



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VLIV RETARDÉRU HOŘENÍ NA ZÁPORNÉ ELEKTRODY V LITHNO – IONTOVÉM AKUMULÁTORU

INFLUENCE OF FLAME RETARDANT ON NEGATIVE ELECTRODES IN LITHIUM - ION ACCUMULATOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Buchta

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Máca, Ph.D.

BRNO 2020



Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Martin Buchta

ID: 173623

Ročník: 2

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Vliv retardéru hoření na záporné elektrody v lithno – iontovém akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Zpracujte rešerši o retardérech hoření a možnosti jejich použití v lithium iontových akumulátorech. Seznamte se se základními typy záporných hmot používaných v lithium iontových akumulátorech. Připravte záporné elektrody na bázi uhlíku a elektrolyty s různými retardéry hoření. V experimentální cele stanovte vliv retardéru hoření na zápornou elektrodu. Na elektrodách stanovte kapacitu v deseti cyklech. Na základě výsledků vyhodnoťte a vyberte nejvhodnější retardér hoření pro použití v lithium iontových akumulátorech.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 3.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Josef Máca, Ph.D.

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

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá problematikou elektrochemických zdrojů elektrické energie se zaměřením na lithiové akumulátory. Je zde popsána jejich konstrukce a princip funkce. Práce se také zabývá bezpečnostní li-ion akumulátorů z pohledu jejich hořlavosti a uvádí retardéry hoření, které ji snižují. Dále popisuje metody měření lithium-iontových článků, jako jsou cyklická voltametrie a galvanostatické cyklování. Praktická část srovnává vliv použití různých retardérů hoření na parametry záporné elektrody.

Klíčová slova

Lithium-iontový (Li-ion) akumulátor, záporná elektroda, retardér hoření, galvanostatické cyklování (GCPL), cyklická voltametrie (CV)

Abstract

This diploma thesis deals with problematics of electrochemical power sources with focus on lithium accumulators, their construction and functioning principle. It also discusses the safety of li-ion batteries with respect to their flammability. In addition, the flame retarders, which help to lower the flammability, are listed.

The thesis describes Cyclic Voltammetry and Galvanostatic Cycling with Potential which are lithium-ion cell measuring methods. In the last part, the influence of various flame retarders on negative electrode is compared based on the conducted tests.

Keywords

Lithium-ion (Li-ion) accumulators, negative electrode, flame retardant, Galvanostatic Cycling with Potential (GCPL), cyclic voltametry (CV)

Bibliografická citace:

BUCHTA, Martin. Vliv retardéru hoření na záporné elektrody v lithno – iontovém akumulátoru [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127204>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef Máca.

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Vliv retardéru hoření na záporné elektrody v lithno – iontovém akumulátoru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **3. června 2020**

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Josefu Mácovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. V neposlední řadě také děkuji své rodině za veškerou podporu během mého studia.

V Brně dne: **3. června 2020**

.....
podpis autora

Obsah

Úvod.....	12
1. Elektrochemické zdroje elektrické energie	13
1.1 Primární články	13
1.2 Sekundární články	13
2. Lithno-iontové akumulátory.....	14
2.1 Historie.....	14
2.2 Konstrukce	14
2.3 Materiály pro kladnou elektrodu.....	15
2.3.1 LiCoO ₂ , LiNiO ₂	16
2.3.2 LiMn ₂ O ₄	16
2.3.3 LiFePO ₄	17
2.4 Materiály pro zápornou elektrodu.....	17
2.4.1 Grafit.....	18
2.4.2 Syntetický grafit.....	18
2.5 Elektrolyty.....	19
2.5.1 Kapaln� elektrolyty	19
2.5.2 Polymerní elektrolyty	19
2.6 Separátor	20
2.7 Princip funkce li-ion akumulátorů	20
2.7.1 Vrstva SEI.....	21
2.8 Výhody a nevýhody li-ion akumulátorů	22
3. Retardéry hoření.....	23
3.1 Mechanismy retardace hoření	23
3.1.1 Změna procesu pyrolýzy.....	23
3.1.2 Reakce v plamenu	23
3.1.3 Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty	23
3.2 Druhy retardérů hoření podle složení.....	24
3.2.1 Halogenové retardéry.....	24
3.2.2 Anorganické retardéry	24
3.2.3 Retardéry na bázi fosforu.....	24
3.2.4 Retardéry na bázi dusíku.....	25

3.3	Retardéry hoření pro li-ion akumulátory.....	25
3.3.1	Triphenyl-phosphate	25
3.3.2	Dimethyl-methylphosphonate.....	26
3.3.3	Tributyl-phosphate.....	26
3.3.4	Triethyl-phosphate	27
4.	Metody měření Li-ion akumulátorů	28
4.1	Napětí naprázdno	28
4.2	Cyklická voltametrie	28
4.3	Galvanostatické cyklování	29
5.	Praktická část	30
5.1	Příprava elektrod	30
5.1.1	Příprava elektrodové hmoty.....	30
5.1.2	Nanášení a sušení elektrodové hmoty.....	31
5.1.3	Vyseknutí a lisování elektrod	32
5.1.4	Sušení elektrod.....	32
5.2	Konstrukce experimentálního li-ion článku.....	32
5.3	Měření parametrů článku	33
5.3.1	Měření č. 1 bez retardéru	33
5.3.2	Měření č. 2 s retardérem TEP	36
5.3.3	Měření č. 3 s retardérem DMMP	38
5.3.4	Měření č. 4 s retardérem TEP	40
5.3.5	Měření č. 5 bez retardéru	42
5.3.6	Měření č. 6 s retardérem TBP	43
5.3.7	Měření č. 7 s retardérem TPP	45
5.3.8	Porovnání výsledků.....	47
	Závěr	52

Seznam obrázků

Obr. 2-1 Konstrukce válcovité Li-ion baterie [5]	15
Obr. 2-2 Vybíjecí charakteristika katodových materiálů při 0,05 C [4]	16
Obr. 2-3 Krystalová struktura materiálů a) LiCoO ₂ b) LiMn ₂ O ₄ c) LiFePO ₄ [9].....	17
Obr. 2-4 Hexagonální struktura grafitových mřížek 2H fáze (ABA) a 3R fáze (ACBA) [4]	18
Obr. 2-5 Princip funkce li-ion akumulátoru [14]	21
Obr. 3-1 Chemická struktura tryfenylfosfátu (TPP) [20]	26
Obr. 3-2 Chemická struktura dimethyl-methylfosfonátu (DMMP) [21]	26
Obr. 3-3 Chemická struktura trbutylfosfátu (TBP) [23]	27
Obr. 3-4 Chemická struktura trifenylfosfátu [27]	27
Obr. 4-1 Schematické zapojení potenciostatu v troj-elektrodovém zapojení [25] ...	28
Obr. 5-1 Elektrodová hmota připravená k nanášení	31
Obr. 5-2 Detail tyče pro vytváření přesné vrstvy elektrodového materiálu.....	31
Obr. 5-3 Nanesená vrstva elektrodového materiálu na měděnou folii po vysušení .	31
Obr. 5-4 Lisování elektrody v měděné fólii.....	32
Obr. 5-5 Řez elektrochemickou měřicí celou [8]	33
Obr. 5-6: CV grafitové elektrody bez retardéru hoření.....	34
Obr. 5-7 GCPL grafitové elektrody bez retardéru hoření	35
Obr. 5-8 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru pro prvních 10 cyklů	36
Obr. 5-9 CV grafitové elektrody s retardérem TEP	37
Obr. 5-10 GCPL grafitové elektrody s retardérem TEP	37
Obr. 5-11 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TEP pro prvních 10 cyklů	38
Obr. 5-12 CV grafitové elektrody s retardérem DMMP	39
Obr. 5-13 GCPL grafitové elektrody s retardérem DMMP	39
Obr. 5-14 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem DMMP pro prvních 10 cyklů .	40
Obr. 5-15 GCPL grafitové elektrody s retardérem TEP	41
Obr. 5-16 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TEP pro prvních 10 cyklů	41
Obr. 5-17 GCPL grafitové elektrody bez retardéru hoření	42
Obr. 5-18 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru hoření pro prvních 10 cyklů ..	43
Obr. 5-19 CV grafitové elektrody s retardérem TBP	44

Obr. 5-20 GCPL grafitové elektrody s retardérem TBP	44
Obr. 5-21 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TBP pro prvních 10 cyklů	45
Obr. 5-22 CV grafitové elektrody s retardérem TPP	46
Obr. 5-23 GCPL grafitové elektrody s retardérem TPP	46
Obr. 5-24 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TPP pro prvních 10 cyklů.....	47
Obr. 5-25 Porovnání průběhů CV grafitových elektrod	48
Obr. 5-26 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru a s retardérem TEP, DMMP pro prvních 10 cyklů	49
Obr. 5-27 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru a s retardérem TEP, TBP, TPP pro prvních 10 cyklů	50
Obr. 5-28 Poměry vybíjecích kapacit elektrod při použití retardéru hoření k vybíjecím kapacitám elektrod bez retardérů hoření.....	51

Seznam tabulek

Tab. 1-1 Chemická reakce při vybíjení článků [1]	13
Tab. 2-1 Výhody a nevýhody li-ion baterií [4]	22
Tab. 5-1 Koncentrace jednotlivých složek elektrodové hmoty	30

ÚVOD

V dnešní době dochází k velkému rozvoji přenosných elektrických zařízení. Velké množství těchto přístrojů, které dříve potřebovaly ke svému chodu být připojeny kabelem k elektrické síti, či externímu zdroji elektrické energie, se dnes stává bezdrátových a využívá akumulátorů, jenž jsou zabudovány přímo v jejich konstrukci. Nemalý podíl těchto akumulátorů tvoří lithium-iontová baterie, která se díky svým vlastnostem stala u výrobců velice oblíbenou. Jelikož jsou tato přenosná zařízení během používání v blízkosti či přímém kontaktu se svým uživatelem, je při jejich vývoji důležitá také otázka bezpečnosti. Hlavním bezpečnostním rizikem u lithiových baterií je jejich hořlavost. Je proto nutné při jejich vývoji a výrobě snížit toto riziko na minimum. To je ve skutečnosti provedeno konstrukcí zařízení, která je navržena tak, aby nedošlo k poškození baterie, ale i ona samotná musí toto riziko co nejvíce eliminovat. Ke snížení hořlavosti napomáhají retardéry hoření, které jsou tématem této práce.

1. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

1.1 Primární články

Jedná se o články, které po vybití již nelze nabíjet. To je způsobeno omezeným množstvím reaktantů, kdy po vybití článku se reaktanty spotřebují na produkty, které již nelze nabíjením převést na původní reaktanty. Nejběžnějším primárním článkem je článek Laclanchéův burelový, kde anodu tvoří sloučenina MnO_2 , katodu zinek a elektrolytem bývá vodný roztok chloridů amonného, nebo alkalický roztok (KOH). Primárním článkem může být například i článek s lithiovou anodou a elektrolytem na bázi nevodných rozpouštědel. [1]

Tab. 1-1 Chemická reakce při vybíjení článků [1]

Laclanchéův burelový článek	$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnOOH} + \text{Zn}(\text{OH})_2$
Lithiový článek	$4\text{Li} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}_2\text{O}$

1.2 Sekundární články

Tyto články již lze po jejich vybití nabíjet. Stejně jako primární články mají pouze omezené množství reaktantů, ty ale lze po jejich přeměně na reakční produkty během vybíjení převést nabíjením (elektrickým proudem) zpět na původní reaktanty. Dále se vyznačují dobrým výkonem i při nízkých teplotách a plochými vybíjecími profily. Jejich energetická hustota bývá ovšem nižší než u primárních článků a dochází u nich k rychlejšímu samovybití. V dnešní době jsou tyto nevýhody téměř odstraněny. Například u lithium-iontové technologie použitím materiálů s vyšší energetickou hustotou. [3][4]

Nejdůležitější vlastností sekundárních článků jsou přeměna elektrické energie na chemickou a zpět na elektrickou při minimálních fyzických změnách článku. Chemická reakce může způsobit degradaci článku, snížení jeho životnosti a ztrátu energie. Dále je kladen důraz na vysokou hodnotu měrné energie, nízkou rezistivitu a dobrý výkon v širokém rozsahu teplot. Tyto požadavky omezují počet materiálů, které lze na výrobu sekundárních článků použít. Nejpoužívanějšími jsou olovené, alkalické (Ni-Cd, Ni-Zn, Ni-MH) a lithium-iontové. [4]

2. LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

2.1 Historie

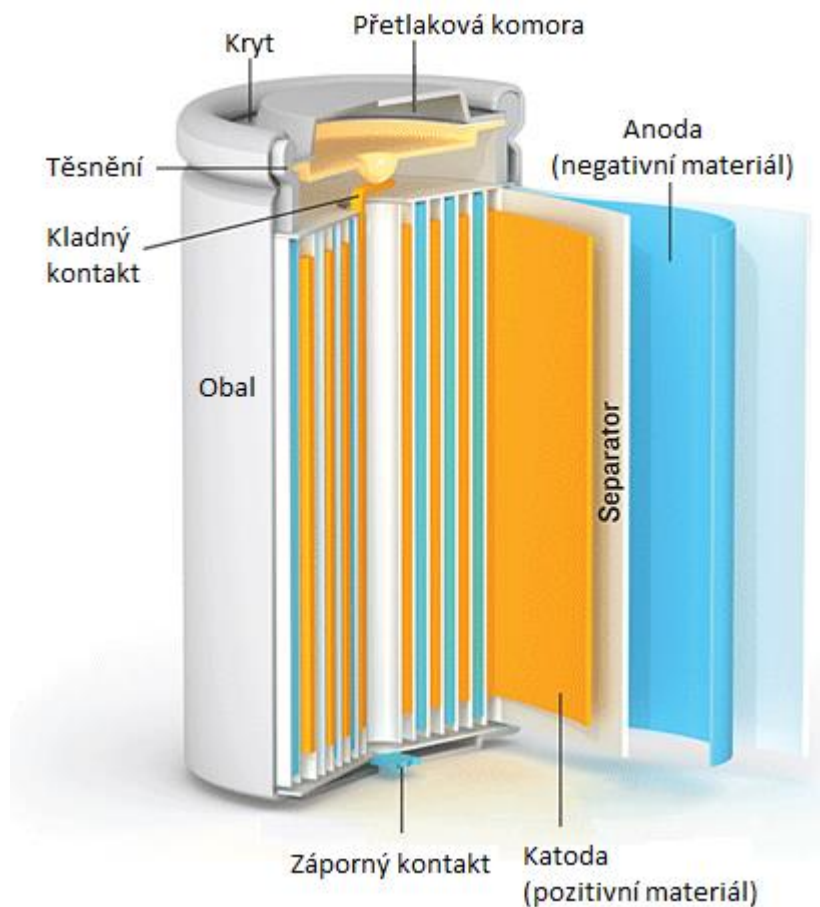
Lithium je nejlehčí ze všech kovů, má velmi dobrý elektrochemický potenciál a poskytuje vysokou energetickou hustotu. První, kdo začal s lithiem jako elektrickým článkem experimentovat, byl v roce 1912 G. N. Lewis. K výzkumu komerčně využitelných baterií však došlo až o mnoho let později ve druhé polovině 70. let. Jednalo se o primární lithiové články, kde kladnou elektrodou byly sulfidy kovů a zápornou elektrodu tvořilo kovové lithium. Později se prováděly pokusy, kde záporná elektroda, jako zdroj lithiových iontů, byla tvořena sloučeninami LiWO_2 , $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$, nebo Li_9MoSe_6 a kladnou elektrodu sloučeniny titanu, wolframu, niobu, vanadia nebo molybdenu. [2][3]

Tyto primární články nebylo tedy možné nabíjet a potýkaly se s řadou problémů. Na povrchu kovové elektrody docházelo vlivem styku s elektrolytem k tvorbě kompaktní vrstvy, která pak bránila přístupu iontů elektrolytu k povrchu elektrody, tento proces se nazývá pasivace elektrod. Dalším problémem bylo, že při nabíjení malým proudem docházelo k růstu dendritů (jehliček), které perforovaly do separátoru. To způsobovalo nepředvídatelné zvyšování teploty, někdy až na hranici bodu tavení lithia a zkrat článku. Tyto články dosahovaly také poměrně nízkého napětí maximálně 2,7 V, malé kapacity a jejich výroba byla komplikovaná, a tedy i nákladná. [2][3]

K průlomem došlo až v roce 1991, kdy firma SONY uvedla první Li-ion článek s nekovovým zdrojem lithných iontů. Zápornou elektrodou se stala směs grafitu obohaceného lithiem a polyolefinů. Energetická hustota je sice o něco nižší než u článků s kovovou katodou, ale pokud jsou dodržovány limity napětí a proudů, je jeho použití mnohem bezpečnější. Tento článek dokáže poskytnout již poměrně vysoké napětí, dlouhou životnost a lze jej nabíjet. [2][3]

2.2 Konstrukce

Lithium-iontové akumulátory jsou složeny z několika článků, které jsou tvořeny, jak je vidět na Obr. 2-1 pozitivními materiály (katodou), negativními materiály (anodou), elektrolytem a separátorem. Nabíjením a vybíjením baterie dochází k výměně kladných lithných iontů mezi těmito materiály. Během vybíjení se ionty pohybují z katody skrze elektrolyt a separátor do anody, při nabíjení se pohybují opačně. [2][4]



Obr. 2-1 Konstrukce válcovité Li-ion baterie [5]

2.3 Materiály pro kladnou elektrodu

Na pozitivní elektrodové materiály je kladeno několik požadavků. Hlavním požadavkem je vysoká kapacita, tedy aby materiál obsahoval co největší množství lithia. Dalším požadavkem je dlouhá životnost, které je dosaženo, pokud článek umožňuje opakovanou výměnu lithia s co nejmenší strukturální změnou. Dále je potřeba, aby článek dosahoval co nejvyššího napětí a vysoké energetické hustoty. K tomu je zapotřebí, aby lithiová reakce probíhala s vysokým potenciálem vůči lithiu. Použití pozitivního materiálu s vysokou vodivostí a pohyblivostí kladných iontů usnadňuje ukládání a uvolňování elektronů z materiálu. Také je potřeba, aby byl materiál kompatibilní s ostatními materiály článku, zejména nesmí být rozpustný v elektrolytu. Důležitým parametrem je i cena, tedy možnost článek připravit z levných materiálů a při nízkonákladovém procesu. [4]

