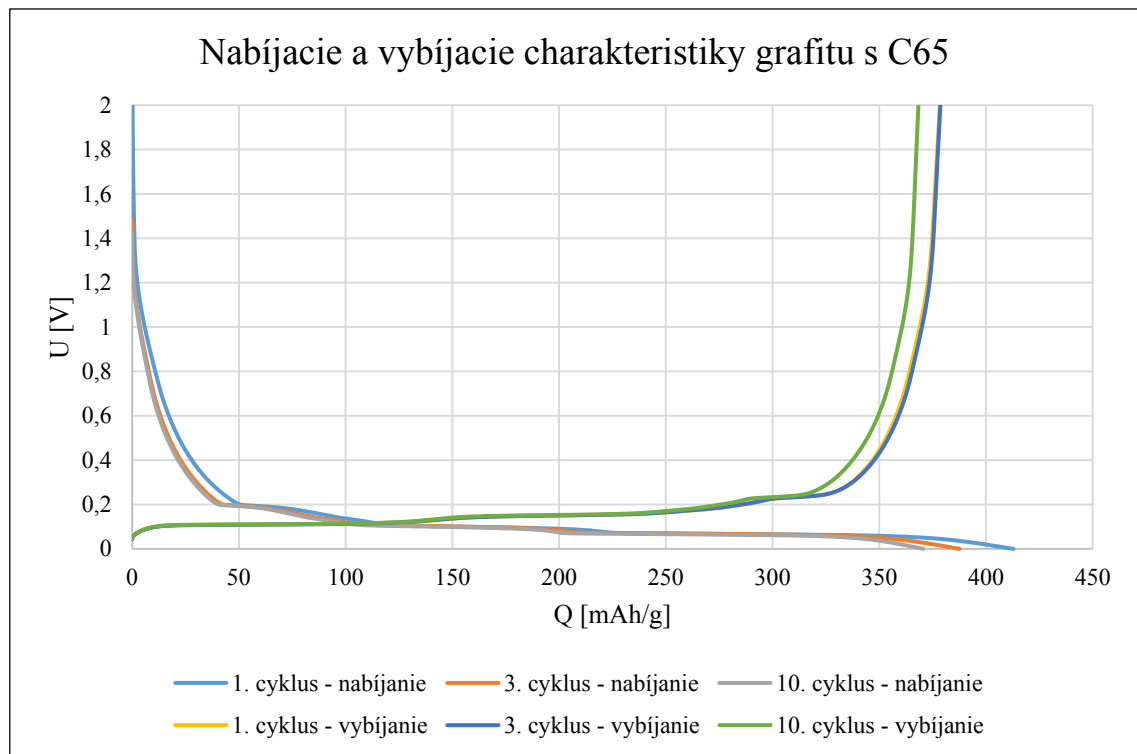
Obrázok 36: Porovnanie účinnosti akumulátora s elektrolytom EC-DMC pri určitých teplotách

Najnižšiu účinnosť bola v prvom cykle pri 80 °C iba 49%, čo bolo spôsobené aj vysokou kapacitou, akou sa nabil akumulátor v prvom cykle. V desiatom cykle bola pri 80 °C účinnosť najvyššia spomedzi všetkých meraní a to 94%. Najvyššia nameraná účinnosť bola v prvom cykle zaznamenaná pri pokojovej teplote.

6.3.2.2. Merania prírodného grafitu s C65 a EC-DMC elektrolytom



Obrázok 37: Cyklická voltametria prírodného grafitu s C65 pri pokojovej teplote



Obrázok 38: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky prírodného grafitu s C65 pri pokojovej teplote

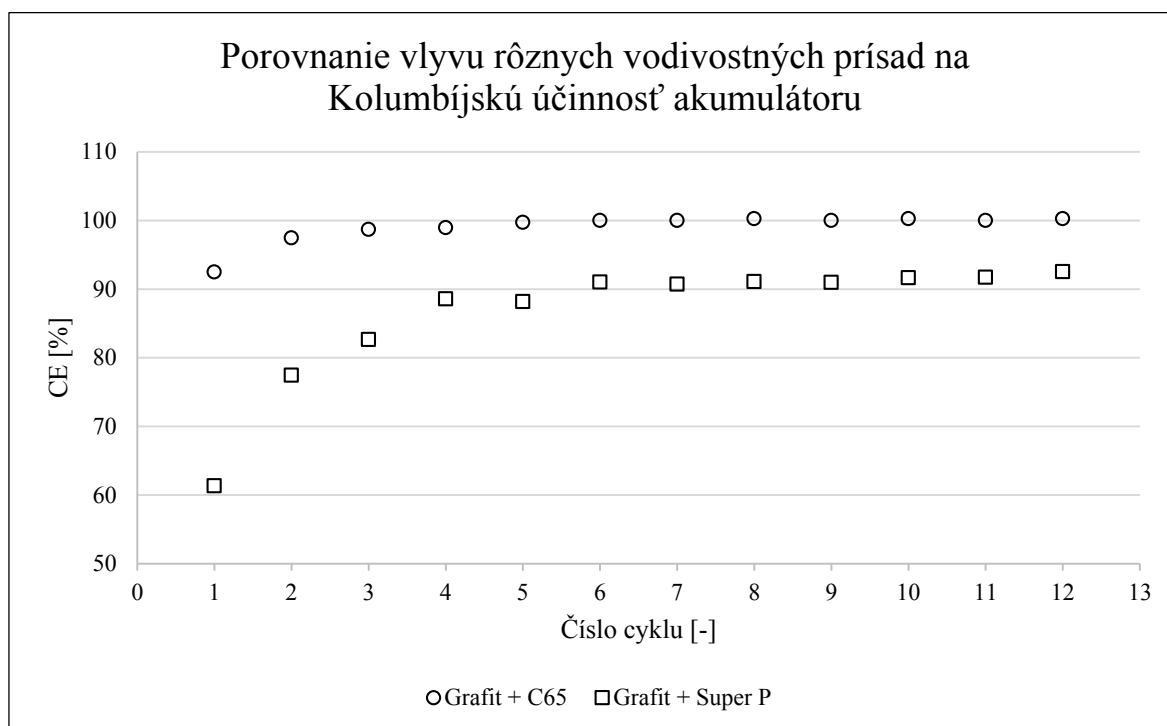
Cyklická voltametria na obrázku 37 zobrazuje, malé píkové rozdiely medzi cyklami, z toho sa predpokladá, že veľkosť nevratnej kapacity bude menšia než ako to bolo v prípade grafitu so Super P.

Meranie nabíjacích a vybíjacích charakteristík nám potvrdilo, že veľkosť nevratnej kapacity bude skutočne nižšia. Kombinácia prírodného grafitu sa zdá byť veľmi perspektívna z dôvodu pomerne vysokej kapacity aj vysokej kolumbijskej účinnosti. Tieto parametre sú dobre viditeľné na nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 10: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť grafitu s C65 pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	413	382	31	8	92
2.	394	384	10	3	97
3.	387	382	5	1	99
10.	370	370	0	0	100

6.3.2.3. Porovnanie vplyvu vodivých prísad v elektróde s grafitom

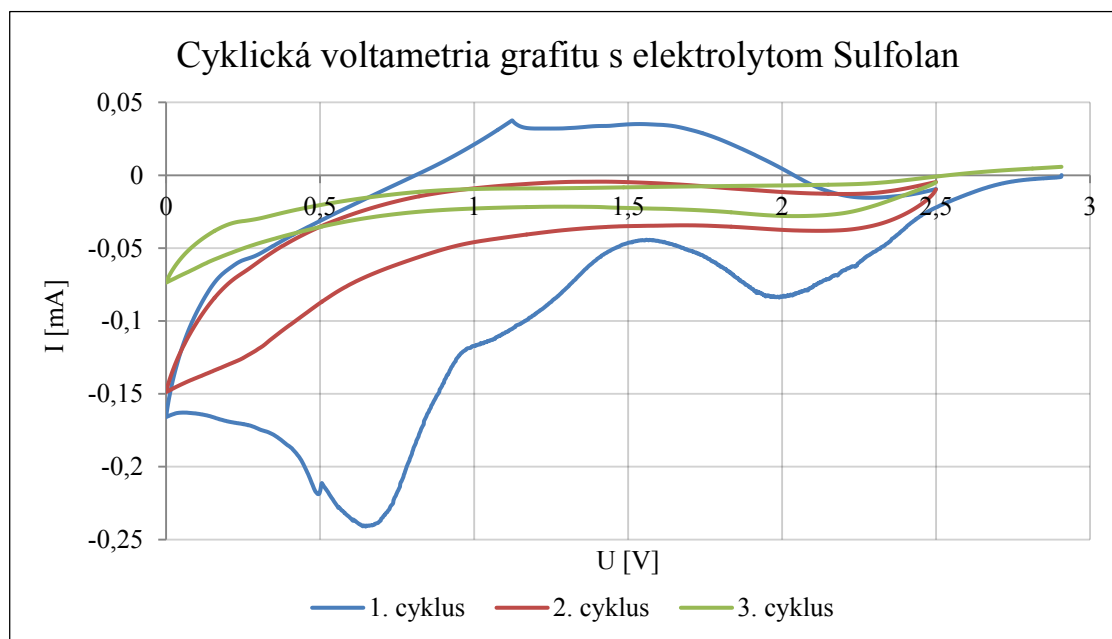


Obrázok 39: Porovnanie Kolumbijskej účinnosti vodivostných prísad s grafitom pri pokojovej teplote

Obrázok 39 nám zobrazuje ako výrazne závisí typ použitej vodivostnej prísady na Kolumbijskú účinnosť. C65 od firmy Timcal výrazne znížil veľkosť nevratnej kapacity v prvom cykle na 8% oproti 39% pri použití vodivostnej prísady Super P. Kolumbijská účinnosť bola už od piateho cyklu skoro 100 %, v neskorších cykloch dokonca túto hodnotu trochu preskočila. Tento ukazovateľ nám hovorí o tom, že vplyvom cyklovania, v prípade použitia C65, budú veľmi malé straty v kapacite. Ďalšou veľkou výhodou je aj veľkosť kapacity. Pri C65 bola kapacita až 370 mAh/g oproti 231 mAh/g pri Super P.

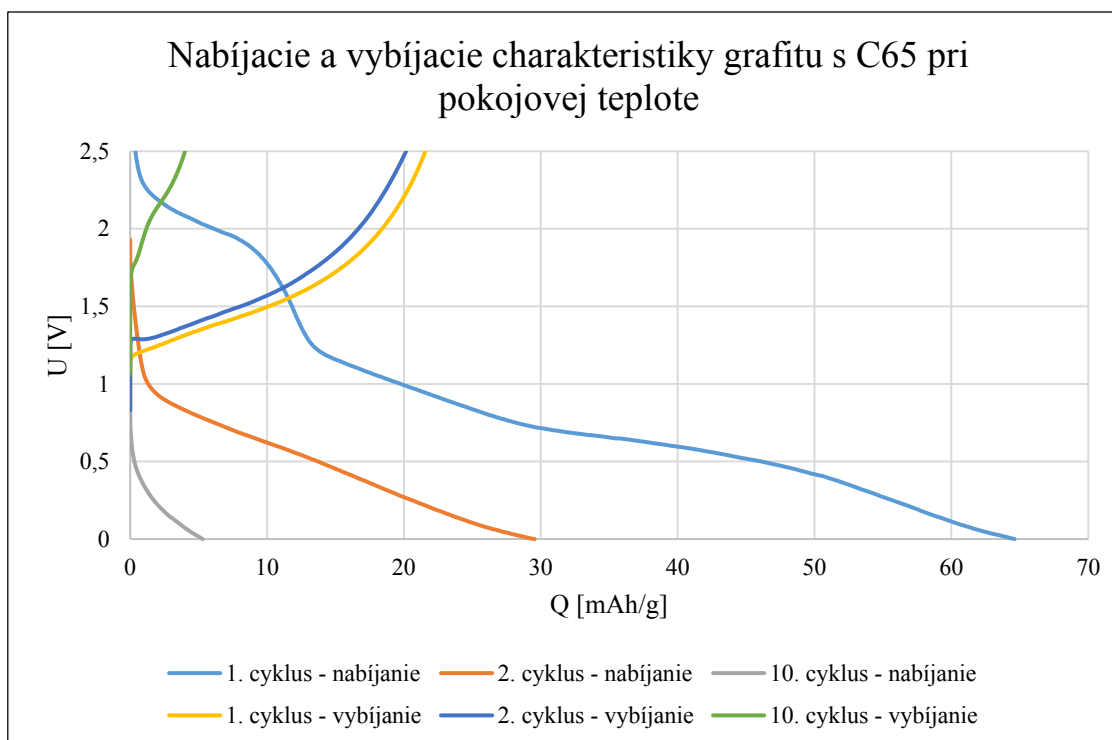
6.3.2.3. Merania prírodného grafitu s C65 a elektrolytom Sulfolan

Nasledujúce meranie elektródy zloženej z grafitu a C65 prebiehalo pri pokojovej teplote. Ako elektrolyt bol použitý Sulfolan.



Obrázok 40: Cyklická voltametria grafitu s elektrolytom Sulfolan pri pokojovej teplote

V prvom cykle cyklickej voltametrie sa najväčšia časť nabíjania odohrala pri napätí od 0,5 do 1V. Druhý výrazný pík je v okolí 2 V. Pri prvom vybíjaní je pík veľmi malý, preto sa predpokladá malá účinnosť. V ďalších cykloch nastane rýchle padnutie kapacity.



Obrázok 41: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky grafitu s C65 a elektrolytom Sulfolan pri pokojovej teplote

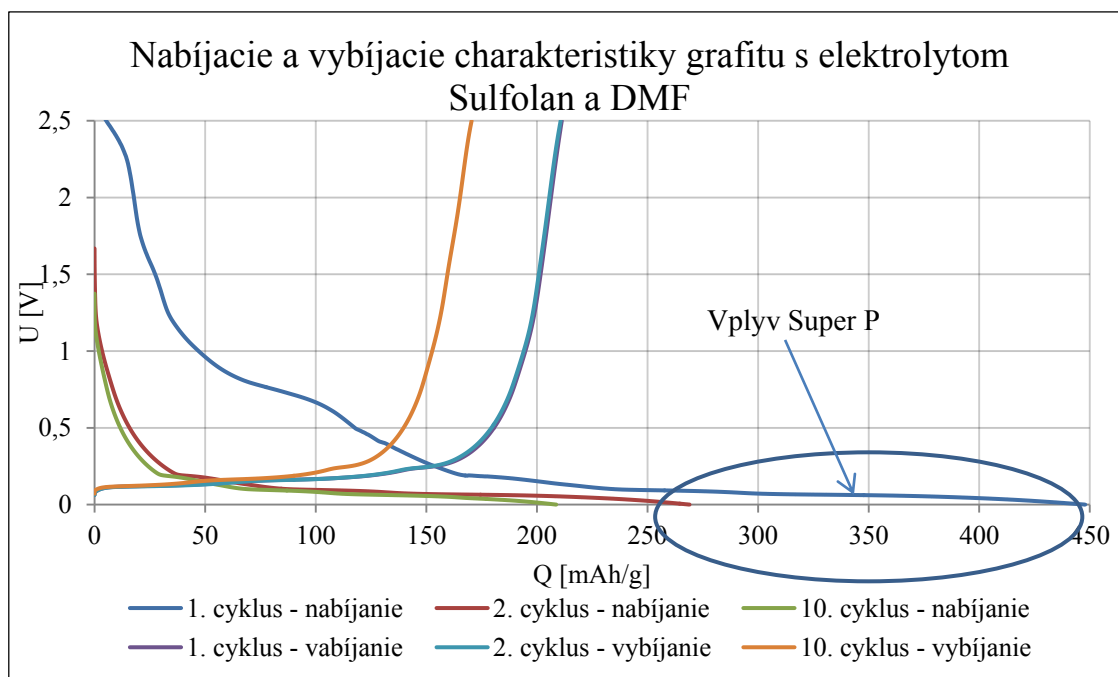
Tabuľka 11: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť grafitu so Sulfolanom pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	64,6	21,6	43	66,6	33,4
2.	29,6	20,2	9,4	31,8	68,2
3.	16,7	12,8	3,9	23,3	76,7
10.	5,1	4	1,1	21,6	78,4

Malá kapacita, veľkosť nevratnej kapacity až 66 % a veľká strata kapacity cyklovaním sú hlavnými ukazovateľmi, že prírodný grafit COND 5995 s elektrolytom Sulfolan nefungujú správne. Sulfolan reaguje s grafitom a ako je vidieť z grafu, kapacita v desiatom cykle je už zanedbateľná. V meraní pri zvýšených teplotách sa preto v prípade tejto kombinácie nepokračovalo.

6.3.2.4. Merania prírodného grafitu s elektrolytom Sulfolan a DMF

V nasledujúcom meraní bude elektróda zložená z grafitu so Super P, ako elektrolyt bude použitý Sulfolan s DMF v pomere 1:1. Meranie bude prebiehať pri pokojovej teplote.



Obrázok 42: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky grafitu s elektrolytom Sulfolan a DMF pri pokojovej teplote

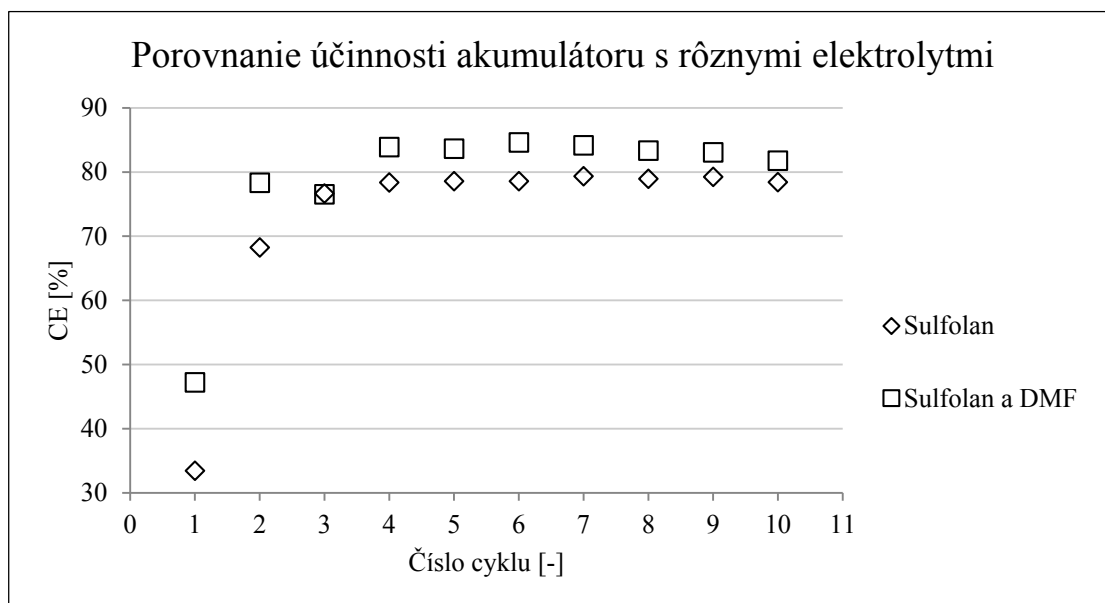
Tabuľka 12: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť grafitu so Sulfolanom a DMF pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	447,9	211,3	236,6	52,8	47,2
2.	269	210,8	58,2	21,6	78,4
3.	245,9	203,5	42,4	17,2	82,8
10.	208,3	170,4	37,9	18,2	81,8

V prvom cykle aj vplyvom vodivej prísady Super P sa akumulátor nabil na 448 mAh/g. Hodnota vybíjacej kapacity v prvom cykle bola 211 mAh/g, takže výsledná účinnosť je 47 %. Od tretieho cyklu sa účinnosť pohybovala v okolí 82 %. Vybíjacia kapacita dosiahla hodnotu v desiatom cykle 170 mAh/g.

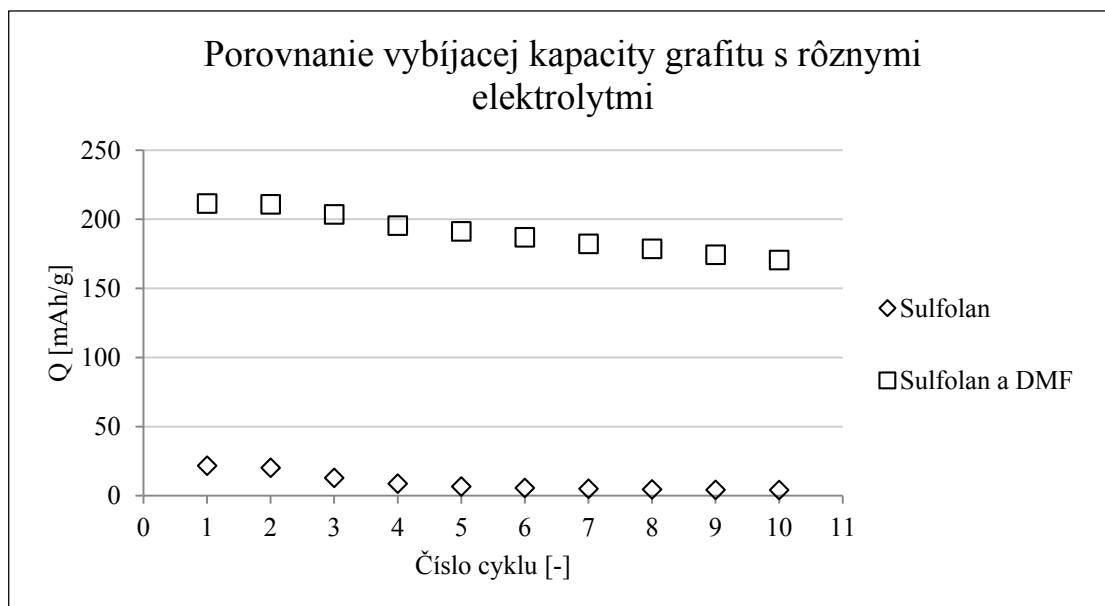
6.3.2.5. Porovnanie elektrolytov Sulfolan a Sulfolan s DMF

Veľkosť kapacity a účinnosť grafitu s elektrolytmi Sulfolan a Sulfolan s DMF budú porovnávané na nasledujúcich grafoch.



Obrázok 43: Porovnanie účinnosti akumulátora s elektrolytmi Sulfolan a Sulfolan s DMF pri pokojovej teplote

Akumulátor s elektrolytom Sulfolan má nízku účinnosť v prvom cykle – 33%, v ďalších cykloch taktiež zaostáva za elektrolytom zloženým zo Sulfolanu a DMF. V poslednom cykle sa účinnosť pohybuje okolo 80% v prípade oboch elektrolytov.



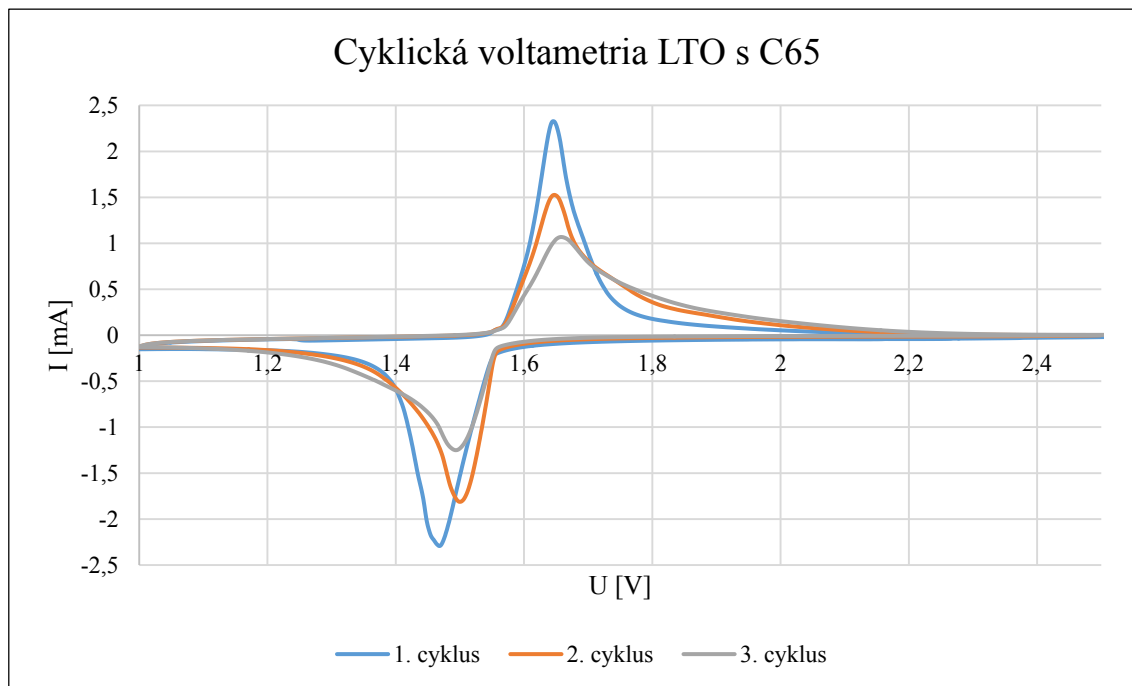
Obrázok 44: Porovnanie vybijacej kapacity grafitu s elektrolytmi Sulfolan a Sulfolan s DMF pri pokojovej teplote

Obrázok 44 zreteľne ukazuje, prečo kombinácia grafitu so Sulfolanom nemá praktické využitie. Kapacita v desiatom cykle 4 mAh/g je veľmi nízka. Naopak kombinácia grafitu a elektrolytu Sulfolan s DMF je veľmi sľubná, aj keď kapacita dosahuje hodnoty 170 mAh/g v desiatom cykle.

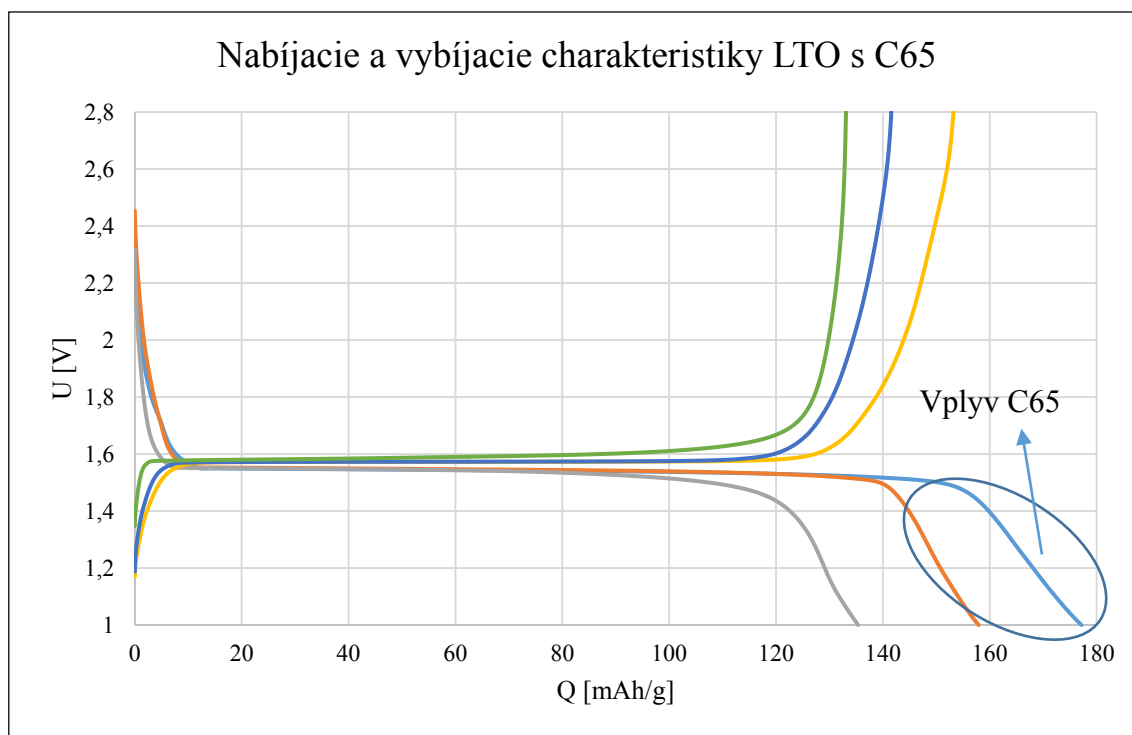
6.3.3. Merania s LTO

Základom záporných elektródových hmôt budú v týchto LTO spoločne so Super P alebo C65. Ako elektrolyt sa použije EC-DMC, Sulfolan alebo Sulfolan-DMF (dimethylformamide).

6.3.3.1. Merania s LTO s C65 a elektrolytom EC-DMC



Obrázok 45: Cyklická voltametria LTO s C65 pri pokojovej teplote



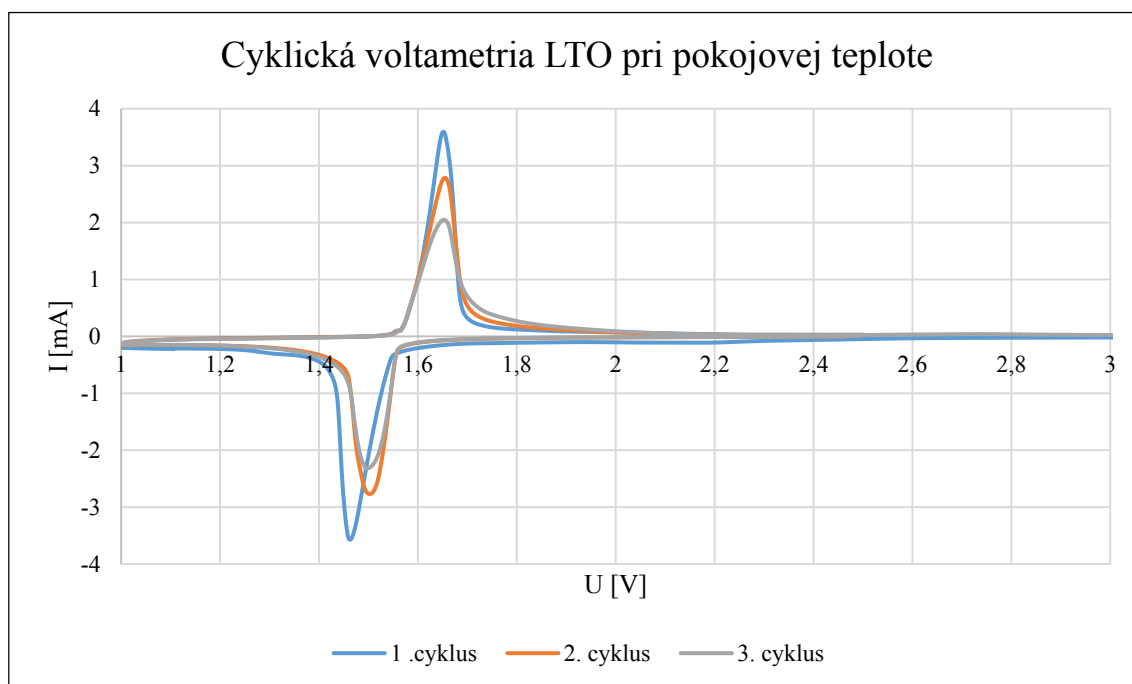
Obrázok 46: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s C65 pri pokojovej teplote

Tabuľka 13: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO s C65 pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	177	153	24	14	86
2.	158	142	16	10	90
3.	165	134	31	19	81
10.	135	131	4	3	97

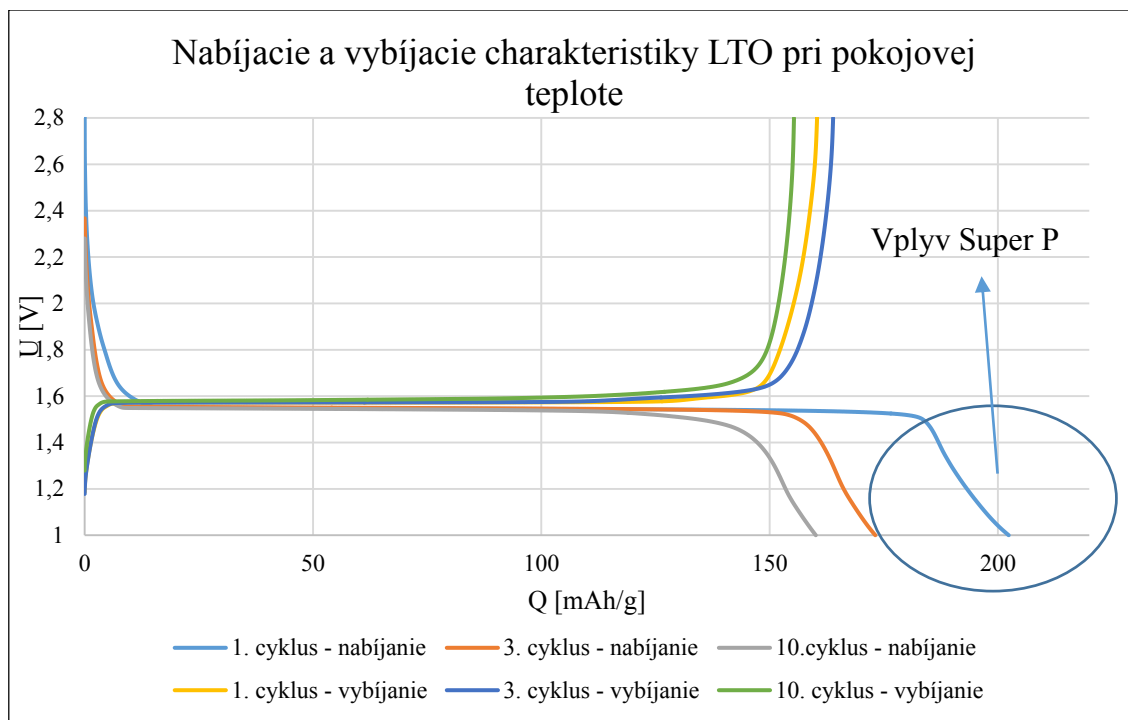
Hlavné nabíjacie píky v cyklickej voltametrii sa pohybujú od 1,4 do 1,6 V a vybíjacie píky od 1,6 do 1,8 V. V prvých cykloch je veľkosť Kolumbijskej účinnosti od 81 %, postupne sa zvyšuje a v desiatom cykle dosiahne hodnotu až 97 %, pri vybíjacej kapacite 131 mAh/g. Vplyv C65 je v tomto meraní omnoho menší ako s grafitom. Cyklická voltametria C65 na obrázku 26 nám znázorňuje, že hlavné nabíjanie je do 0,2 V, na vyššom napätí sa nabíja už len zanedbateľne.

6.3.3.2. Merania s LTO so Super P a elektrolytom EC-DMC



Obrázok 47: Cyklická voltametria LTO so Super P pri pokojovej teplote

Cyklická voltametria na obrázku 47 nám znázorňuje hlavné píky, pri ktorých bude prebiehať nabíjanie a vybíjanie akumulátora. Najväčšie nabíjanie kapacity nastáva v rozmedzí potenciálu od 1,4 do 1,6 V, vybíjanie od 1,6 do 1,8 V. Okrem hlavného nabíjacieho/vybíjacieho píku sa iné v potenciálovom okne nenachádzajú.