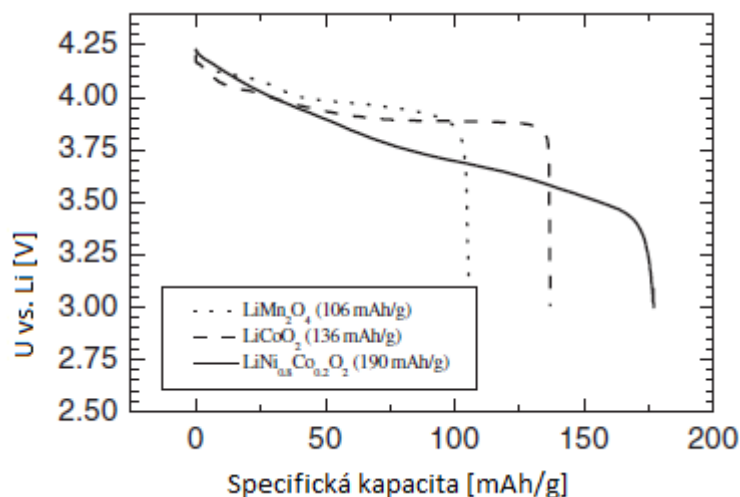
Jako aktivní materiál pro kladné elektrody se využívají oxidy lithia a kovu. Tyto materiály lze rozdělit na dva typy, a to interkalační a konverzní materiály. Téměř všechny komerčně vyráběné baterie dnes využívají interkalační materiály, jako jsou např. LiCoO_2 , LiMn_2O_4 . Tyto materiály jsou známy tím, že při výměně iontů lithia dochází pouze k minimální změně jejich objemu, ale jsou omezeny množstvím lithia, které je možné do jejich struktury včlenit. Naproti tomu konverzní materiály jako Li-S, nebo Li-Si mají několikanásobně větší teoretickou kapacitu, ale dochází u nich

k podstatně větším objemovým změnám, proto jsou většinou využívány pouze ve vývoji. [6]

2.3.1 LiCoO₂, LiNiO₂

Dnes nejpoužívanějším katodovým materiálem je LiCoO₂, který byl vyvinut již v roce 1991. Tento materiál má vrstevnatou strukturu (viz Obr. 2-3), kde jsou atomy kobaltu obsaženy v kyslíkatých mezirovinách a atomy lithia jsou v prostoru mezi vrstvami kyslíku. Tím je dosaženo snadného uvolňování lithných iontů během cyklování. LiCoO₂ dosahuje napětí 3,88 V proti Li a dosažitelná kapacita se pohybuje okolo 140 mAh.g⁻¹. Srovnání dosažitelných vybíjecích kapacit s dalšími materiály je zobrazeno na Obr. 2-2. Jednou z hlavních výhod je také jednoduchá a poměrně levná výroba. Konečnou cenu ovšem prodražuje použití kobaltu, a proto jsou články s tímto katodovým materiálem využívány především v menších bateriích. Hlavní nevýhodou tohoto materiálu je teplotní nestabilita, kdy při teplotě nad 180 °C dochází k uvolňování kyslíku ze struktury. Ten pak reaguje s elektrolytem a dochází k dalšímu uvolňování tepla, rozkladu elektrolytu a následnému vzplanutí článku. Tento jev lze částečně odstranit důslednou kontrolou teploty článku, nebo potahováním povrchu elektrodového materiálu oxidy kovů (Al₂O₃, Nb₂O₅). Také tato skutečnost vedla k hledání dalších vhodných katodových materiálů. [7]

Jedním z materiálů vyvinutých jako náhrada za LiCoO₂ je LiNiO₂. Tento materiál má vyšší dosažitelnou kapacitu pohybující se okolo 200 mAh.g⁻¹, ale nižší napětí proti lithiu, které je 3,55 V. Materiál bohužel vykazuje ještě větší teplotní nestabilitu než LiCoO₂, proto se využívá jen zřídka. Byly také vyvíjeny kombinace obou těchto materiálů LiNi_{1-x}Co_xO₂, které kombinují vlastnosti obou materiálů. Tyto kombinace nabízí vyšší kapacitu než LiCoO₂ 190 – 220 mAh.g⁻¹ a napětí proti lithiu se pohybuje okolo 3,75 V. [7]



Obr. 2-2 Vybíjecí charakteristika katodových materiálů při 0,05 C [4]

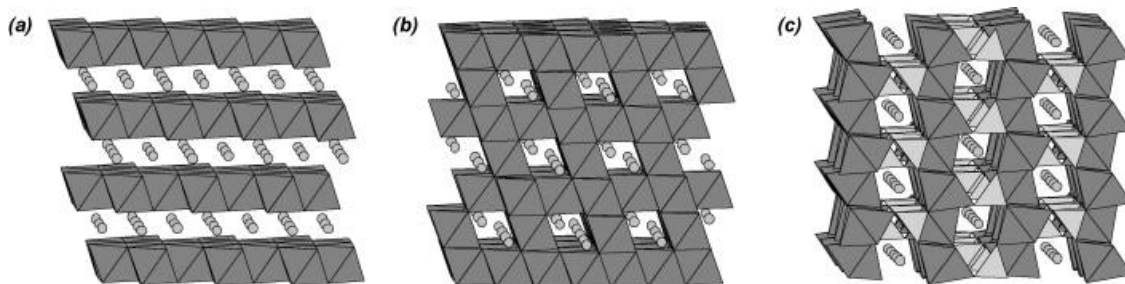
2.3.2 LiMn₂O₄

Dalším materiálem vyvinutým jako náhrada za LiCoO₂ je LiMn₂O₄. Materiál má spinelovou strukturu (viz Obr. 2-3) a dosahuje vyššího napětí vůči Li, to se pohybuje

okolo 4 V. Teoretická kapacita je 285 mAh.g^{-1} , ale ve skutečnosti se pohybuje okolo 120 mAh.g^{-1} z důvodu obtížného vkládání lithia do struktury materiálu. Dále dochází ke zvětšení objemu až o 16 % při teplotách přesahujících již $60 \text{ }^\circ\text{C}$, čímž zároveň dojde k rozpouštění Mn v elektrolytu a tvorbě nových sloučenin, které pak zvyšují impedanci a vedou k dalšímu snížení kapacity. Výhodou tohoto materiálu je schopnost snášet vysoká zatížení, teplotní stabilita a nízká cena Mn oproti Co. [4][7]

2.3.3 LiFePO₄

Materiál LiFePO₄ se vyznačuje vysokou kapacitou 170 mAh.g^{-1} a potenciál vůči lithiu, který je poměrně nižší, činí 3,4 V. Jeho struktura je olivínová (viz Obr. 2-3) a tunely v této konstrukci umožňují snadné zachycení a uvolnění lithných iontů z materiálu. Hlavními výhodami LiFePO₄ je vysoká stabilita při zatížení a malá reaktivita s elektrolytem, kdy nedochází k uvolňování kyslíku, čímž se podstatně zvyšuje bezpečnost. Materiály potřebné na výrobu elektrody jsou snadno získatelné a levné. Nevýhodami jsou, jak už bylo zmíněno, nízké napětí vůči lithiu, a také malá vodivost. Některé nedostatky lze ale řešit například různými povrchovými úpravami či dopováním dalších prvků. [7]



Obr. 2-3 Krystalová struktura materiálů a) LiCoO₂ b) LiMn₂O₄ c) LiFePO₄ [9]

2.4 Materiály pro zápornou elektrodu

Materiálem používaným na výrobu záporné elektrody bylo z počátku kovové lithium zejména kvůli jeho vysoké kapacitě až $3,86 \text{ Ah.g}^{-1}$, ale kvůli problémům s bezpečností se začaly používat jiné materiály, jako je uhlík. Kovové lithium silně reaguje s elektrolytem během nabíjení, kdy na anodě dochází k růstu dendridů někdy přesahující až plochu původního kovu. To následně vede ke zvyšování teploty až na $181 \text{ }^\circ\text{C}$, což je teplota tání lithia. [4]

V dnešní době se již výhradně používají uhlíkové materiály, které jsou schopny opakovaně přijímat a odevzdávat ionty lithia bez změny elektrických, či mechanických vlastností elektrochemického článku. Chemický potenciál lithovaného uhlíku se blíží potenciálu kovového lithia, a proto článek dosahuje téměř stejného napětí proti lithiu.

Narozdíl od anody z kovového lithia je uhlíková anoda vyráběna v plně vybitém stavu. Protože je lithium velmi citlivé na vzduch, směsi lithia získává až při kompletaci článku v ochranné atmosféře. [4]

Existují v podstatě dva typy uhlíkových materiálů, a to ropný koks a grafit. Napětí vůči lithiu a kapacita článku pak závisí na použitém materiálu. Uhlík v podobě koksu dosahuje kapacity 185 mAh.g^{-1} , kterou lze zvýšit dopováním dusíku, bóru, nebo

fosforu až na 350 mAh.g^{-1} . U grafitu, se kapacita pohybuje podle uhlíkového materiálu, který může být přírodní, syntetický, nebo jako izotopy uhlíku. Výhody grafitu jsou plochá vybíjecí křivka a možnost dosáhnout vyšší kapacity než u koks. [4]