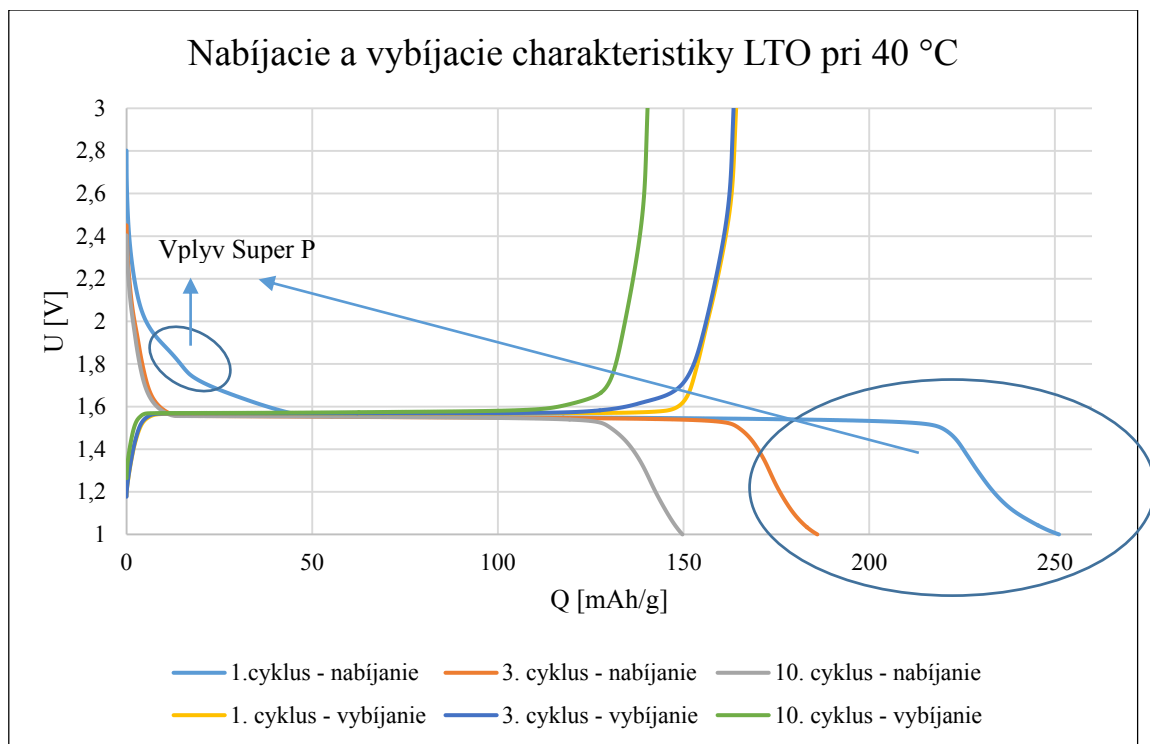


Obrázok 48: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO pri pokojovej teplote

Tabuľka 14: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	202	160	42	21	79
2.	180	164	16	9	91
3.	173	164	9	5	95
10.	160	155	5	3	97

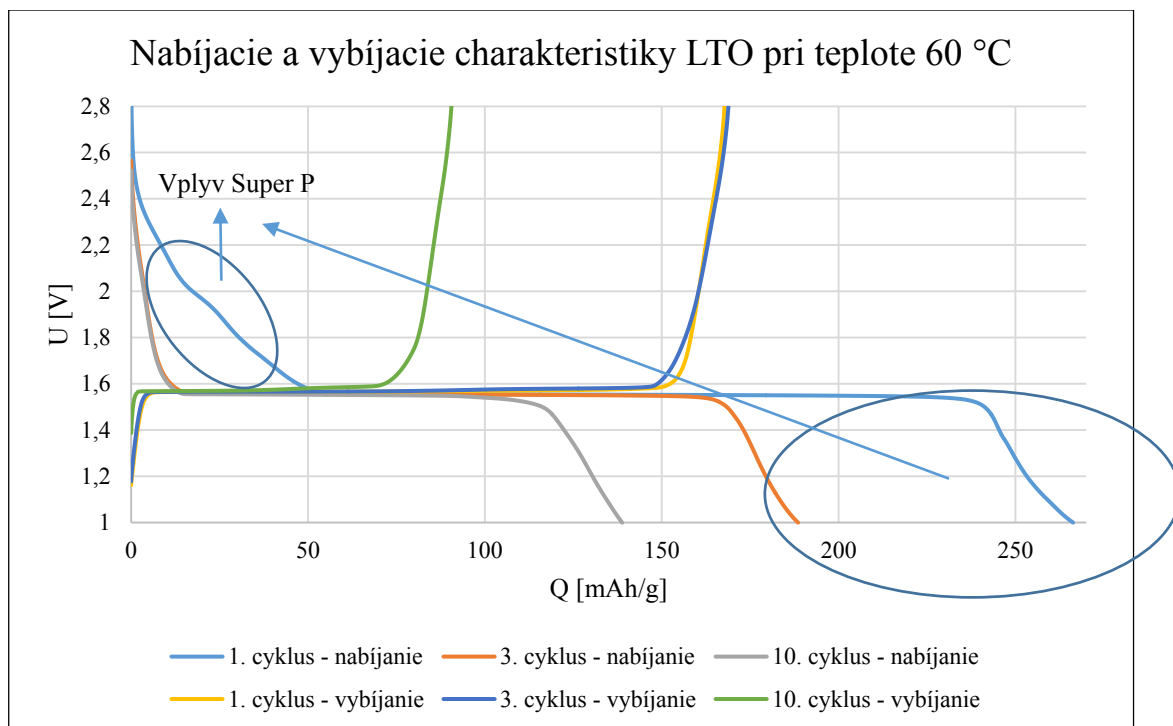
V prvom cykle mal vybíjajúcu kapacitu 160 mAh/g. V treťom cykle táto kapacita dokonca vzrástla a z akumulátoru sme dostali až 164 mAh/g. Veľká nevratná kapacita je netypická pre LTO a predpokladá sa preto, že bola dosiahnutá príspevom Super P. Kolumbijská účinnosť dosahuje v desiatom cykle až 97 %, čo je viac ako dosiahol grafit. Vplyv Super P v prvom cykle nabíjania sa výrazne neprejavil.



Tabuľka 15: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri 40 °C

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	251	164	87	35	65
2.	190	165	25	13	87
3.	186	163	23	12	88
10.	150	140	10	7	93

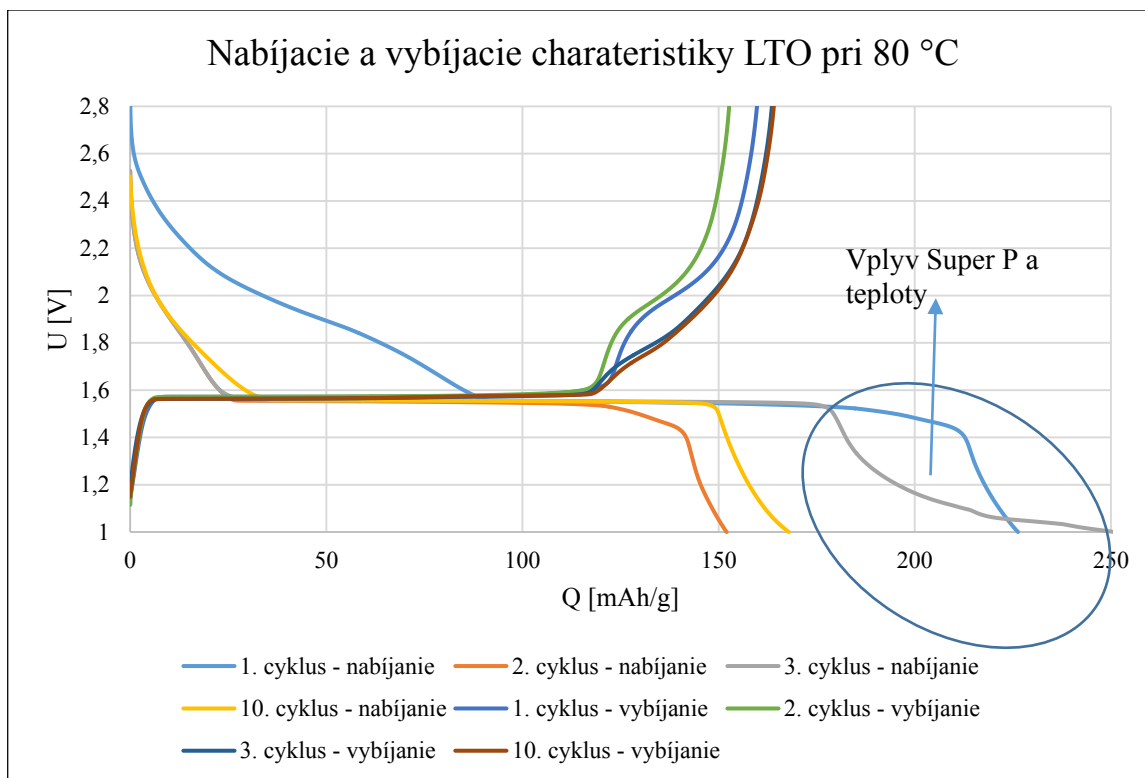
Prvé cykle sú takmer identické ako v prípade merania pri pokojovej teplote. V ďalších cykloch sa však začína prejavovať zvýšená teplota a kapacita začína viac klesať. V desiatom cykle dosahuje kapacitu 140 mAh/g oproti 155 mAh/g pri pokojovej teplote. Pri prvom nabití sa prejavil väčší vplyv Super P ako pri pokojovej teplote, čo je vidieť aj na nabíjacej charakteristike.



Tabuľka 16: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri 60 °C

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	265	168	97	37	63
2.	194	170	24	12	88
3.	189	168	21	11	89
6.	200	147	53	27	74
7.	181	137	44	24	76
10.	139	90	49	35	65

Pri prvom nabíjaní je na charakteristike vidieť výrazný vplyv Super P. Spôsobilo to vysokú nabíjajúcu kapacitu v prvom cykle. Do siedmeho cyklu sa nevratná kapacita znižovala. Zlom nastal v šiestom cykle kedy sa nevratná kapacita začala výrazne zvyšovať. V desiatom cykle kapacita klesla už iba na 90 mAh/g a nevratná kapacita bola až 28 mAh/g, čo je najväčšia spomedzi všetkých meraní z LTO aj grafitu.

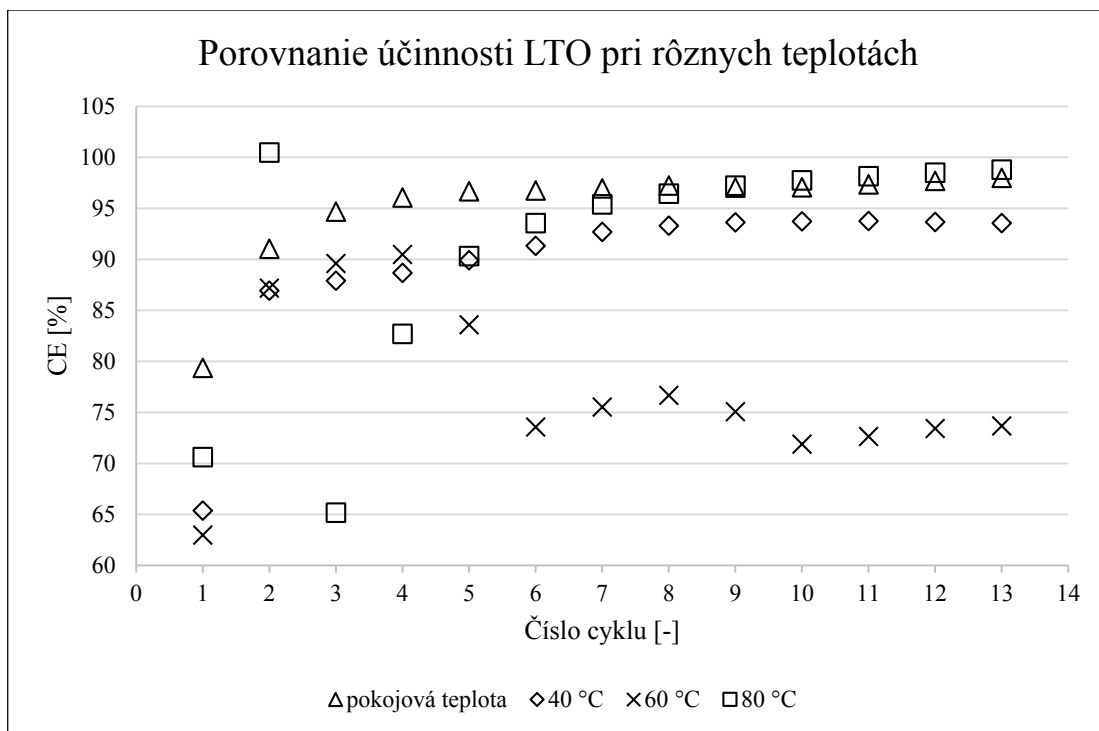


Obrázok 51: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom EC-DMC pri 80 °C

Tabuľka 17: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri 80 °C

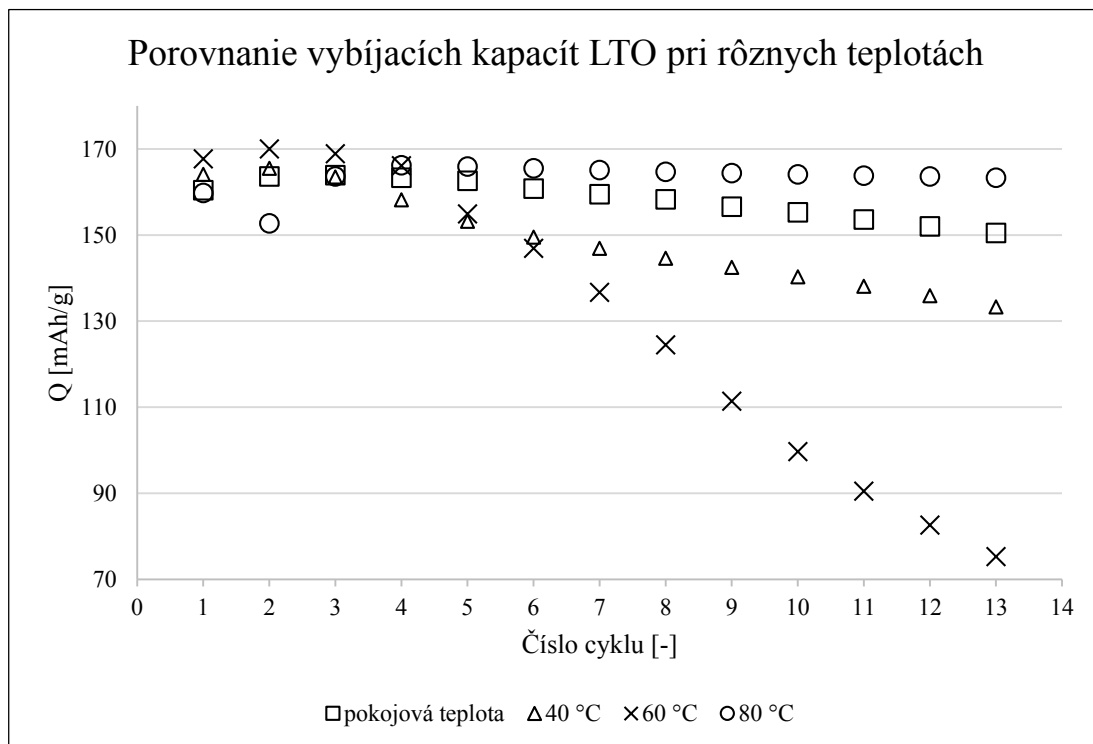
Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	226,3	159,8	66,5	29	71
2.	152	152,7	-0,7	0	100
3.	251	163,6	87,4	35	65
4.	201	166,2	34,8	17	83
10.	168	164	3,8	2	98

Meranie pri 80 °C bolo iné ako ostatné. Na konci prvého cyklu sa z neznámych príčin stalo, že rúra prestala hriať a klesla teplota. Na obrázku 51 je vidieť náhodnú zmenu v prvom cykle. Spôsobila to znižujúca sa teplota. V druhom cykle sa z dôvodu zníženej teploty nabil akumulátor iba na 152 mAh/g. Rúra bola počas vybíjacieho procesu opäť zapnutá. To spôsobilo, väčšie vybitie akumulátoru a dokonca zápornú nevratnú kapacitu. V treťom cykle sa nabíjal akumulátor pri 80 °C a nabil sa až na 251 mAh/g. Vybíjacia kapacita stúpila oproti druhému cyklu o 11 mAh/g, pričom sa zvýšila nevratná kapacita. Vo štvrtom cykle už začalo predpokladané znižovanie nabíjacej kapacity a zvyšovanie účinnosti akumulátoru. Na tomto príklade je jasne vidieť zásadný vplyv teploty na kapacitu akumulátoru. V desiatom cykle bola nabíjacia kapacita 168 mAh/g s nevratnou kapacitou 2 mAh/g.



Obrázok 52: Porovnanie účinnosti LTO s EC-DMC pri rôznych teplotách

Pri pokojovej teplote bol v prvých cykloch stúpala účinnosť postupne a v posledných cykloch sa pohybovala okolo 98 %. Pri 40 °C bola situácia podobná ako pri pokojovej teplote, avšak pri posledných cykloch sa pohybovala v okolí 94 %. Pri 60 °C stúpala účinnosť rovnomerne, avšak v piatom cykle náhle padla a v ďalších cykloch sa pohybovala okolo 73 %. Z dôvodu zmeny teploty – vďaka jej zníženiu stúpala účinnosť pri 80 °C v druhom cykle až na viac ako 100 %, avšak v ďalšom cykle padla na 65 %. Od ďalších cyklov sa postupne zvyšovala a v posledných cykloch sa pohybovala okolo 99 %.