2.4.1 Grafit

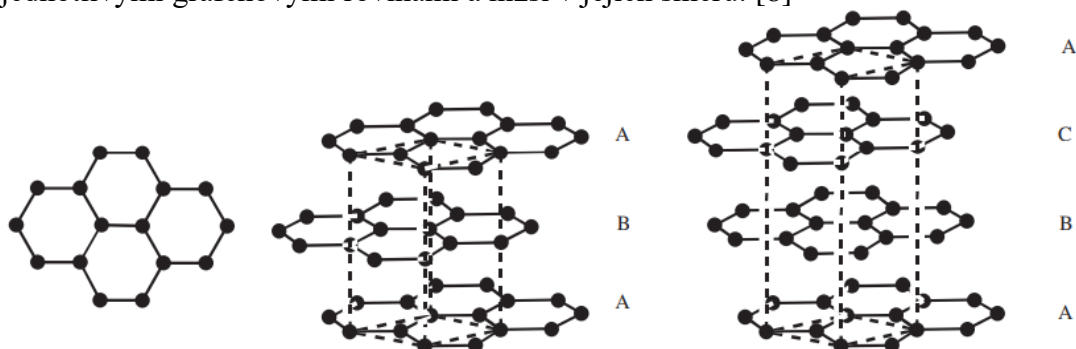
Dnes nejpoužívanějším negativním materiálem je grafit, jehož vlastnosti se mění s jeho formou. V praxi se rozlišují na dva typy, a to přírodní a syntetický. Samotný syntetický grafit ovšem není vhodný pro li-ion články, ale lze jej přizpůsobit vhodnými technologickými úpravami, které jsou ovšem velmi nákladné a cena syntetického grafitu několikrát převyšuje cenu toho přírodního. [8]

Přírodní grafit se v přírodě nachází ve třech formách. První z nich je vločkový grafit, který je asi nejvíce využíván, má vločkovou strukturu a krystalická struktura je zastoupena z 80-98 %. Druhým typem je žilní grafit. Tento typ je nejvzácnější, je ovšem velmi vyhledáván, protože se vyznačuje vysokou čistotou a mírou krystalických oblastí, také výrazně snižuje náklady na zpracování. Posledním typem je mikrokrytalický grafit, který je na trhu nejčastější. Ovšem jeho vlastnosti jsou horší než u předchozích dvou typů a v lithiových akumulátorech se nejčastěji využívá jako přísada do elektrodových hmot. [8]

2.4.2 Syntetický grafit

Než je možné grafitový materiál použít musí projít procesem grafitizace. Jedná se o vysokoteplotní úpravu žiháním za sníženého přístupu vzduchu, tlaku a případným přidáním uhlíkatých pojiv. U syntetických materiálů se rozlišuje především původ materiálu na měkký a tvrdý uhlík, který určuje náročnost grafitizace materiálu. Vhodnější je měkký uhlík, který je možno zpracovat při teplotě do $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, naproti tomu tvrdý uhlík nelze grafitizovat ani teplotou přesahující teplotu $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Používanými uhlíkovými materiály pro výrobu grafitu pro li-ion akumulátory jsou „ropný koks“ a „Carbon black“ [8]

Grafit je tvořen atomy uhlíku s hexagonální krystalovou strukturou. Struktura je tvořena grafénovými rovinami, které se na sebe skládají a jsou vázány slabými Van der Waalsovými silami. Atomy uhlíku v jednotlivých rovinách jsou vázány kovalentní vazbou. Strukturní typy grafitu jsou zobrazeny na Obr. 2-4. Grafit se vyznačuje dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. Elektrický odpor je vyšší mezi jednotlivými grafénovými rovinami a nižší v jejich směru. [8]



Obr. 2-4 Hexagonální struktura grafitových mřížek 2H fáze (ABA) a 3R fáze (ACBA) [4]

2.5 Elektrolyty

Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny tvořené z větší části rozpouštědlem, které disociací tvoří nabitě částice (ionty). Při disociaci dochází k rozkladu elektroneutrálních částic molekul na kladně nabitě ionty (kationty) a záporně nabitě ionty (anionty) v důsledku snížení elektrostatických interakcí mezi ionty v prostředí rozpouštědla s vyšší dielektrickou permitivitou. Existence iontů v elektrolytech umožňuje vedení elektrického proudu. [10]

Při výrobě li-ion baterií se používají 3 typy elektrolytů a to kapalné, polymerní a pevné. Při jejich výběru jsou rozhodující následující parametry: dobrá vodivost iontů (malá vnitřní rezistivita), široké elektrochemické napěťové okno (0-5 V), teplotní stálost a kompatibilita s ostatními materiály článku. [4]

2.5.1 Kapalné elektrolyty

Kladně nabitě ionty, nebo klastry (částečně rozpuštěné látky) se v kapalných elektrolytech pohybují směrem k záporně nabitě elektrodě a negativním částicím. Záporně nabitě částice opačně. Při vystavení vnějšímu elektrickému poli dochází k přesunutí náboje uvnitř molekul (elektronové polarizaci), což má za následek změnu permitivity a rezistivity roztoku. [12]

Kapalné elektrolyty lze dělit na slabé a silné podle disociace látky. Pokud je úplná, tedy veškeré původní materiály byly rozloženy na ionty, jedná se o silný elektrolyt, pokud pouze částečná, jedná se o slabý elektrolyt. Tyto elektrolyty je dále možné dělit na vodné, bezvodé roztoky a na roztavené soli. [10][11]

Vodné roztoky jsou tvořeny například kyselinou sírovou, nebo hydroxidem draselným. Bezvodé roztoky jsou tvořeny směsí rozpouštědel a disociované soli. Jako rozpouštědlo se zde používá např. propylenkarbonát, dimethylkarbonát, ethylenkarbonát, nebo dimethylformamid. Jako elektrolytická sůl se obvykle využívá LiPF_6 , dále se pak využívá LiBF_4 , nebo LiClO_4 . Existují také organické soli jako je BETI (lithiumbisperfluoroethanesulfonimid), která se vyznačuje dobrou vodivostí, dobrou rozpustností ve vodě a nezpůsobuje korozi hliníku. Nejkoncentrovanější elektrolyty tvoří roztavené soli, mezi které patří fluoridy, chloridy, bromidy a jodidy či oxidy Li, Na, K, Rb, Cs. [4][11]

Nejpoužívanější solí je LiPF_6 například v kombinaci s rozpouštědly ethylenkarbonát nebo ethylmethylkarbonát, která jsou ovšem hořlavá už při nízkých teplotách. Organická rozpouštědla zase podporují hoření, zejména když je baterie silně zatížena, přehřátá, nebo poškozena. Z bezpečnostních důvodů proto došlo k vývoji plamen retardujících fluorovaných složek elektrolytu a nehořlavých anorganických (fosfátových) rozpouštědel a kapalných složek s nízkou hořlavostí. [26]

2.5.2 Polymerní elektrolyty

Přenos proudu je v pevných polymerních elektrolytech zajištěn ionty v polymerním segmentu, nebo v amorfní oblasti se zvýšenou přítomností rozpouštědla. Pohyblivost nosičů náboje je dána prostředím a stupněm rozpustnosti, závisí také na vzájemném působení polymerů s ostatními ionty a flexibilitě polymerního segmentu. Přesný popis mechanismu přenosu iontů v polymerním elektrolytu však zatím není a existují pouze

teoretické modely. V dnešní době se však pevné polymerní elektrolyty nevyužívají z důvodu nízké vodivosti při pokojové teplotě. [12][13]

Gelové polymerní elektrolyty využívají kohezivní vlastnosti pevné látky a difuze iontů v kapalině. Vodivost je silně ovlivněna přítomností rozpouštědla v polymerní matici a pohybuje se v $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jedná se o systém složený z polymeru, anorganické soli a organické kapaliny, kde polymer působí jako tužidlo pro rozpouštědlo, které rozpouští soli a působí jako vodivé médium. Nejčastěji využívaným materiálem jsou methakryláty (PMMA, EOEMA) či PVDF. Výhody gelového elektrolytu jsou malé samovybíjení, zamezení vzniku vnitřního zkratu a prosakování. [12][13]

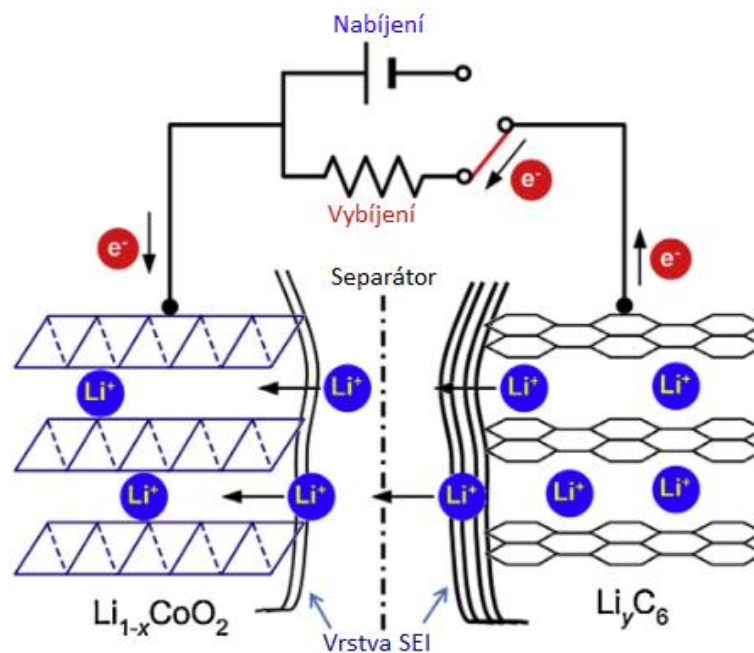
2.6 Separátor

Hlavní funkcí separátoru je oddělovat kladnou a zápornou elektrodu. Je tvořen mikroporézním filmem o šířce 10-30 μm ze skelného mikrovlákná nebo polyolefinu, aby byla zajištěna iontová propustnost elektrolytu. Polyolefin se vyznačuje výbornými mechanickými vlastnostmi, chemickou stabilitou a přiměřenou cenou. Polyolefin se vyrábí z polyethylenu, nebo polypropylenu. [4]

2.7 Princip funkce li-ion akumulátorů

Lithium iontové baterie fungují na principu interkalačního procesu, kdy dochází k reverzibilní výměně lithiových iontů mezi kladnou a zápornou elektrodou s minimálními chemickými a fyzickými změnami. Kladná a záporná elektroda je tvořena interkalačními látkami. Materiálem pro kladnou elektrodu jsou obvykle oxidy kovů s vrstevnatou nebo tunelovou strukturou a záporná elektroda bývá tvořena modifikovaným grafitem či jiným uhlíkovým materiálem. Během interkalačního procesu dochází tedy pouze k přenosu lithiových iontů elektrolytem z jedné elektrody do druhé podle toho, zda je článek nabíjen či vybíjen. [4][13]

Na Obr. 2-5 je zobrazen princip funkce li-ion akumulátoru během vybíjení. Ionty lithia jsou přesouvány elektrolytem ze struktury grafitové (záporné) elektrody a zabudovány do struktury kladné elektrody. Elektronové proudy se pak vnějším obvodem pohybují stejným směrem. Během nabíjení se obrací polarita elektrod a směr elektrochemických procesů. Kladné ionty Li^+ jsou na záporné elektrodě vybíjeny, ta se tak mění na kovové lithium a ionty jsou ukládány mezi vrstvy kladné grafitové elektrody. Oxidační číslo, v tomto případě atomů kobaltu, v materiálu kladné elektrody se mění úměrně k těmto změnám. [4][13]



Obr. 2-5 Princip funkce li-ion akumulátoru [14]

Rovnice 2.3 popisuje elektrochemickou reakci probíhající v akumulátoru. Kladná elektroda je tvořena LiCoO_2 a záporná grafitem (uhlíkovým materiálem).

Reakce probíhající na kladné elektrodě:



Reakce probíhající na záporné elektrodě:



Celkový průběh nabíjecího/vybíjecího procesu:



Vrstevnatá struktura uhlíku je vhodná k reversibilnímu ukládání lithia a umožňuje vznik interkalační nestechiometrické sloučeniny až o složení LiC_6 . Kladná elektroda je složena ze zrn LiCoO_2 , která stejně jako grafit má vrstevnatou strukturu. V této struktuře se střídají vrstvy atomů kobaltu obklopených atomy kyslíku s vrstvami lithných iontů. Zrna jsou spojena vhodným polymerem v kombinaci s uhlíkovou černí. [13]

2.7.1 Vrstva SEI

Vrstva SEI, celým názvem Solid Electrolyte Interface je vrstva pevného filmu, který vzniká na rozhraní mezi elektrodou, jak zápornou, tak kladnou a elektrolytem. Je potřeba pro správné fungování článku, protože odděluje rozpouštědla od elektrod. Zároveň je však vodivá pro lithné ionty, zatímco pro elektrony je izolační. [4][8]

Tato vrstva vzniká během prvního a druhého nabíjecího procesu rozkladem elektrolytu na povrchu elektrod, čímž dá vzniknout pasivnímu filmu, která zabraňuje dalšímu růstu SEI vrstvy, a ta je nadále stabilní. Při tvorbě však dochází ke vstřebání

části lithia, což má za následek snížení kapacity článku. Množství lithia, které se spotřebuje závisí na složení elektrolytu, materiálech a celkové ploše elektrod. [4][8]

K další tvorbě SEI vrstvy může dojít při nadměrném zatěžování článku, které může způsobit popraskání již vytvořené vrstvy. V místě prasklin dojde k odhalení plochy elektrody a vytvoření nové SEI vrstvy a spotřebování dalších lithných iontů, což způsobí další ztrátu kapacity. [4][8]

2.8 Výhody a nevýhody li-ion akumulátorů

Hlavní výhody a nevýhody li-ion baterií jsou shrnuty v Tab. 2-1. Oproti konkurenčním bateriím nabízí poměrně vysokou kapacitu a energetickou hustotu vzhledem k nízké váze a objemu. Také jejich samovybíjení je poměrně nízké a pohybuje se mezi 2-8 % za měsíc. Další výhodou je velké množství cyklování (více než 1000 cyklů) a také funkčnost v širokém rozsahu teplot (při nabíjení -20 až 60 °C a při vybíjení -40 až 65 °C), která umožňuje použití baterií ve velkém spektru aplikací. Jednotlivé články li-ion baterie mají obvykle napětí od 2,5 do 4,2 V, tedy přibližně třikrát více než články NiCd, NiMH a pro stejné napětí je tak zapotřebí méně článků. [4]

Nevýhodou li-ion baterie je její degradace, pokud napětí článku klesne pod 2 V. Jelikož nemá chemický mechanismus ochrany proti přebití, může při přebití dojít k úniku plynu. Typicky jsou tyto baterie proti přebití chráněny řídicími obvody a mechanickým odpojovacím zařízením. Další nevýhodou je, že trvale ztrácí kapacitu při zvýšených teplotách (nad 65 °C) i když pomaleji než většina baterií NiCd nebo NiMH. [4]

Tab. 2-1 Výhody a nevýhody li-ion baterií [4]

Výhody	Nevýhody
Nerozebíratelné články (nepotřebují údržbu)	Středně velké pořizovací náklady
Dlouhá životnost (velký počet cyklů)	Degradují při vysokých teplotách
Funkčnost ve velkém rozsahu teplot	Potřebují ochranné řídicí obvody
Dlouhodobá skladovatelnost	Při přebití ztrácí kapacitu a dochází k tepelnému úniku
Pomalé samovybíjení	Při poškození může dojít k úniku baterie nebo tepelnému úniku.
Možnost rychlého nabíjení	Válcový tvar nabízí nižší výkonovou hustotu než u NiCd nebo NiMH
Vysoká vybíjecí kapacita	
Vysoká energetická hustota	
Bez paměťového efektu	

3. RETARDÉRY HOŘENÍ

Retardér hoření je látka, která po přidání do původního materiálu zlepšuje jeho tepelnou odolnost a tím zpomaluje nebo zabraňuje hoření. Jedná se převážně o anorganické nebo organické sloučeniny, které zabraňují hoření v různých fázích, a to při ohřevu, rozkladu, vzplanutí, hoření a při propagaci ohně. Jedním z hlavních požadavků je, aby retardéry neuvolňovaly toxické látky jak při jejich zpracování, ani při hoření. Teplota jejich aktivace by měla být co nejbližší teplotě rozkladu látky, avšak interakce s ní by měla být co nejmenší, aby nedocházelo ke změnám vlastností původního materiálu. Dalšími požadavky jsou nízká cena a nenáročný technologický proces. [16][17]

3.1 Mechanismy retardace hoření

Retardéry hoření mohou snižovat hořlavost látek fyzikální cestou nebo chemickou reakcí, nejčastěji však kombinací obou. Snižování hořlavosti se provádí endotermickou reakcí (pohlcováním teploty z okolí) nebo modifikací procesu pyrolýzy (rozkladu látky), čímž dojde k tvorbě méně hořlavých látek, které působí jako bariéra chránící zbývající materiál. [16][17]

3.1.1 Změna procesu pyrolýzy

Pokud je materiál zahřátý nad mez své termické stability, dochází ke štěpení sloučenin v něm přítomných. Tyto sloučeniny reagují s kyslíkem a při jejich hoření dochází k úniku plynných látek. Hořící materiál vytváří bariéru mezi materiálem a ohniskem hoření.

Retardéry hoření mohou být zakomponovány do struktury materiálu, a působit tak proti štěpení sloučenin, čímž omezí vznik hořlavých látek a tím zvýší teplotní stabilitu materiálu. Příkladem mohou být retardéry na bázi fosforu. Ty za tepla vytváří polymery a uvolňují kyselinu fosforečnou, která vytváří sklovitou vrstvu, a tak brání přístupu kyslíku. Tím dochází ke vzniku popela bez úniku těkavých plynů. [16][17]

3.1.2 Reakce v plamenu

Jedná se o reakci v plynné fázi. Při hoření vznikají volné radikály, které podporují proces hoření. Z retardérů se při zahřátí uvolňují látky, které reagují s radikály v plamenu, čímž zabraňují procesu hoření. [16][17]

3.1.3 Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty

Retardéry hoření omezují přístup kyslíku několika způsoby. V pevné fázi způsobují tvorbu uhlíkového popela, který tvoří povlak na povrchu materiálu, a tak zamezuje přístupu vzduchu při spalování. Vytvořený uhlík je méně hořlavý, a chrání tak materiál před dalším hořením. Některé retardéry mohou způsobit nabobtnání pod ochranou vrstvou popela, a tím ještě zvýšit izolaci. Další využívají i endotermické reakce, kdy při procesu spalování dochází k jeho zahřívání a uvolňuje vodní páru, čímž materiál ochladí. [16][17]

3.2 Druhy retardérů hoření podle složení

Retardéry hoření jsou tvořeny látkami, které zpomalují nebo zabraňují hoření. Nejčastěji jsou tvořeny z prvků jako jsou: chlor, brom, hliník, bor, dusík, fosfor nebo křemík. Tyto prvky bývají často doplněny aditivami zvyšující jejich účinnost.

Retardéry lze dělit podle chemického složení do čtyř skupin: anorganické, halogenové, na bázi fosforu a na bázi dusíku. Dále lze dělit podle druhu vazby s materiálem na aditivní (nejsou s látkou spojeny na molekulární úrovni) a na reaktivní (s látkou jsou svázány na molekulární úrovni). [16][17]

3.2.1 Halogenové retardéry

Halogenové retardéry jsou typickými představiteli zpomalovačů hoření, především pak v elektrických a elektronických zařízeních, izolacích elektrických vodičů a osvětlovacích tělesech. Jejich zástupci jsou látky obsahující prvky: fluor, brom, chlor jako jsou: Polybromované difenylethery (BDE), nebo Tetrabromisfenol A (TBBPA).