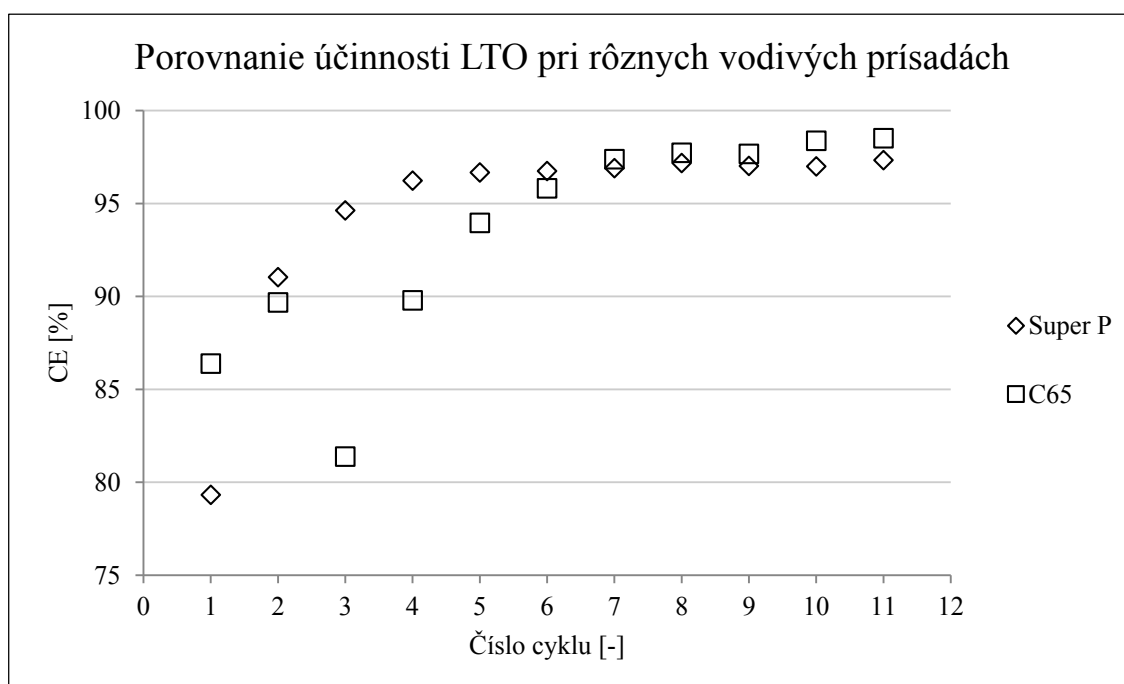


Obrázok 53: Porovnanie vybíjacích charakteristík LTO s EC-DMC pri rôznych teplotách

V prvom cykle bola najväčšia vybijacia kapacita pri 60 °C, avšak od piateho cyklu začala rapídne padať. V trinástom cykle mala iba 75 mAh/g. Pri 40 °C nastalo taktiež padanie kapacity, avšak v tomto prípade bolo miernejšie. Od prvého do štrnásteho cyklu sa zmenila kapacita o 30 mAh/g, v porovnaní s teplotou 60 °C to bolo až 90 mAh/g. Pri pokojovej teplote bol pokles kapacity oveľa miernejší. V trinástom cykle bol 150 mAh/g. Najvyššia kapacita bola získaná pri 80 °C. V druhom cykle síce kapacita padla z dôvodu zníženia teploty zo 160 mAh/ na 153 mAh/g, avšak po opätovnom zvýšení stúpla. Od prvého do trinásteho cyklu bola dokonca navýšenie kapacity o 3 mAh/g.

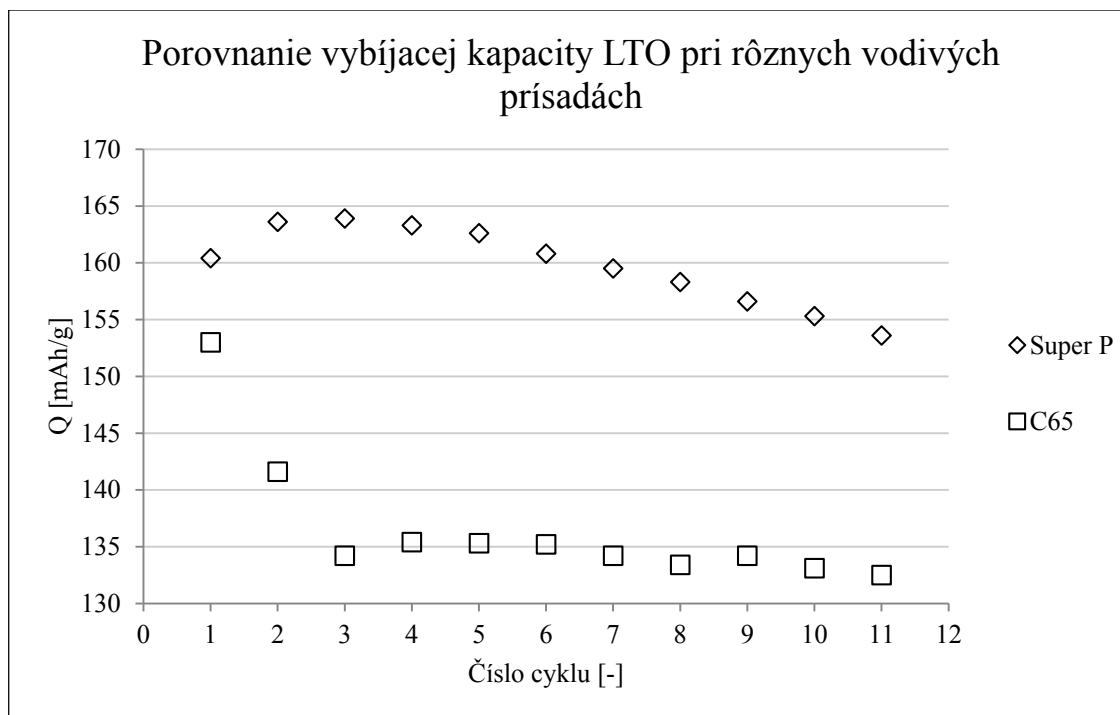
6.3.3.3. Vplyv vodivých prísad pri použití elektrolytu EC-DMC

Nasledujúce porovnávanie budú zisťovať na parametroch účinnosti a veľkosti vybijacej kapacity pri pokojovej teplote aký vplyv na ne majú vodivé prísady Super P a C65.



Obrázok 54: Porovnanie účinnosti LTO s rôznymi vodivými prísadami pri pokojovej teplote

V prvom cykle jasne dominovala vodivá prísada C65, následne sa to dorovnávalo, okrem výnimky v cykle, kde sa náhle u C65 znížila účinnosť z neznámych príčin počas vybijania. Od desiateho cyklu mierne opäť prevyšovala C65 s hodnotou 98,5% oproti 97% so Super P.

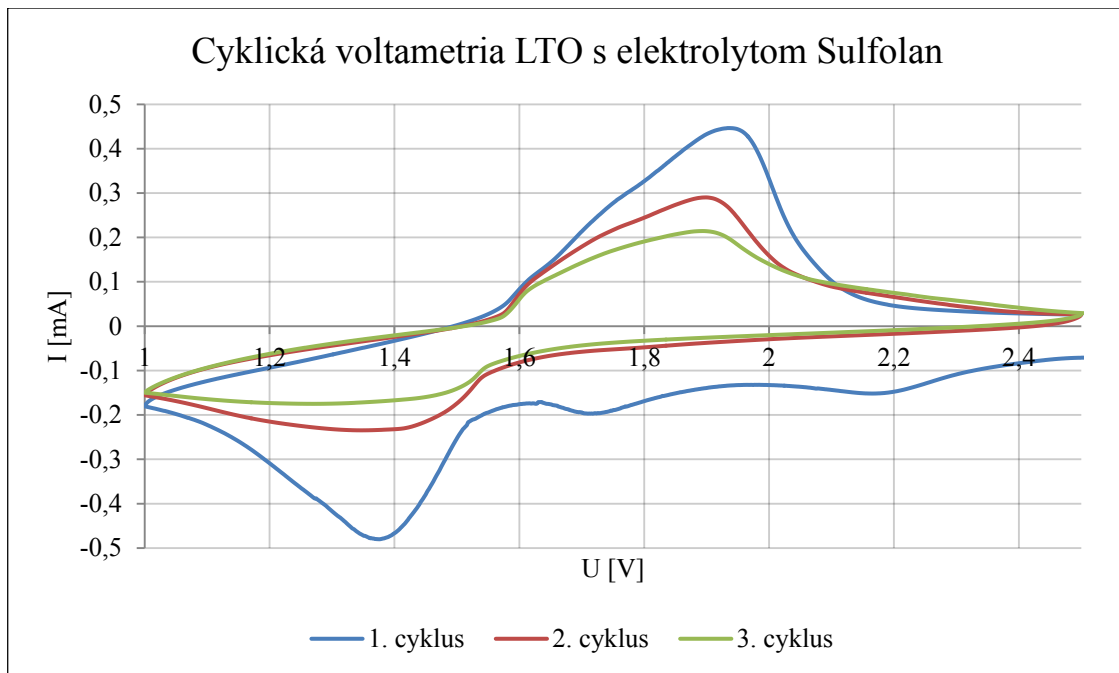


Obrázok 55: Porovnanie vybijacej kapacity LTO s vodivými prísadami Super P a C65 pri pokojovej teplote

LTO s vodivou prísadou Super P malo oveľa vyššiu kapacitu ako LTO s C65, avšak ako je vidieť z obrázku 55, padanie kapacity bolo v prípade použitej vodivej prísady Super P oveľa rýchlejšie od tretieho cyklu. Kapacita padla zo 160 na 155 mAh/g z prvého do desiateho cyklu. Akumulátor zložený z LTO a C65 mal vysoký prepád kapacity v prvých troch cykloch, avšak potom si svoju kapacitu lepšie držal. V desiatom cykle bola táto kapacita 132 mAh/g. Pre zistenie, aká vodivá prísada by bola skutočne lepšia, by bolo potreba vykonať viac cyklov.

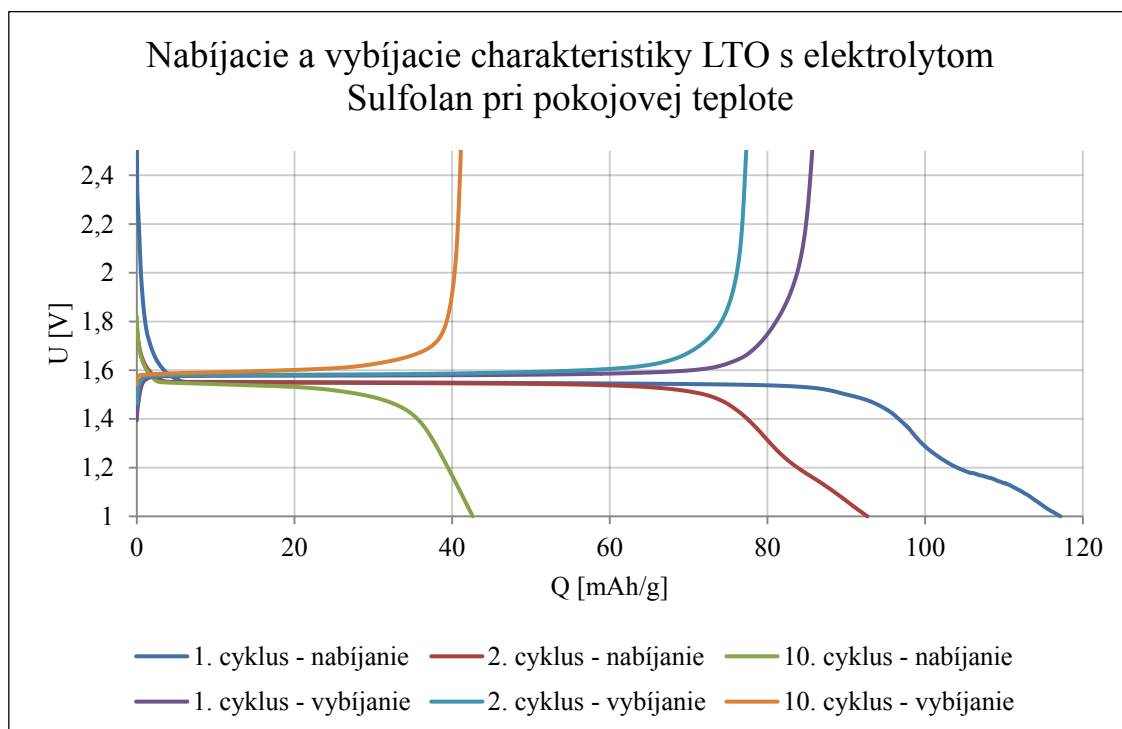
6.3.3.3. Merania LTO so Super P a elektrolytom Sulfolan

Záporná elektróda bude v týchto meraniach zložená z 80% LTO, 10% Super P a 10% PVDF. Ako elektrolyt sa bude používať Sulfolan. Merania budú prebiehať pri pokojovej teplote, 40 °C, 60 °C a 80 °C. Výsledky budú následne porovnané.



Obrázok 56: Cyklická voltametria LTO s elektrolytom Sulfolan pri pokojovej teplote

Prevažná časť nabíjania bude prebiehať v okolí 1,4 V, vybíjanie od 1,8 do 2 V.



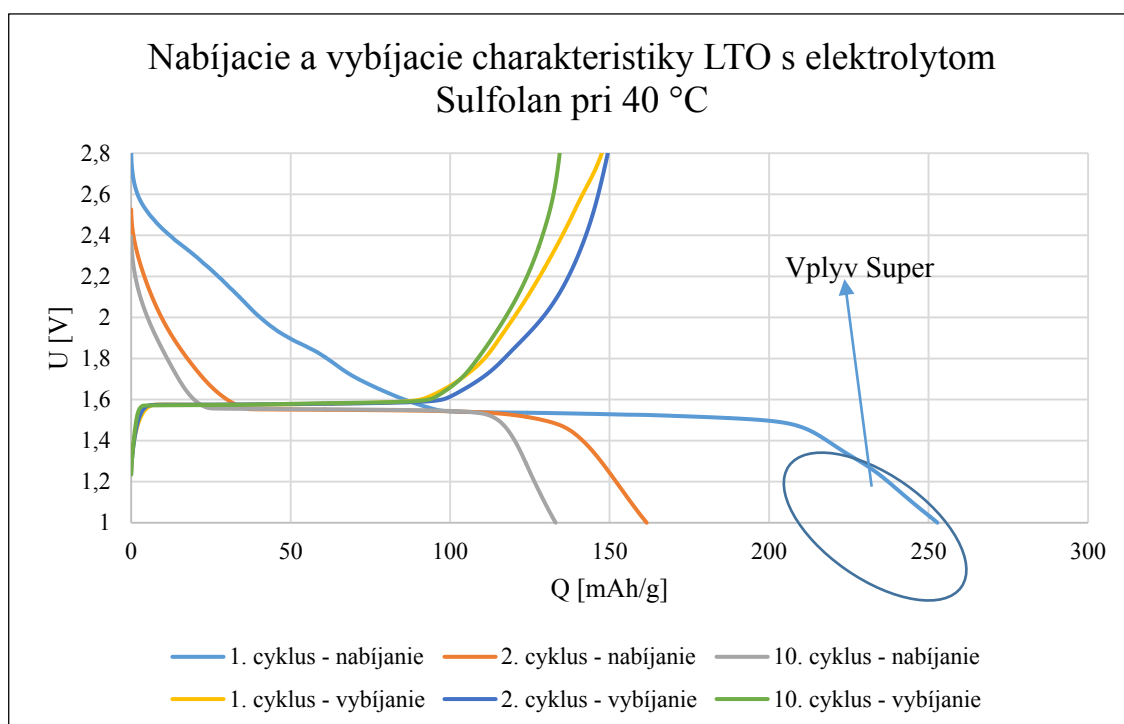
Obrázok 57. Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom LTO pri pokojovej teplote

Sulfolan je elektrolyt, ktorý má bod tuhnutia okolo 27 °C. V čase merania bola pokojová teplota okolo 25 °C, čo zapríčinilo malú kapacitu a aj rýchle padanie kapacity. V desiatom cykle bola vybíjacia kapacita 41,1 mAh/g.

Tabuľka 18: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	117,2	85,7	31,5	26,9	73,1
2.	92,7	77,3	15,4	16,6	83,4
3.	80,1	70,7	9,4	11,7	88,3
10.	42,6	41,1	1,5	3,5	96,5

Tabuľka 18 nám ukazuje, že účinnosť akumulátoru je v prvom cykle 73% a v desiatom dokonca 96%, avšak veľkosť kapacity je príliš nízka na praktické využitie. Nasledujúce merania budú pri teplotách, ktoré sú vyššie ako bod tuhnutia, tak sa predpokladá zvýšenie kapacity.