Halogenové retardanty zasahují přímo do reakce spalování, kdy volné radikály vodíku a hydroxyly reagují s kyslíkem. Bromované retardéry začínají uvolňovat do plynné fáze aktivní atomy boru ještě předtím, než materiál dosáhne zápalné teploty. Během hoření se pak bromové radikály vážou s uvolňovaným vodíkem za vzniku bromovodíku. Díky tomu se zvyšuje spékání materiálu a zpomaluje se jeho hoření. [16][17]

3.2.2 Anorganické retardéry

Jedny z nejpoužívanějších retardérů hoření jsou anorganické retardéry hoření. Používají se především proto, že jsou málo toxické (některé vůbec) a mají příznivou cenu. Anorganické retardéry jsou sloučeniny zahrnující hydroxidy kovů alkalických zemin (hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$, oxidy antimonu, boritan zinečnatý, cínčitán, anorganické sloučeniny fosforu a grafit.

Během hoření retardérů dochází k uvolňování inertních plynů, např. SO_2 , CO_2 , vodní páry, které zředí směs palivo/kyslík, a tak brání exotermické reakci. Jedná se tedy o fyzikální způsob hašení. [16][17]

3.2.3 Retardéry na bázi fosforu

Fosfor jako retardant se používá už od osmnáctého století například jako fosfát na plátně. Retardéry na bázi fosforu jsou účinnější než halogenové retardéry. Lze je dělit do tří skupin, a to: anorganické (červený fosfor, polyfosforečnan amonný), organické (organofosfátové estery, fosfonáty, fosfináty) a halogenové fosfáty. Působí jak v plynné, tak v pevné fázi. V plynné fázi odchyťávají volné radikály, čímž potlačují exotermní proces. V pevné fázi působí především nehalogenové, iniciují vznik popela díky tvorbě polymeru kyseliny fosforečné. Retardéry na bázi fosforu mohou být dle studií určitou hrozbou pro zdravotní prostředí z důvodu kyselé eroze, eutrofizaci (vniknutí látek do vody) a potenciální karcinogenitě. [16][17]

3.2.4 Retardéry na bázi dusíku

Retardanty na bázi dusíku se používají zejména proto, že při jejich hoření nedochází k uvolňování nebezpečných látek jako jsou dioxiny, nebo furany. Jsou účinné i při nízkých koncentracích, recyklovatelné, nekorozivní s vysokou tepelnou stabilitou. Jejich hlavní nevýhodou je, že se váží na specifické polymery. Nejpoužívanější retardéry na bázi dusíku jsou polyfosforečnan amonný, soli melaminu (kyanurát, borát, polyfosfát), či aloxyaminy. Sloučeniny, které obsahují melamin, nebo jeho deriváty se při vysoké teplotě endotermicky rozkládají a z melaminu se následně uvolňuje amoniak, který ředí kyslík a hořlavé plyny. Z pohledu toxicity není melamin prozatím klasifikován jako karcinogen, protože důkazy, které to měly potvrzovat, byly označeny za neprůkazné. [16]

3.3 Retardéry hoření pro li-ion akumulátory

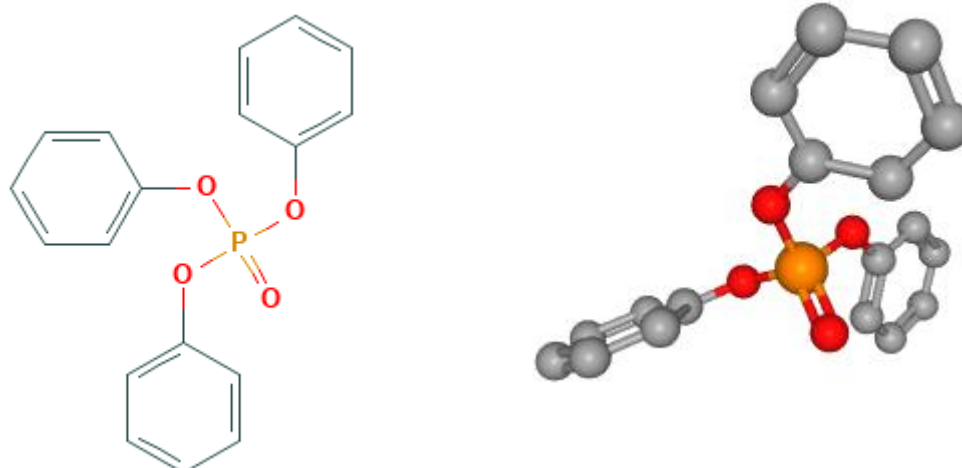
Lithium iontové akumulátory s anodami tvořené uhlíkovým materiálem představují určité bezpečnostní riziko z důvodu jejich hořlavosti. Toto riziko je způsobné vysokou reaktivitou uhlíku s lithiem. Jejich použití bylo v minulosti omezeno pouze na malé akumulátory s maximální kapacitou 2-5 Ah.

Proces hoření v li-ion akumulátorech s uhlíkovou zápornou elektrodou je způsoben endotermickou pyrolýzou, při které vznikají hořlavé plyny. Ty se následně smíchají se vzduchem nebo kyslíkem a zapálí. To vede k exotermické reakci, šíření plamene a uvolňování tepla, čímž se posílí pyrolýza a celý průběh se zesílí. Řešením mohou být retardéry hoření, které mohou narušovat proces hoření ve všech jeho fázích, tedy zahřívání, pyrolýzy, vznícení a šíření plamene. V této práci byly použity následující retardéry hoření. [18]

3.3.1 Triphenyl-phosphate

Trifenylfosfát (TPP), jehož chemická struktura je vidět na Obr. 3-1, je bezbarvá pevná látka. Používá se jako retardant hoření, nebo pesticid. V li-ion akumulátorech zpomaluje hoření tím, že zachycuje vodíkové radikály unikající z plamene a zabraňuje řetězové reakci. Navíc vytváří ochrannou vrstvu popela, která brání dalšímu šíření plamene a vede k jeho uhašení. [19] [20]

- Chemický vzorec: $(C_6H_5)_3PO_4$
- Bod tání: 49-50 °C
- Bod varu: 370 °C
- Molární hmotnost: 363,3 g/mol

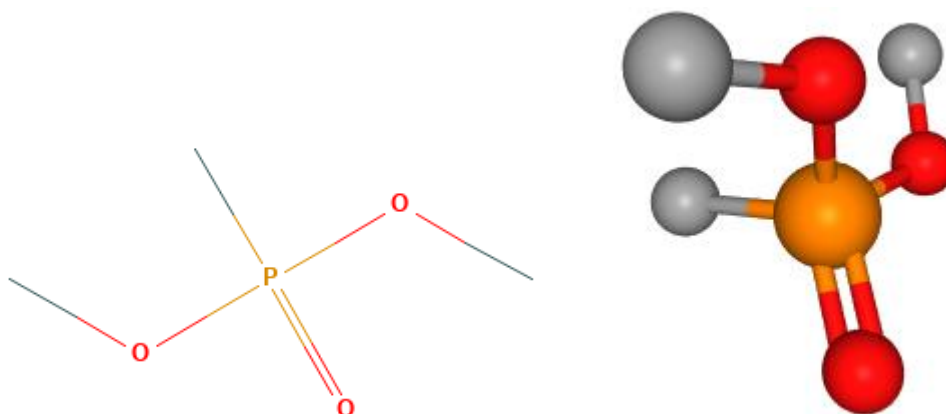


Obr. 3-1 Chemická struktura tryfenylfosfátu (TPP) [20]

3.3.2 Dimethyl-methylphosphonate

Dimethyl-methylfosfonát (DMMP), jehož chemická struktura je vidět na Obr. 3-2, je čirá bezbarvá tekutina. Sloučeniny organického fosforu jsou obecně známé jako dobré retardéry hoření, které v plynné fázi zachycují volné radikály. Plyn DMMP je dobrým inhibítorem radikálů vodíku unikajících z plamene, čímž může ukončit řetězovou reakci. DMMP oproti jiným retardérům jako jsou triethylfosfát (TEP), tributylfosfát (TBP) a trifenylfosfát (TPP) obsahuje poměrně vysoké množství fosforu a jeho použitím je možné vytvořit zcela nehořlavý elektrolyt. [21] [22]

- Chemický vzorec: $C_3H_9O_3P$
- Bod tání: $< -50\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Bod varu: $181\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Molární hmotnost: $124,08\text{ g/mol}$



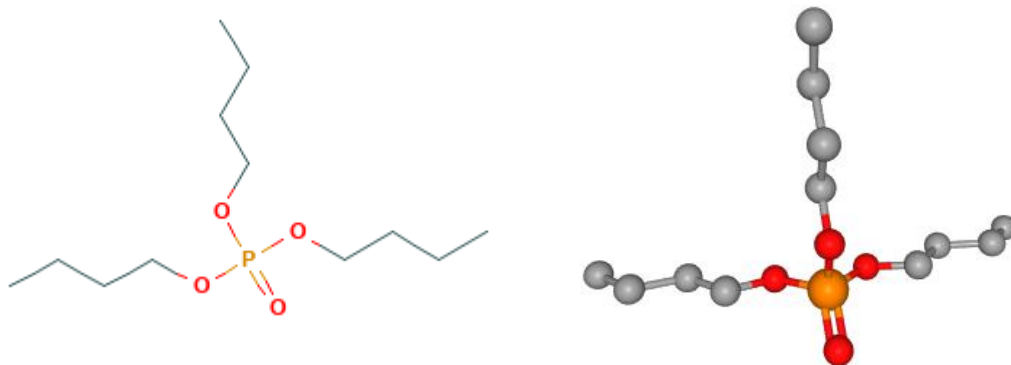
Obr. 3-2 Chemická struktura dimethyl-methylfosfonátu (DMMP) [21]