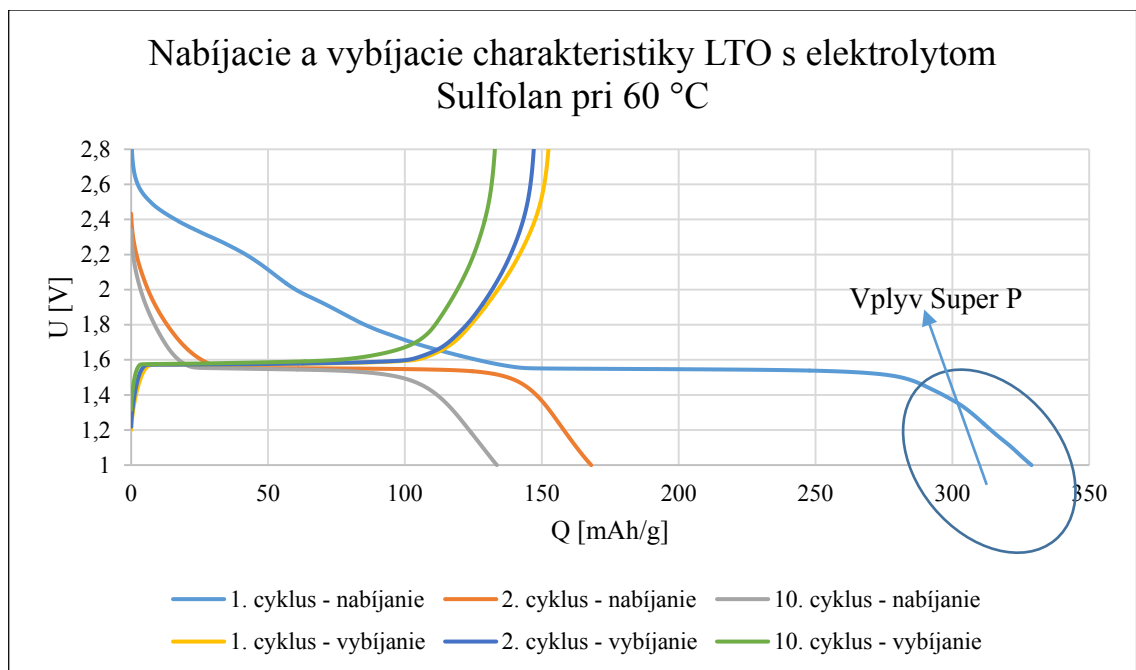
Obrázok 58: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom Sulfolan pri 40 °C

Zvýšením teploty nad tuhnutia elektrolytu sa kapacita výrazne zvýšila. Vplyvom vodivej prísady vystúpila kapacita v prvom cykle až na 253 mAh/g.

Tabuľka 19: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri 40 °C

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	252,8	147,6	105,2	42	58
2.	161,5	149,4	12,1	7	93
3.	153,5	149,8	3,7	2	98
10.	133,1	134,4	-1,3	-1	101

Malá účinnosť sa vplyvom Super P dala z charakteristík predpovedať. Vybíjacia kapacita v desiatom cykle 134 mAh/g je použiteľná pre prax, účinnosť až 101% ukazuje, že spojenie LTO a elektrolytu so Sulfolanom je vhodná kombinácia. Takto veľká účinnosť nie je teoreticky možná. Spôsobil ju fakt, že pri vybíjaní sa uvoľnila kapacita z vodivej prísady, ktorá spôsobila vysokú nevratnú kapacitu v prvom cykle.

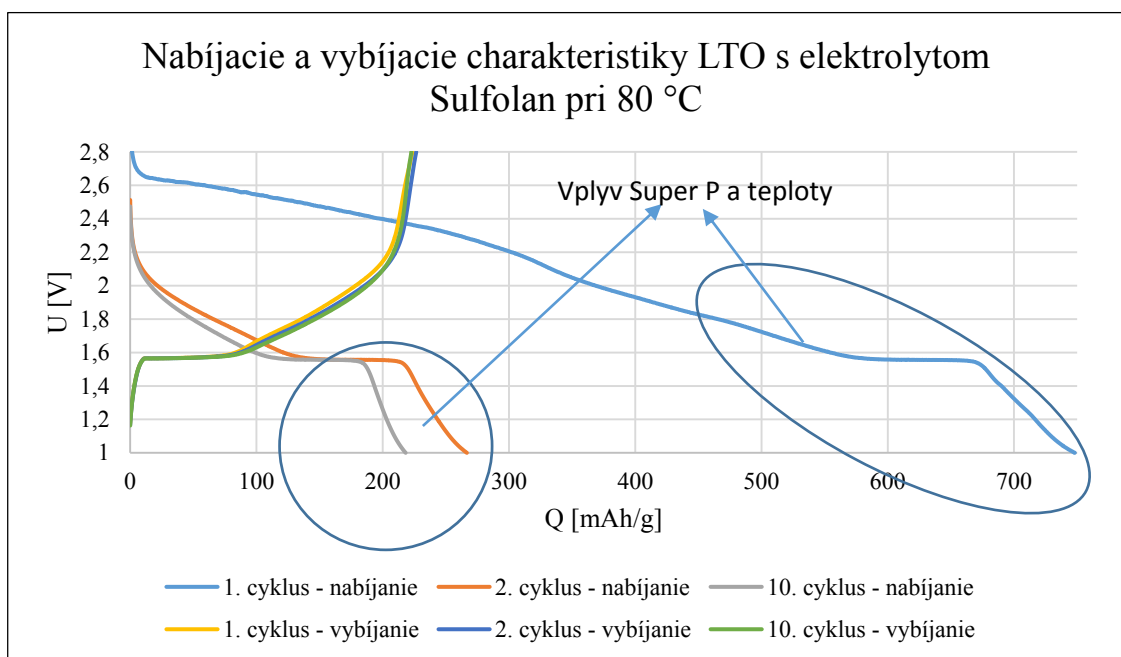


Obrázok 59: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom Sulfolan pri 60 °C

Tabuľka 20: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri 60 °C

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	328,8	152,5	176,3	54	46
2.	168	147,1	20,9	12	88
3.	155	144,1	10,9	7	93
10.	133,6	132,9	0,7	1	99

Vplyvom Super P, ale v tomto prípade aj vplyvom teploty bola kapacita v prvom nabíjacom cykle až 329 mAh/g. Vybíjacia kapacita bola v prvom cykle 153 mAh/g, čo spôsobilo nízku účinnosť 46%. V ďalších cykloch sa postupne zvyšovala a v desiatom cykle dosiahla až 99% pri vybíjacej kapacite 133 mAh/g.

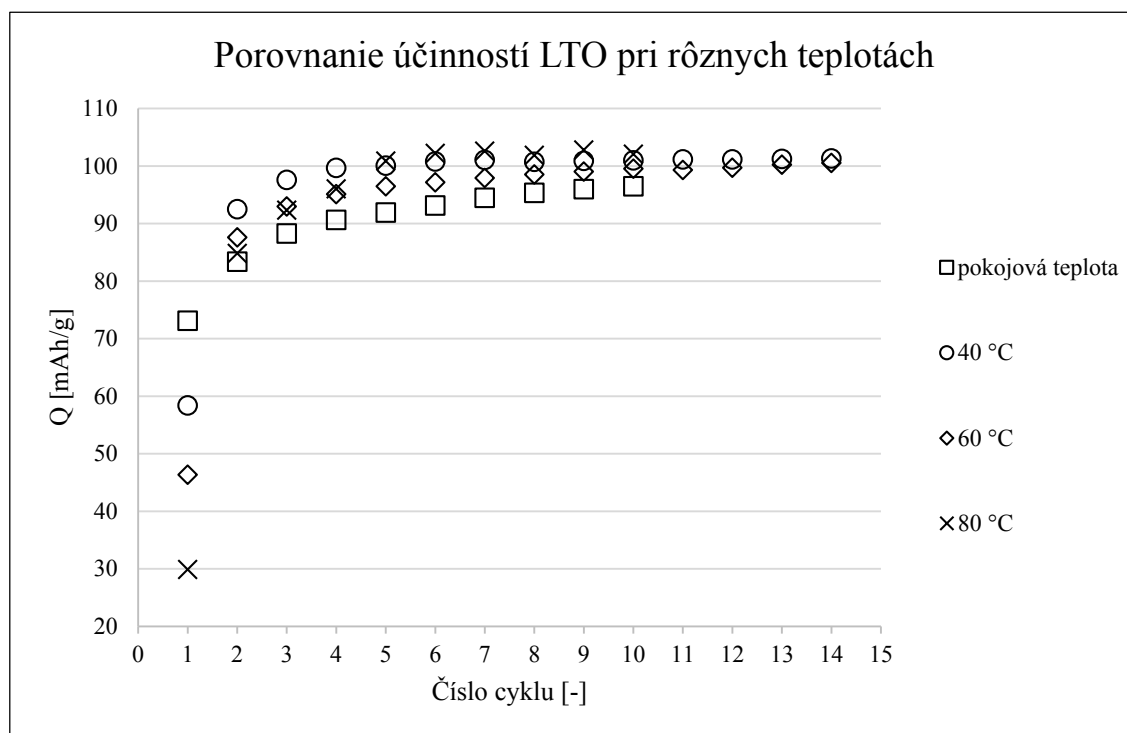


Obrázok 60: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom Sulfolan pri 80 °C

Tabuľka 21: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO pri 80 °C

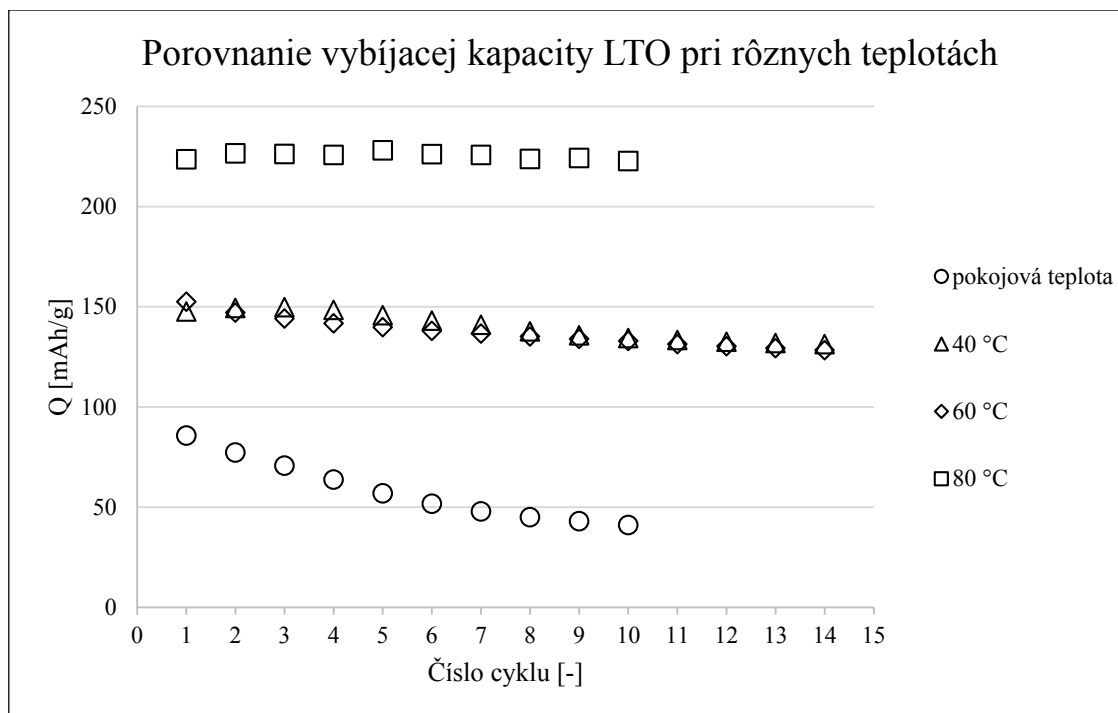
Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	748	224	524	70	30
2.	267	226,5	40,5	15	85
3.	245	226	19	8	92
10.	218,2	222,7	-4,5	-2	102

Vďaka teplote a vodivej prísade sa veľkosť nabíjacej kapacity vyšplhala až na 748 mAh/g. Účinnosť v prvom cykle bola iba 30 %, avšak vybíjacia kapacita 224 mAh/g je nadpriemerne vysoká. V ďalších cykloch sa dokonca veľkosť vybíjacej kapacity nemenila a od prvého do desiateho cyklu sa zmenila iba o 1,3 mAh/g na hodnotu 222,7 mAh/g s účinnosťou až 102%. Teoretická kapacita LTO je 175 mAh/g, v tomto meraní dosahovala kapacita nadpriemerné hodnoty. Bolo to spôsobené tým, že zo Super P sa vplyvom zvýšenej teploty získavalo omnoho viac kapacity ako pri nižších teplotách.



Obrázok 61: Porovnanie účinností LTO s elektrolytom Sulfolan pri rôznych teplotách

V prvom cykle sa účinnosť akumulátoru výraznejšie líšila. Najnižšiu účinnosť bola pri 80 °C, najlepšia bola pri pokojovej teplote. V ďalších cykloch účinnosti výrazne stúpili, okrem pokojovej teploty, všetky merania presiahli hodnotu 100%. Pri pokojovej teplote a pri 80 °C bolo meraných iba 10 cyklov. Pri 80 °C si akumulátor držal účinnosť okolo 100% už od druhého cyklu a pod túto hodnotu sa účinnosť neznižila. Rovnaká situácia nastala aj pri 40 °C. Pri 60 °C dosiahol akumulátor hranicu 100% až v trinástom cykle merania.

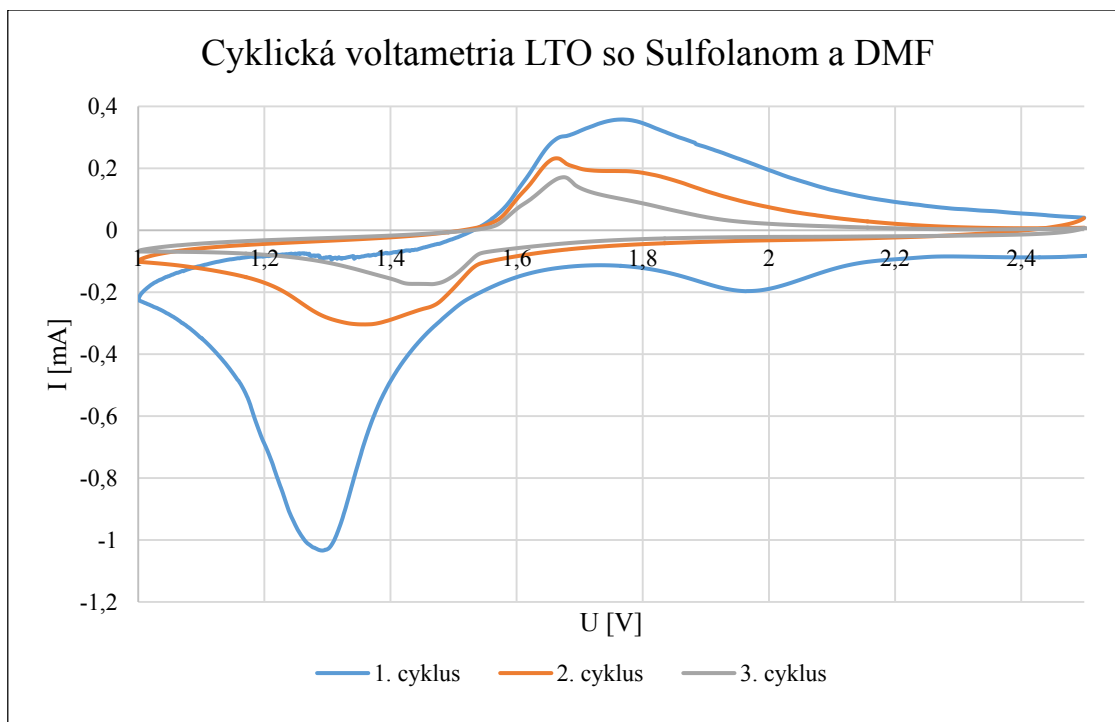


Obrázok 62: Porovnanie vybijacej kapacity LTO s elektrolytom Sulfolan pri rôznych teplotách

Z obrázku 62 je zrejmé, že použitie akumulátoru zloženého z LTO s elektrolytom s rozpúšťadlom Sulfolan nemá pre prax veľké využitie pri používaní pri teplotách po bod tuhnutia Sulfolanu, čo je 27 °C. V desiatom cykle dosiahol kapacitu iba 41 mAh/g. Naopak použitie pri vysokých teplotách, ako je 80 °C, je vhodné, kapacita veľmi dobre drží svoju veľkosť. Od prvého do desiateho cyklu sa vybijacia kapacita znížila iba o 1 mAh/g. Pri teplotách 40 a 60 °C dopadli merania veľmi podobne, čo sa týka účinnosti a aj veľkosti kapacity. V štrnástom cykle bola ich kapacita okolo 130 mAh/g.

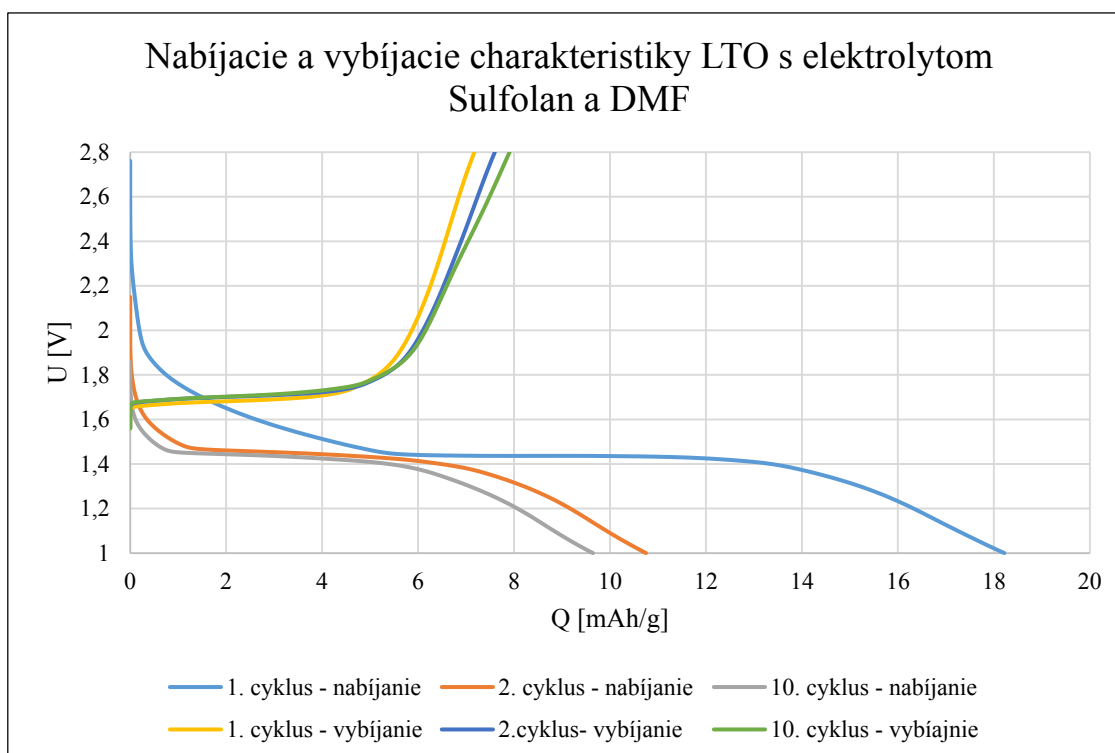
6.3.3.4. Merania LTO so Super P a elektrolytom Sulfolan s DMF

Nasledujúce merania sa budú vykonávať pri pokojovej teplote a teplotách 40,60 a 80 °C. Ako je uvedené na začiatku praktických meraní, elektrolyt sa bude skladať v objemovom pomere 50:50 zo Sulfolanu a DMF (dimethylformamid).



Obrázok 63: Cyklická voltametria LTO so Sulfolanom a DMF pri pokojovej teplote

Cyklická voltametria na obrázku 63 znázorňuje jeden redukčný hlavný pík v prvom cykle v rozmedzí napätia od 1,2 do 1,4 V. Oxidačný pík prvého cyklu je o viac ako polovicu menší, z toho sa predpokladá veľká nevratné kapacita. Prúd rozpätie (-1 až 0,4 mA) je v porovnaní s elektrolytom EC-DMC (-3,5 až 3,5 mA) menšie, preto sa predpokladá aj oveľa menšia celková kapacita.

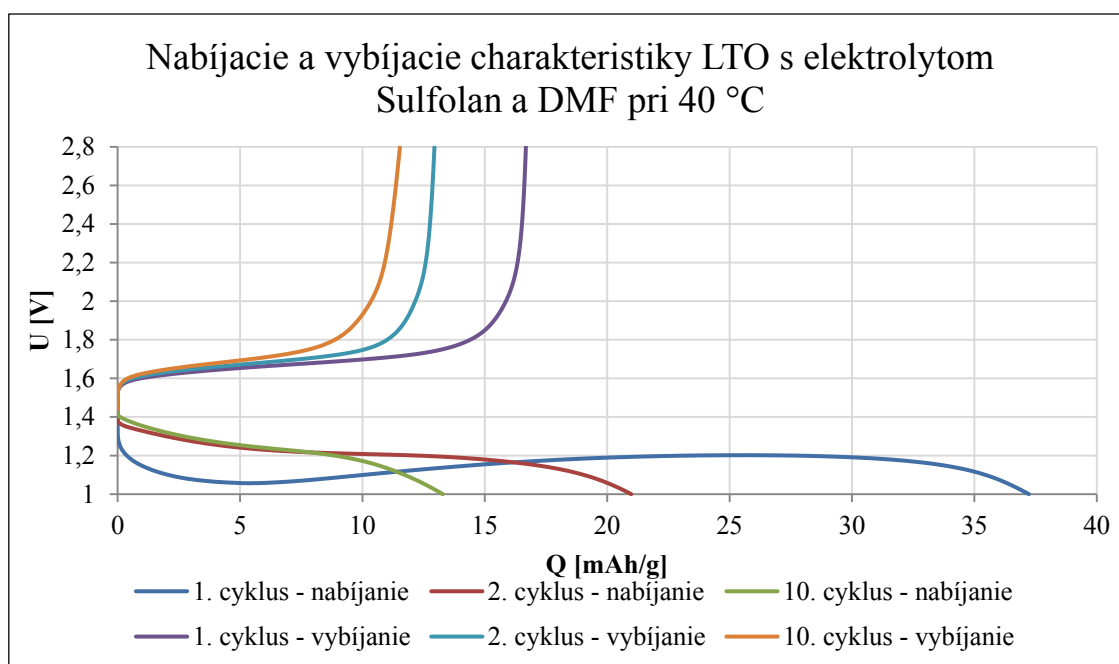


Obrázok 64: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom Sulfolan a DMF pri pokojovej teplote

Ako už naznačovala voltametria, kapacita je veľmi nízka oproti kapacite akumulátoru, ktorý obsahoval elektrolyt EC-DMC. Konkrétne hodnoty sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 22: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO so Sulfolanom a DMF pri pokojovej teplote

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	18,2	7,2	11	60	40
2.	10,7	7,6	3,1	29	71
3.	10,4	7,8	2,6	25	75
10.	9,6	7,9	1,7	18	82



Obrázok 65: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom Sulfolan a DMF pri 40 °C

Pri 40 °C došlo k miernemu zvýšeniu kapacity z 18,2 mAh/g na 37,23 mAh/g v prvom cykle. Pri ostatných cykloch bola situácia podobná.

Tabuľka 23: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO so Sulfolanom a DMF pri 40 °C

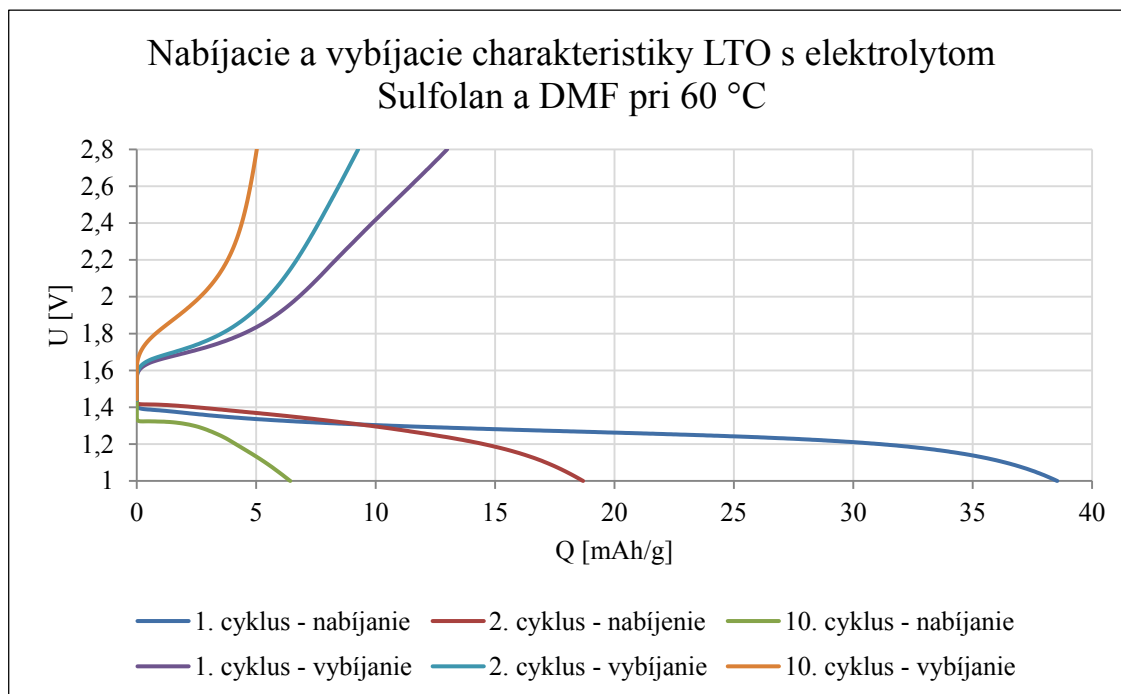
Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	37,23	16,68	20,55	55,2	44,8
2.	20,97	12,94	8,03	38,3	61,7
3.	16,71	12,08	4,63	27,7	72,3
10.	13,27	11,53	1,74	13,1	86,9

Tabuľka 23 nám zreteľne ukazuje, že zvýšenie teploty priaznivo ovplyvnilo nevratnú kapacitu a účinnosť akumulátoru.



Obrázok 66: Lítium a separátor po cyklovaní - s elektrolytom Sulfolan s DMF vľavo, s elektrolytom Sulfolan vpravo

Obrázok 66 zreteľne ukazuje, prečo cyklovanie LTO s elektrolytom tvoreným Sulfolanom a DMF má malú kapacitu a vysokú nevratnú kapacitu. Elektrolyt reaguje s LTO, pričom sa to zachytáva na separátore, ktorý je na obrázku žltý a tým akumulátor prestane fungovať. V prípade Sulfolanu je cela v poriadku. Čierna farba na okrajoch lítia je spôsobená reakciou so vzduchom po otvorení cely.



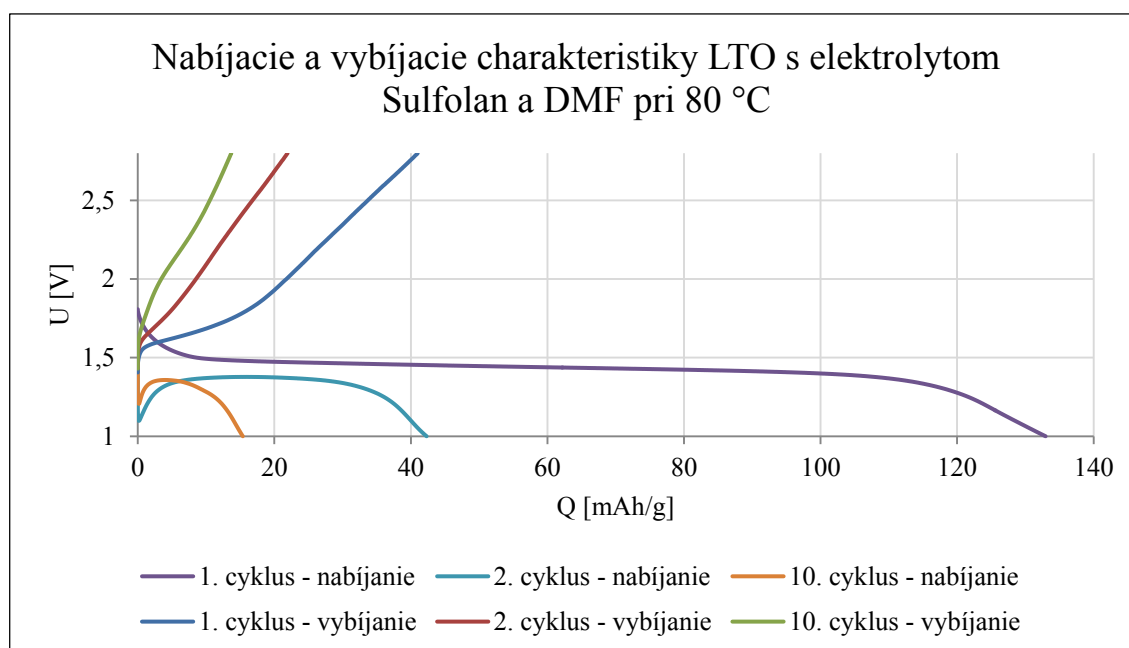
Obrázok 67: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom Sulfolan a DMF pri 60 °C

Pri 60 °C sa predpokladalo, že kapacita porastie. V porovnaní so 40 °C sa nabíjacia kapacita v prvom cykle nezmenila a nasledujúcich cykloch dokonca oveľa rýchlejšie padala. Pri vybíjacej kapacite to je rovnaké. V poslednom cykle je nabíjacia kapacita iba 6,4 mAh/g oproti 13,3 pri 40 °C, vybíjacia kapacita bola iba 5 mAh/g oproti 11,5 pri 40 °C.

Tabuľka 24: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO so Sulfolanom a DMF pri 60 °C

Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	38,5	13	25,5	66,2	33,8
2.	18,7	9,3	9,4	50,3	49,7
3.	13,3	8	5,3	39,8	60,2
10.	6,4	5	1,4	21,9	78,1

Predpoklad, že pri 60 °C by mohla byť kapacita a účinnosť bola nesprávna. V prvom nabíjacom cykle bola síce kapacita rovnaká, avšak nevratná kapacita až 66.23% oproti 55,3 % pri 40 °C. V desiatom cykle bola situácia rovnaká, dokonca celková kapacita bola oveľa menšia.



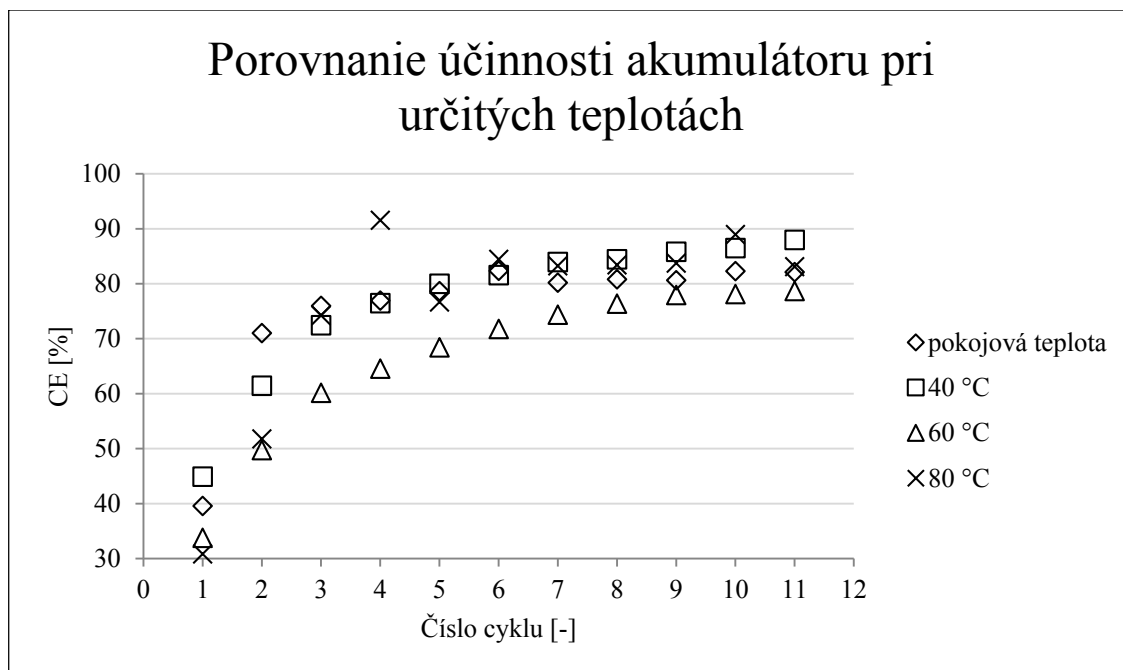
Obrázok 68: Nabíjacie a vybíjacie charakteristiky LTO s elektrolytom Sulfolan a DMF pri 80 °C

Teplota spôsobila, že kapacita v prvom nabíjacom cykle vystúpila kapacita až na 133 mAh/g. Vybíjacia kapacita bola však iba 41 mAh/g, preto sa predpokladá veľmi vysoká nevratná kapacita, ktorá bude v nasledujúcej tabuľke. V ďalších cykloch vplyv vysokej teploty sa už výrazne neprejavuje. Nabíjacia kapacita klesla v desiatom cykle na 15 mAh/g a vybíjacia iba na 14 mAh/g.

Tabuľka 25: Vypočítaná nevratná kapacita a kolumbijská účinnosť LTO so Sulfolanom a DMF pri 80 °C

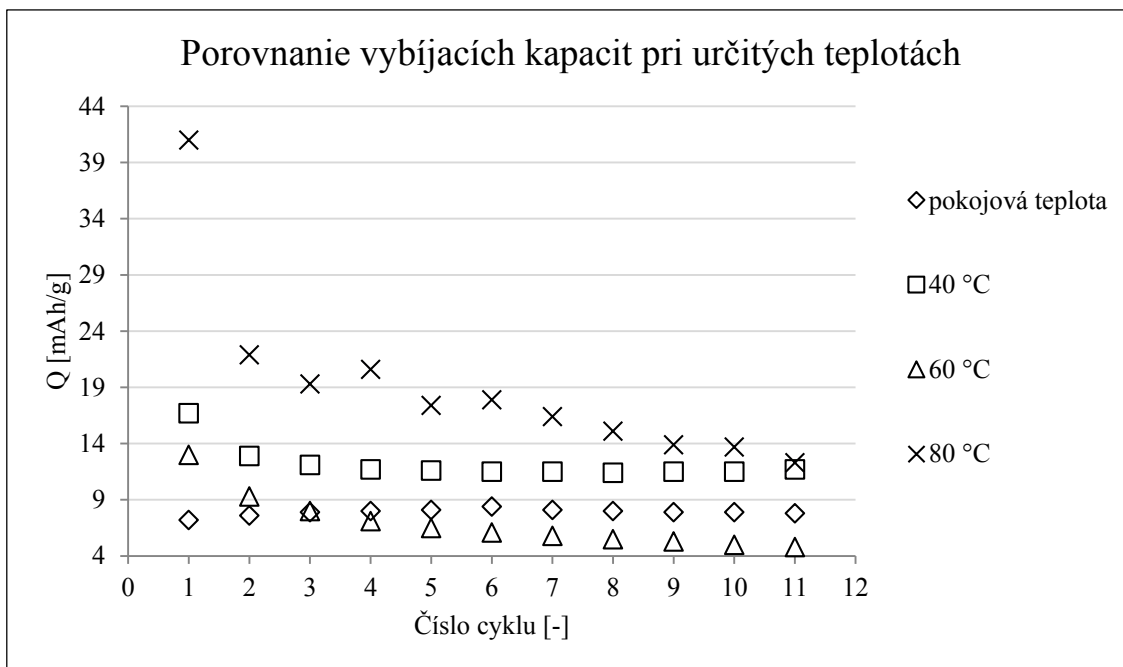
Cyklus	Q_{nab} [mAh/g]	Q_{vyb} [mAh/g]	Q_{nev} [mAh/g]	Q_{nev} [%]	CE [%]
1.	133	41	92	69,2	30,8
2.	42,3	21,9	20,4	48,2	51,8
3.	26	19,3	6,7	25,8	74,2
10.	15,4	13,7	1,7	11	89

V prvom cykle bola veľkosť nevratnej kapacity najvyššia zo všetkých meraní, čo spôsobila aj vysoká nabíjacia kapacita. V ďalších cykloch začala nevratná kapacita klesať a účinnosť stúpať, v desiatom cykle bola kapacita a účinnosť dokonca najvyššia z pomedzi všetkých meraní.