3.3.3 Tributyl-phosphate

Tributylfosfát (TBP), jehož chemická struktura je vidět na Obr. 3-3, je čirá, někdy nažloutlá tekutina. Používá se zejména jako aditivum olejů hydraulických válců. TBP

je znám jako velmi účinný retardér hoření a proces, kterým snižuje hořlavost materiálu, je stejný jako u jiných retardérů na bázi fosforu. [23]

- Chemický vzorec: $(C_4H_9)_3PO_4$
- Bod tání: $< -80\text{ }^\circ\text{C}$
- Bod varu: $289\text{ }^\circ\text{C}$
- Molární hmotnost: $266,31\text{ g/mol}$

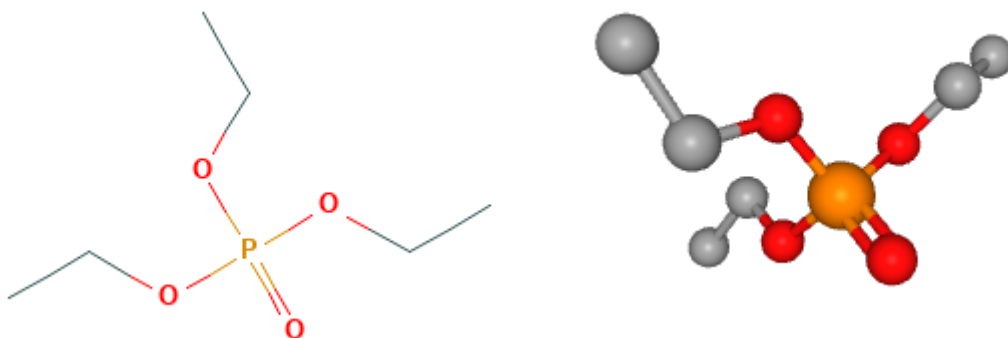


Obr. 3-3 Chemická struktura trbutylfosfátu (TBP) [23]

3.3.4 Triethyl-phosphate

Triethylfosfát (TEP), jehož chemická struktura je vidět na Obr. 3-4, je čirá tekutina. Používá se jako plastifikátor a retardér hoření pro polyuretanové plasty nebo polyesterové pryskyřice. [27]

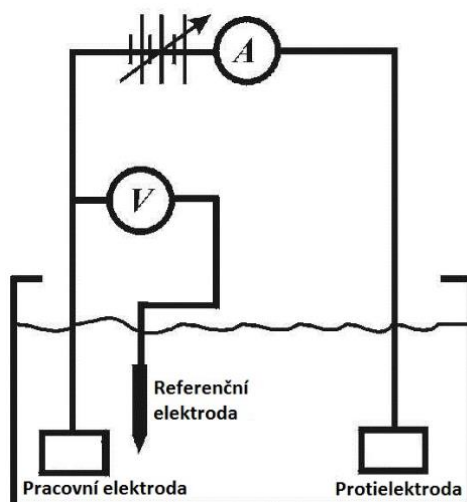
- Chemický vzorec: $(C_2H_5)_3PO_4$
- Bod tání: $< -57\text{ }^\circ\text{C}$
- Bod varu: $215\text{ }^\circ\text{C}$
- Molární hmotnost: $182,15\text{ g/mol}$



Obr. 3-4 Chemická struktura trifenyfosfátu [27]

4. METODY MĚŘENÍ LI-ION AKUMULÁTORŮ

Pro analýzu li-ion akumulátorů byl použit potenciostat. Toto zařízení slouží k elektrochemickému měření daných vzorků. Umožňuje kontrolovat a zaznamenávat napětí a proud procházející měřicí celou. Existují tři možná zapojení potenciostatu a to dvoj-elektrodové, troj-elektrodové, nebo čtyř-elektrodové, z nichž nejčastější je troj-elektrodové zobrazené na Obr. 4-1. V troj-elektrodovém zapojení proud teče mezi referenční a pracovní elektrodou. Skutečný potenciál pracovní elektrody se měří za stavu, kdy neprotéká žádný proud. Zdrojem napětí je potenciostat, který udržuje hodnotu potenciálu pracovní elektrody tak, že porovnává požadovaný potenciál s aktuálním změřeným potenciálem a případný rozdíl dorovná změnou napětí na pomocné elektrodě. Toto zapojení umožňuje velmi přesné měření. V této práci byly použity metody napětí naprázdno, cyklická voltametrie a galvanostatické cyklování. [8] [24]



Obr. 4-1 Schematické zapojení potenciostatu v troj-elektrodovém zapojení [25]

4.1 Napětí naprázdno

Měření napětí naprázdno (OCV – Open Circuit Voltage) se provádí při odpojení článku (měřicí cely) od zdroje. Článkem neprochází žádný proud a měří se pouze potenciál cely do doby, než dojde k ustálení napětí článku. Tato metoda se používá například pro stabilizaci článku pro následující měření. [28]

4.2 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) je jednou z nejrozšířenějších metod pro získání kvalitativních informací o elektrochemické reakci. Sleduje se závislost elektrického proudu tekoucího mezi elektrodami na potenciálu pracovní elektrody, který se mění s časem a je řízen z externího zdroje. Dochází tedy k nárůstu potenciálu nehybné pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu.

Nachází-li se v roztoku látka, která při určitém potenciálu oxiduje nebo redukuje, dojde k depolarizaci pracovní elektrody a teče jí proud. Velikost odpovídajícího anodického nebo katodického proudu je pak mírou koncentrace tohoto depolarizátoru. Výstupem cyklické voltmetrie je tzv. polarizační křivka neboli závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu, tedy informace o jednotlivých proudotvorných reakcích probíhajících v analyzovaném materiálu. [8] [24]

4.3 Galvanostatické cyklování

Galvanostatické cyklování (Galvanostatic Cycling with Potential – GCPL) je jednoduchá metoda, při které dochází k cyklickému nabíjení a vybíjení akumulátoru. Nabíjení a vybíjení akumulátoru probíhá předem definovaným konstantním proudem do doby, než dojde k úplnému nabití a následně vybití akumulátoru. Tato metoda poskytuje informaci o stabilitě (cyklovatelnosti) a kapacitě akumulátoru. [8]

5. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část této práce se zabývá přípravou a měřením záporných elektrod. Nejprve byly měřeny parametry elektrod bez přidání retardérů, aby se získaly referenční hodnoty a poté s jejich přidáním. Nakonec byly naměřené hodnoty porovnány a vyhodnoceny. Na základě dosažených výsledků byl vybrán nejvhodnější retardér hoření pro zápornou elektrodu li-ion akumulátoru.

5.1 Příprava elektrod

Příprava záporných elektrod se skládá z jednotlivých dílčích kroků:

- Příprava elektrodové hmoty
- Nanášení a sušení elektrodové hmoty
- Vyseknutí a lisování elektrod
- Sušení elektrod

5.1.1 Příprava elektrodové hmoty

Elektrodová hmota se skládá z několika materiálů v různých poměrech uvedených v Tab. 5-1. Jejich výběr a koncentrace byl proveden dle doporučení vedoucího práce a informací vyplívajících z předchozích akademických prací.

Tab. 5-1 Koncentrace jednotlivých složek elektrodové hmoty

	Aktivní elektrodová hmota (280H)	Pojivo (PVDF)	Zvodivující přísada (Super P)	Celkem
Koncentrace[mg]	160	20	20	200
Koncentrace [%]	80	10	10	100

Největší zastoupení v celkovém obsahu záporné elektrodové hmoty má samotný grafit. Byl použit typ přírodního grafitu 280H, který zde tvoří aktivní elektrodovou hmotu.

Druhou složkou elektrodové hmoty je pojivo, které se přidává v práškové formě termoplastu PVDF (Polyvinylidenfluorid). PVDF je elektrochemicky stálé až do teploty 150 °C a přidává se z důvodu lepší celistvosti celého výsledného elektrodového materiálu. Aby bylo možné PVDF sloučit se zbytkem přísad, musí se nejprve smíchat s rozpouštědlem. V tomto případě bylo použito 1400 µl n-methyl 2-pyrrolidonu (NMP).

Třetí složku tvoří Super P. Jedná se o amorfni uhlík, který vyplňuje prostor mezi jednotlivými grafitovými zrny (280H) a zlepšuje tak celkovou vodivost materiálu. Výroba elektrodového materiálu probíhala ve vialce (viz Obr. 5-1). Nejprve bylo do lahvičky vloženo pojivo s rozpouštědlem. Následovalo promíchání obou materiálů na magnetické míchačce v časovém rozsahu 10 minut. Následně byla do lahvičky přidána aktivní elektrodová hmota (280H) a zvodivující přísada (Super P). Všechny

složky se poté nechaly promíchat na magnetické míchačce po dobu šesti dní. Přesné odměření jednotlivých složek bylo provedeno pomocí mikrováhy a pipety.