Obrázok 69: Porovnanie účinnosti akumulátora s elektrolytom LTO so Sulfolanom a DMF pri rôznych teplotách

V prvom cykle bola účinnosť pri všetkých teplotách pod 50%. Postupne sa zvyšovala, pričom najmenšie hodnoty dosahovala pri teplote 60 °C. Vo štvrtom cykle síce nastala odchýlka pri 80 °C, avšak sa neudržala. Ani v jedenástom cykle, pri žiadnej teplote nepresiahla hranicu 90%. V porovnaní s meraniami s elektrolytom EC-DMC účinnosť dosahovala až 97%.

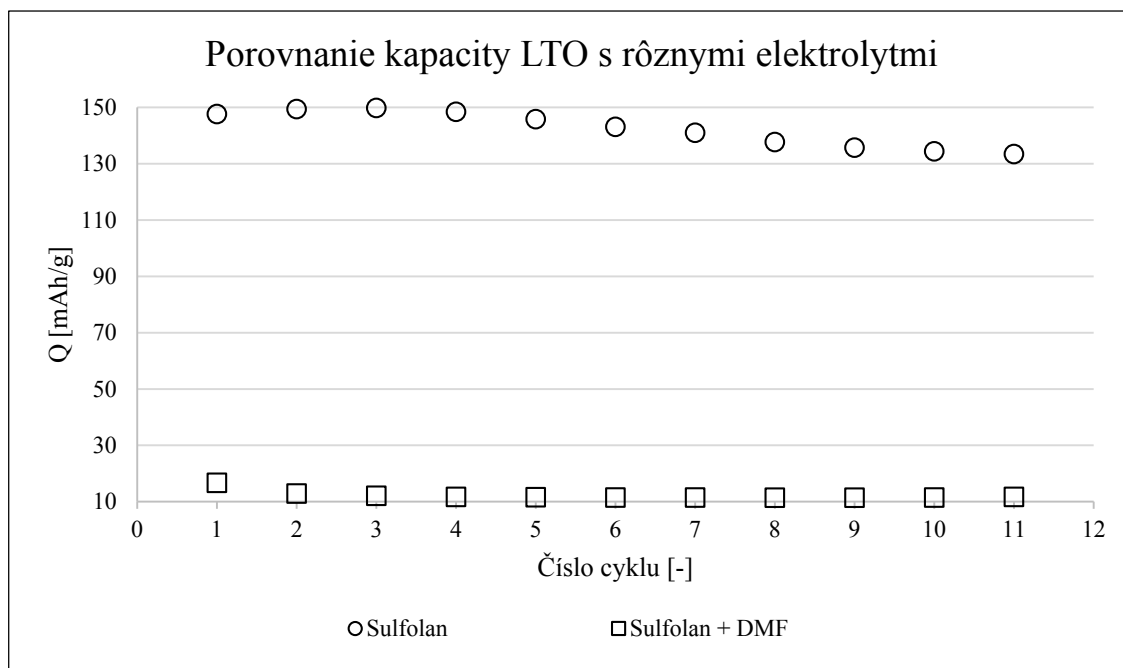


Obrázok 70: Porovnanie vybíjajúcich kapacít akumulátora s elektrolytom Sulfolan s DMF pri rôznych teplotách

Obrázok 70 ukazuje, prečo spojenie LTO s elektrolytom Sulfolan s DMF nedosahuje parametrov potrebných na praktické využitie. Kapacita pod 14 mAh/g v desiatom cykle jasne ukazuje, že praktické využitie je v tomto prípade nemožné pri žiadnej z testovacích teplôt.

6.3.3.5. Porovnanie LTO s elektrolytmi Sulfolan a Sulfolan s DMF

Nasledujúce porovnanie účinnosti a veľkosti vybíjacej kapacity bude medzi meraniami, ktoré prebehli pri teplote 40 °C. Táto teplota sa vybrala z dôvodu, že Sulfolan má pevný bod pri teplote okolo 27 °C a porovnanie pri pokojovej teplote by neprinieslo výsledky, ktoré sa dajú z daného elektrolytu dosiahnuť. Kombinácia Sulfolan a DMF dosiahla najlepšie výsledky v tejto kombinácii.

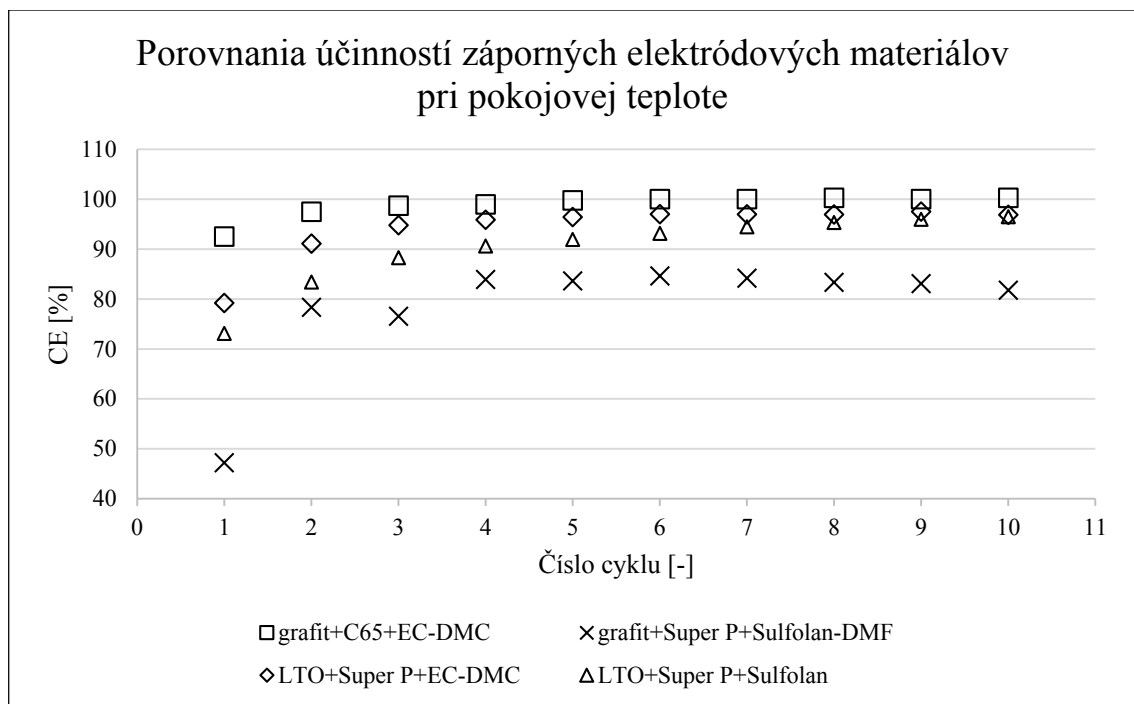


Obrázok 71: Porovnanie kapacity LTO s elektrolytom Sulfolan a Sulfolan s DMF pri 40 °C

Obrázok 71 zreteľne ukazuje, že kombinácia Sulfolanu s DMF je nepoužiteľná. Kapacita okolo 10 mAh/g je príliš nízka pre praktické využitie. Naproti tomu aj vzhľadom k miernemu poklesu kapacity po štvrtom cykle, kombinácia elektrolyt obsahujúci Sulfolan ako rozpúšťadlo so zápornou elektródou z LTO a vodivej prísady Super P je vhodné riešenie aj pre praktické využitie.

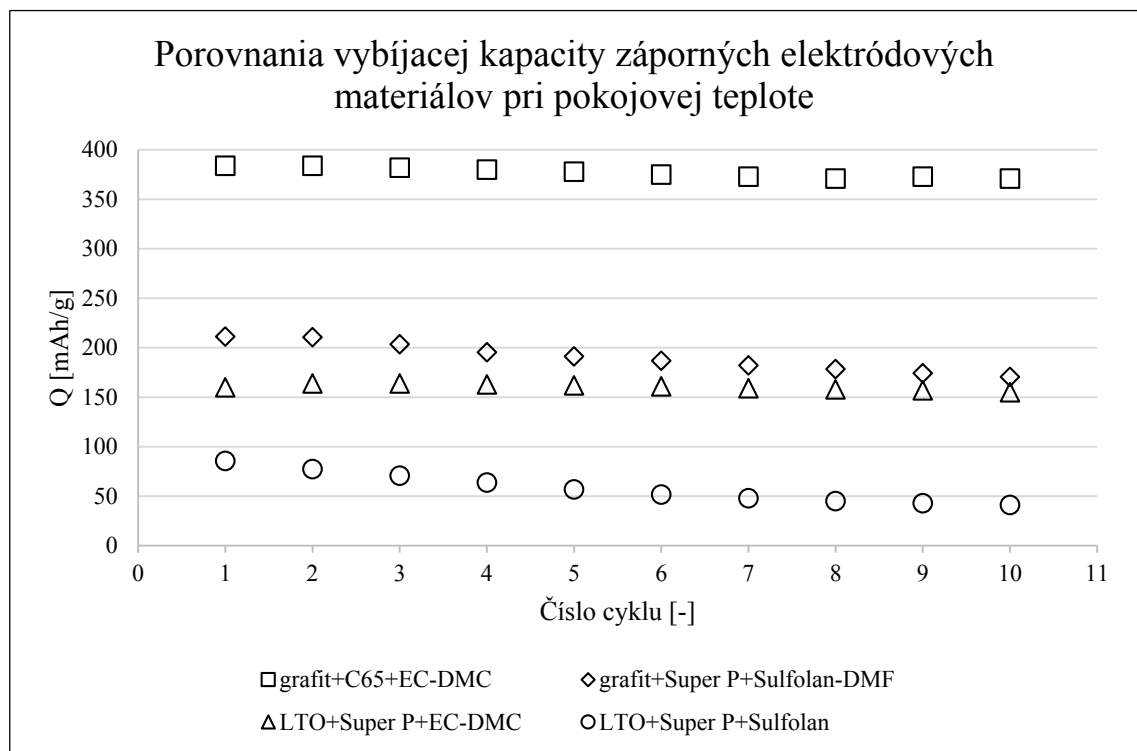
6.3.4. Vybrané záverečné porovnávaná

V tejto kapitole budú porovnávané záporné elektródové materiály grafit a LTO s elektrolytmi s ktorými daný článok fungoval správne a je možnosť jeho praktického využitia. Nebudú porovnávané merania grafitu s elektrolytom obsahujúceho rozpúšťadlo Sulfolanom a merania LTO s elektrolytom obsahujúcim Sulfolan a DMF v pomere 50:50. Pri týchto meraniach nebola dosiahnutá požadovaná kapacita, účinnosť alebo akumulátor nefungoval správne.



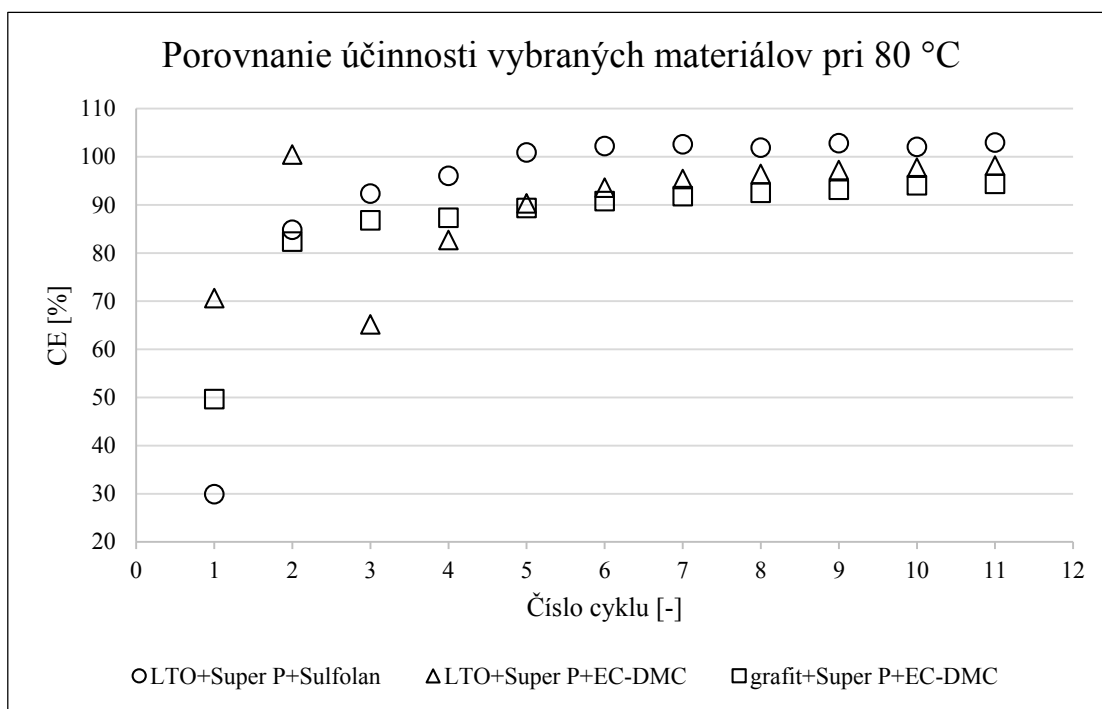
Obrázok 72: Porovnanie účinností záporných elektródových materiálov pri pokojovej teplote s vybranými elektrolytmi

Obrázok 72 porovnáva účinnosti záporných elektródových materiálov grafit a LTO v kombinácii s elektrolytmi EC-DMC, Sulfolan a Sulfolan-DMF. Už od prvého cyklu (CE=92%) dosahuje najlepšiu účinnosť kombinácia grafit s vodivou prísadou C65 a elektrolytom s rozpúšťadlom EC-DMC. Od šiesteho cyklu dosahuje jeho účinnosť až 100%. Materiál LTO v oboch kombináciách dosahuje podobných účinností počas všetkých cyklov. Kombinácia grafitu s vodivou prísadou Super P a elektrolytom Sulfolan-DMF má v poslednom cykle účinnosť iba 82%.

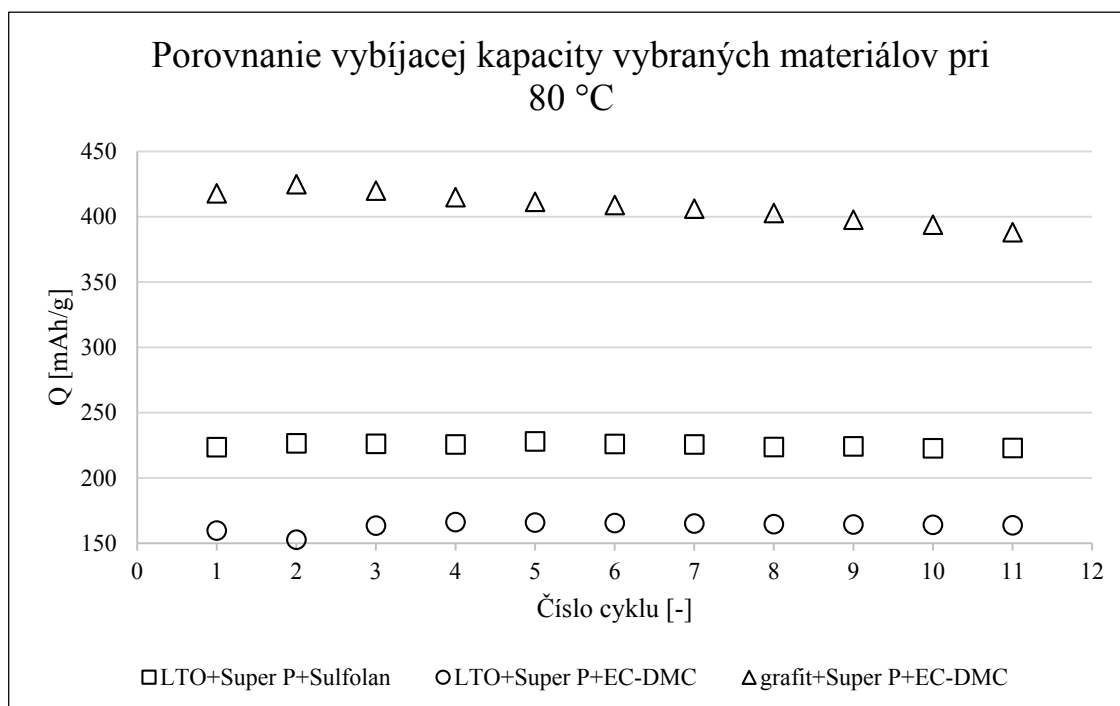


Obrázok 73: Porovnanie vybijacej kapacity záporných elektródových materiálov pri pokojovej teplote s vybranými elektrolytmi

Ako aj v prípade účinnosti, vo veľkosti vybijacej kapacity z pomedzi vybraných materiálov, vodivých prísad a elektrolytov pri pokojovej teplote dominuje kombinácia grafitu s C65 a EC-DMC elektrolytom. Od prvého do desiateho cyklu je rozdiel v zmene veľkosti vybijacej kapacity iba 13 mAh/g. Pri kombinácii grafitu so Super P a LTO so Super P a elektrolytom EC-DMC sa veľkosti vybijacej kapacity postupne dostávajú sa rovnakú úroveň. Väčší pokles kapacity zaznamenal grafit a to o 31 mAh/g, od prvého do desiaty cyklus, naproti tomu veľkosť kapacity LTO sa zmenila iba o 5 mAh/g. Kombinácia LTO so Sulfolanom priniesla kapacitu iba 41 mAh/g a to z dôvodu vlastností rozpúšťadla Sulfolan prebrané v teoretickej časti.



Obrázok 74: Porovnanie účinnosti záporných elektródových materiálov pri 80 °C s vybranými elektrolytmí



Obrázok 75 Porovnanie vybijacej kapacity záporných elektródových materiálov pri 80 °C s vybranými elektrolytmí

Pri porovnávaní záporných elektródových hmôt s elektrolytmi sa zámerné neporovnáva kombinácia LTO so Super P a elektrolytom s rozpúšťadlom Sulfolan a DMF, pretože táto kombinácia nie je vhodná pre praktické využitie. V desiatom cykle pri pokojovej teplote bola vybíjacia kapacita iba 8 mAh/g. Pri 80 °C sa mierne zvýšila na 14 mAh/g. Najlepšiu účinnosť z porovnávaných materiálov mala kombinácia LTO so Super P a elektrolytom Sulfolan a to až 103 %! Táto veľmi vysoká účinnosť bola spôsobená aj vysokou teplotou, pri ktorej sa uvoľňovala kapacita s vodivej prísady. Od prvého do jedenásteho vybíjacieho cyklu sa kapacita vôbec nezmenila. V porovnaní s kombináciou elektrolytu s EC-DMC, mala táto kombináciu menšiu účinnosť – 98 %, nižšiu kapacitu od prvého cyklu – 160 mAh/g v prvom cykle a 163 mAh/g v jedenástom cykle. V tomto prípade dokonca došlo k miernemu zvýšeniu kapacity. Kombinácia grafitu so Super P a elektrolytom EC-DMC mala síce oveľa vyššiu kapacitu a to 388 mAh/g v jedenástom cykle, avšak zmena kapacity od prvého po jedenásty cyklus bola oveľa vyššia a to až 30 mAh/g.

7. Záver

Táto diplomová práca bola zameraná na záporné elektródové hmoty LTO (Lithium Titanate Oxid), grafit a elektrolyty zložené zo soli LiPF_6 a rozpúšťadiel EC-DMC, Sulfolan a Sulfolan-DMF. Lítium-iónové akumulátory tvoria približne 92 % z celkového trhu. Ostatnú časť trhu tvoria NiMh (záporná elektróda je tvorená z hydroxidu nikelnatého) a NiCd (záporná elektróda je tvorená kadmiumom). Záporné elektródy lítium-iónových akumulátorov sú tvorené grafitom alebo LTO. Iba 3 % trhu li-ión akumulátorov tvoria akumulátory, ktorých sa aktívna hmota zápornej hmoty obsahuje LTO. Dôvod malého percentuálneho zastúpenia na trhu oproti grafitu je jednoduchý – cena, približne o 1/3 vyššia na jednotku kapacity.

Rozsah teplôt, pri ktorých by mal akumulátor pracovať bez význačnej zmeny kapacity počas cyklovania sa uvádza v mnohých literatúrach -10 až +50 °C pre grafit a -30 až +55 °C pre LTO. Tento pracovný rozsah avšak nezávisí len na použitom materiáli zápornej elektródy, ale je veľmi závislý aj na type elektrolytu a veľkosti prúdu. Akumulátory sa pri svojej činnosti zahrievajú až do veľmi vysokých teplôt, čo znižuje aj bezpečnosť. V hybridoch a elektromobiloch sa preto musia montovať špeciálne chladiče, ktoré odvádzajú prebytočné teplo od akumulátoru.

V praktickej časti diplomovej práce sa merala kapacita akumulátoru tvoreného grafitom a LTO s rôznymi vodivými prísadami a rôznymi elektrolytmi pri pokojovej teplote a pri zvýšených teplotách 40, 60 a 80 °C. Pri meraniach sa používali dve rôzne vodivé prísady a to Super P a C65. Počas meraní sa zistilo, že celková kapacita elektródy je vyššia ako teoretická kapacita. Spôsobovali to vodivé prísady. Ich kapacita nebola zanedbateľná. V prvom cykle dosahovala nabíjacia kapacita Super P až 1112 mAh/g a C65 733 mAh/g. Tieto vodivé prísady mali vysokú nevratnú kapacitu a v desiatom cykle boli ich kapacity na úrovni 224 mAh/g pri Super P a 172 mAh/g pri C65. Cyklická voltmetria nám ukázala, že prevažná časť nabíjania a vybíjania prebieha do 1V, takže merania s LTO sú kapacitne oveľa menej ovplyvnené ako merania s grafitom.

Grafit s elektrolytom EC-DMC meraný v vodivou prísadou C65 dosahoval skvelých výsledkov, čo sa týka účinnosti a aj veľkosti kapacity. S vodivou prísadou C65 dosahoval kapacitu 370 mAh/g s účinnosťou 100% v desiatom cykle, naproti tomu grafit s vodivou prísadou Super P mal kapacitu 252 mAh/g pri účinnosti 92% v desiatom cykle. S elektrolytom, obsahujúcim rozpúšťadlo Sulfolan nefungoval článok správne, dosahoval zanedbateľnú vybíjajúcu kapacitu v desiatom cykle iba 4 mAh/g. Takýto akumulátor nie je využiteľný pre prax. Naopak spojenie Sulfolanu a DMF sa zdá byť pri najmenšom perspektívne. Pri účinnosti 82% dosahoval kapacitu 170 mAh/g v desiatom cykle.

Pri porovnaní vhodnosti vodivej prísady s LTO je situácia menej jasná ako pri grafitu. V cyklovaní so Super P mal akumulátor síce väčšiu kapacitu avšak rýchlejšie sa znižovala od tretieho cyklu ako pri kombinácii LTO s C65. Pre správne určenie lepšieho výberu vodivej prísady by bolo potrebné viac cyklov. V desiatom cykle bola vybíjajúca kapacita 155 mAh/g s účinnosťou 97% v prípade Super P a 133 mAh/g s účinnosťou 98,5% pri meraniach s C65. Merania s elektrolytom Sulfolan pri pokojovej teplote dosahovali menšiu kapacitu ako s elektrolytom EC-DMC, a to iba 41 mAh/g v desiatom vybíjacom cykle pri účinnosti skoro 97%. Za tak malú kapacitu môže byť fakt, že kryštalická forma Sulfolanu sa pohybuje v okolí teploty 27 °C. Kombinácia LTO s elektrolytom obsahujúcim Sulfolan-DMF nemá

praktický význam, pretože LTO reagovalo s elektrolytom počas cyklovania a rozkladali sa vzájomnými interakciami.

Pri zvýšenej teplote na 40 °C sa mierne zvýšila kapacita grafitu s elektrolytom EC-DMC, naopak pri 60 °C mierne klesla oproti cyklovaniu pri pokojovej teplote. Situácia s LTO a elektrolytom EC-DMC bola podobná, až na chybu pri meraní od piateho cyklu, kde kapacita začala náhle padať. V kombinácii LTO a elektrolytu Sulfolan nastala predpokladaná zmena v navýšení kapacity pri zvýšenej teplote. Môže za to fakt, že Sulfolan sa dostal nad svoj kryštalický bod tuhnutia. Pri 40 °C bola kapacita 134 mAh/g s účinnosťou až 101%, pri 60 °C 133 mAh/g s účinnosťou 99,5%. Takto vysoká účinnosť by bola ideálna, avšak je spôsobená vodivou prísadou, z ktorej sa získava kapacita.

Merania pri teplote 80 °C boli špecifické od iných meraní, hlavne vďaka zvýšeniu kapacity vplyvom vysokej teploty. Najvyššiu kapacitu počas desiatich cyklov dosiahla kombinácia grafitu so Super P a elektrolytom EC-DMC, avšak oproti LTO s oboma meraniami s elektrolytmi EC-DMC a Sulfolan, padala jeho kapacita oveľa rýchlejšie. Od prvého cyklu s vybíjacou kapacitou 418 mAh/g sa zmenila na 394 mAh/g s účinnosťou 94%, čo je rozdiel 24 mAh/g. Pri LTO takáto situácia nenastala. Kapacita vôbec nepadala, kolísala sa v rozmedzí 164 mAh/g s účinnosťou 98% pri LTO s EC-DMC a 223 mAh/g s účinnosťou 102% s elektrolytom obsahujúcim rozpúšťadlo Sulfolan. Pri tak vysokej teplote nastala deinterkalácia iónov z vodivej prísady a to prispelo k výraznému nárastu účinnosti. Predpokladá sa, že po určitých cykloch by účinnosť nemala presiahnuť hranicu 100%. Z týchto výsledkov sa preto usudzuje, že pri vysokej teplote ako je 80 °C je vhodné použiť Sulfolane ako rozpúšťadlo v elektroyte.

V tejto práci bolo preukázané na fakt, prečo je grafit spoločne s elektrolytom obsahujúcim karbonátové rozpúšťadlové stále najpoužívanejší materiál pre záporné elektródy, avšak taktiež bolo poukázané na perspektívnosť kombinácie LTO s elektrolytom obsahujúcim Sulfolan hlavne pri vysokých teplotách. Ako prínosný výstup sa dá taktiež hodnotiť viditeľnú dôležitosť vývoja jednotlivých komponentov článku dohromady s odkazom na ich vzájomnú kompatibilitu nutnú pre správnu funkciu, napríklad Sulfolan je perspektívne rozpúšťadlo s dobrou tepelnou odolnosťou, avšak jeho použitie s grafitovou elektródou, ktorá je zatiaľ nenahraditeľnou komponentou zápornej elektródy v Li-ion systémoch úplne zlyháva.

8. Bibliografia

- [1] CLAUS, Daniel. Materials and Processing for Lithium-ion Batteries. In: *TMS: The Minerals, Metals and Materials Society* [online]. 2014 [cit. 2014-11-12]. Dostupné z: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html>
- [2] ZHANG, Sheng Shui. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2007, Vol. 164, issue 1, s. 351-364 [cit. 2014-11-16]. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306022452>
- [3] TARASCON, J.-M. a M. ARMAND. review article Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* [online]. 2001, Vol. 414, issue 6861, s. 359-367 [cit. 2014-11-10]. ISSN 00280836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/35104644>
- [4] BUCHMANN, isidor. Types of Battery Cells. In: CADEX ELECTRONICS INC.. *Battery University* [online]. 2003 [cit. 2014-11-16]. Dostupné z: <http://batteryuniversity.com/>
- [5] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Faradayovy zákony elektrolýzy. In: *Encyklopedie fyziky* [online]. 2006 [cit. 2014-11-16]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy#>
- [6] nexeon. In: *About Li-ion batteries* [online]. 2014 [cit. 2014-11-16]. Dostupné z: <http://www.nexeon.co.uk/technology/about-li-ion-batteries/>
- [7] Battery and Energy Technologies. In: *Electropaedia* [online]. 2005 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: <http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>
- [8] ZHANG, Sheng Shui. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, Vol. 162, issue 2, s. 1379-1394 [cit. 2015-02-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306017538>
- [9] GORIPARTI, Subrahmanyam, Ermanno MIELE, Francesco DE ANGELIS, Enzo DI FABRIZIO, Remo PROIETTI ZACCARIA a Claudio CAPIGLIA. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, Vol. 257, s. 421-443 [cit. 2014-11-09]. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313019460>
- [10] ZHANG, Wei-Jun. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2011, Vol. 196, issue 1, s. 13-24 [cit. 2014-11-22]. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310011699>
- [11] NAKAHARA, Kiyoshi, Ryosuke NAKAJIMA, Tomoko MATSUSHIMA a Hiroshi MAJIMA. Preparation of particulate Li₄Ti₅O₁₂ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells. *Journal of Power Sources*. 2003, Vol. 117, 1-2, s. 131-136. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303001691>
- [12] SANDHYA, C. P., Bibin JOHN a C. GOURI. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review. *Ionics*. 2014, Vol. 20, issue 5, s. 601-620. ISSN 0947-7047. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-014-1113-4>
- [13] GUERFI, A., S. SÉVIGNY, M. LAGACÉ, P. HOVINGTON, K. KINOSHITA a K. ZAGHIB. Nano-particle Li₄Ti₅O₁₂ spinel as electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*. 2003, 119-121, č. 6, s. 88-94. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303001319>

- [14] VENUGOPAL, Ganesh, Andrew HUNT a Faisal ALAMGIR. Nanomaterials for Energy Storage in Lithium-ion Battery Applications. *Material Matters* [online]. 2010č. 42 [cit. 2014-11-09]. Dostupné z: <http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/aldrich/702277?lang=en®ion=CZ>
- [15] LI, Junrong, Zilong TANG a Zhongtai ZHANG. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel Li₄Ti₅O₁₂. *Electrochemistry Communications* [online]. 2005, Vol. 7, issue 9, s. 894-899 [cit. 2014-11-09]. ISSN 13882481. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248105001840>
- [16] NORDH, TIm. *Li₄Ti₅O₁₂ as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies*. Uppsala, 2013. ISBN 1650-8297. Dostupné z: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:uu:diva-196056>. Student thesis. Uppsala University.
- [17] TANAKA, Shingo, Mitsunori KITTA, Tomoyuki TAMURA, Tomoki AKITA, Yasushi MAEDA a Masanori KOHYAMA. First-principles calculations of O- K ELNES/XANES of lithium titanate. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2012-12, Vol. 45, issue 49, s. 494004- [cit. 2014-11-09]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/45/i=49/a=494004?key=crossref.81c853b143f84f93ef9ab90872f9c0e1>
- [18] LI, N., Z. CHEN, W. REN, F. LI a H.-M. CHENG. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2012-10, Vol. 109, issue 43, s. 17360-17365 [cit. 2014-11-09]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1210072109>
- [19] LIN, Chunfu, Bo DING, Yuelong XIN, Fuquan CHENG, Man On LAI, Li LU a Henghui ZHOU. Advanced electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂-based materials for lithium-ion battery: Synergistic effect of doping and compositing. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, vol. 248, s. 1034-1041 [cit. 2014-11-22]. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313016273>
- [20] LEE, Meng-Lun, Yu Han LI, Shih-Chieh LIAO, Jin-Ming CHEN, Jien-Wei YEH a Han C. SHIH. Li₄Ti₅O₁₂-coated graphite anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, vol. 112, s. 529-534 [cit. 2014-11-23]. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613016800>
- [21] KWIECIŃSKA, B a H.I PETERSEN. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2004, Vol. 57, issue 2, s. 99-116 [cit. 2014-11-23]. ISSN 01665162. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516203001666>
- [22] WISSELER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, Vol. 156, issue 2, s. 142-150 [cit. 2014-11-23]. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306003430>
- [23] DOH, Chil-Hoon, Byung-Chan HAN, Bong-Soo JIN a Hal-Bon GU. Structures and Formation Energies of Li_xC₆ (x=1-3) and its Homologues for Lithium Rechargeable Batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society* [online]. 2011-06, Vol. 32, issue 6, s. 2045-2050 [cit. 2014-12-12]. ISSN 0253-2964. Dostupné z: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=JCGMCS>
- [24] What is Graphite?. In: *Canada carbon* [online]. 2014 [cit. 2014-11-23]. Dostupné z: <http://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [25] YAKOVLEV, A. V., A. I. FINAENOV, S. L. ZABUD'KOV a E. V. YAKOVLEVA. Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2006, Vol. 79, issue 11, s. 1741-1751 [cit. 2014-

- 12-13]. ISSN 1070-4272. Dostupné z:
<http://link.springer.com/10.1134/S1070427206110012>
- [26] TAMASHAUSKY, Albert. *An introduction to Synthetic Graphite* [online]. 2006 [cit. 25.11.2014]. Dostupné z: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>
- [27] EUROPEAN CARBON AND GRAPHITE ASSOCIATION. *Graphite production and further processing* [online]. 2014 [cit. 25.11.2014]. Dostupné z:
<http://www.carbonandgraphite.org/>
- [28] WISSELER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, Vol. 156, issue 2, s. 142-150 [cit. 2014-11-24]. ISSN 03787753. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306003430>
- [29] GNANAMUTHU, RM. a Chang Woo LEE. Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2011, Vol. 130, issue 3, s. 831-834 [cit. 2014-12-16]. ISSN 02540584. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058411007498>
- [30] PLICHTA, E.J. a W.K. BEHL. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2000, Vol. 88, issue 2, s. 192-196 [cit. 2015-02-28]. ISSN 03787753. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775300003670>
- [31] BLOMGREN, George E. Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2003, 119-121, č. 2, s. 326-329 [cit. 2015-02-28]. ISSN 03787753. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303001472>
- [32] RAVDEL, Boris, K.M ABRAHAM, Robert GITZENDANNER, Joseph DICARLO, Brett LUCHT a Chris CAMPION. Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Power Sources* [online]. 2003, 119-121, in progress, s. 805-810 [cit. 2015-02-28]. ISSN 03787753. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530300257X>
- [33] ARAVINDAN, Vanchiappan, Joe GNANARAJ, Srinivasan MADHAVI a Hua-Kun LIU. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2011-12, Vol. 17, issue 51, s. 14326-14346 [cit. 2015-02-28]. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201101486>
- [34] SONODA, K.. New electrolytes for Lithium Ion Secondary Batteries. In: *Electrochem* [online]. 2015 [cit. 2015-02-28]. Dostupné z:
<http://www.electrochem.org/dl/ma/202/pdfs/0793.PDF>
- [35] SEDLARIKOVA, M., J. VONDRAK, J. MACA a K. BARTUSEK. Sulfolane as Solvent for Lithium Battery Electrolytes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* [online]. 2012, č. 16, s. 65-71 [cit. 2015-03-11]. Dostupné z:
<http://www.groupe.polymtl.ca/jnmes/modules/journal/index.php/content0779.html>