Obr. 5-1 Elektrodová hmota připravená k nanášení

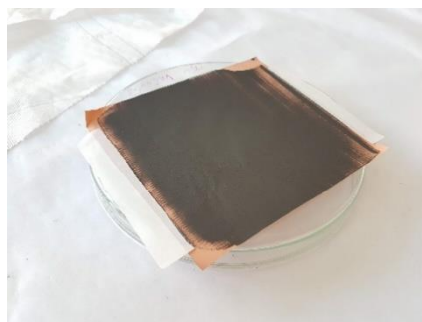
5.1.2 Nanášení a sušení elektrodové hmoty

Než došlo k samotnému nanášení, bylo provedeno ohřátí elektrodové směsi a vypaření co největšího množství rozpouštědla pro dosažení požadované viskozity. Nanesení vrstvy o tloušťce 100 μm bylo provedeno pomocí koutovací tyče (Obr. 5-2) na standartní jednostranně leštěnou měděnou folii. Nanesená vrstva se poté nechala 7 dní sušit při teplotě 60 $^{\circ}\text{C}$, aby došlo k zatuhnutí směsi a odpaření zbytkového rozpouštědla (Obr. 5-3).

Pro zjištění hmotnosti měděné fólie pro výrobu jedné elektrody byl vyseknut disk o průměru (18 mm). Hmotnost disku fólie je 27,7 mg.



Obr. 5-2 Detail tyče pro vytváření přesné vrstvy elektrodového materiálu



Obr. 5-3 Nanesená vrstva elektrodového materiálu na měděnou folii po vysušení

5.1.3 Vyseknutí a lisování elektrod

Z nanesené vrstvy elektrodové hmoty na měděnou fólii byla vybrána nejvhodnější místa a pomocí výsečnicku vyseknuty elektrody o průměru 18 mm. Následně bylo provedeno lisování elektrod v hliníkové fólii tlakem 50 kN (2 tuny na cm^2). Způsob lisování je zobrazen na obrázku Obr. 5-4.



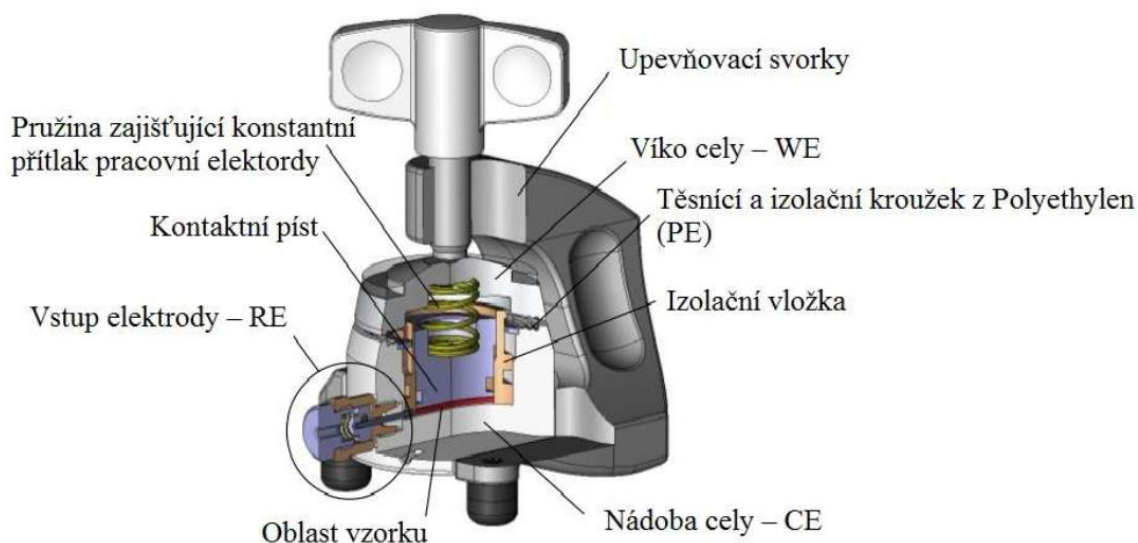
Obr. 5-4 Lisování elektrody v měděné fólii

5.1.4 Sušení elektrod

Konečnou fází výroby elektrod je sušení. Aby došlo k vypaření vlhkosti obsažené v elektrodách, byly vloženy do vakuové sušárny s teplotou $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, ve které se následně odčerpá vzduch na hodnotu 80 kPa. V této peci se elektrody ponechaly po dobu 24 h.

5.2 Konstrukce experimentálního li-ion článku

Zkonstruování li-ion článku bylo provedeno v elektrochemické měřicí cele umožňující troj-elektrodové zapojení. Její struktura je zobrazena na Obr. 5-5. Aby nedošlo ke kontaminaci článku se vzduchem, probíhalo složení elektrochemické cely v rukavicovém boxu s inertní argonovou atmosférou.



Obr. 5-5 Řez elektrochemickou měřicí celou [8]

Do cely byla nejprve vložena kladná elektroda o průměru 16 mm. Kladnou elektrodu tvoří kovové lithium vyseknuté výsečníkem a očištěné od zoxidovaného povrchu. Na kladnou elektrodu byl položen separátor ze skelného mikrovlnáka o průměru 18 mm, na který bylo pipetou nakapáno 130 μl elektrolytu 1M LiPF_6 v EC:DMC (1:1) (1M Lithium hexafluorophosphate in Ethylene Carbonate : Dimethyl Carbonate (1:1)). Nakonec byla vložena vytvořená záporná elektroda. Elektrochemická cela se těsně uzavřela a vyjmula z rukavicového boxu.

5.3 Měření parametrů článku

Měřicí cela byla po vyndání z rukavicového boxu připojena k potenciostatu Bio-Logic SAS (VSP). V počítačovém programu určeném k ovládní potenciostatu byla vyplněna hmotnost aktivní elektrodové hmoty měřeného článku a nastaveny hodnoty pro měření (rychlost změny napětí, rozsah napětí, vypočtený nabíjecí proud). Měření probíhala při pokojové teplotě.

5.3.1 Měření č. 1 bez retardéru

Pro první měření byla nastavena čekací doba (metoda OCV) 10 h, aby došlo k ustálení jednotlivých složek. Poté byla spuštěna metoda CV s měnícím se napětím $0,35 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ v rozsahu 0 - 2,5 V, která se 3x opakovala. Pro měření metodou GCPL musela být stanovena teoretická maximální kapacita aktivního materiálu.

Vstupní hodnoty:

Hmotnost elektrody:

$$m_e = 0,0324 \text{ g}$$

Hmotnost disku měděné fólie:

$$m_{\text{Cu}} = 0,0277 \text{ g}$$

Teoretická kapacita pro uhlík (280H):

$$C_c = 380 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$$

Výpočet:

Rozdíl mezi hmotností elektrody a disku měděné folie:

$$\Delta m = m_e - m_{Cu} = 0,0324 - 0,0277 = 0,0047 \text{ g}$$

Aktivní hmota tvoří 80 % z této hmotnosti tedy:

$$m_{ah} = 0,8 * \Delta m = 0,8 * 0,0047 = 0,00376 \text{ g}$$

Vynásobením hmotnosti aktivní hmoty a teoretické kapacity pro uhlík se získá maximální teoretická kapacita aktivního materiálu:

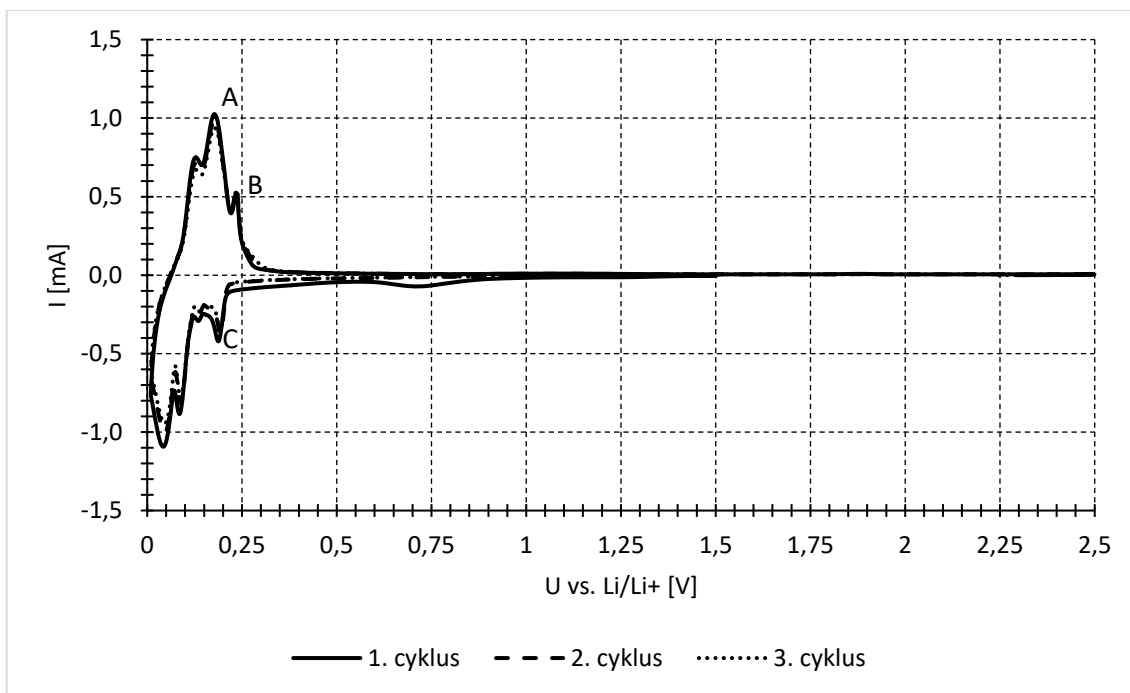
$$C_{mt} = m_{ah} * C_c = 0,00376 * 380 = 1,4288 \text{ mAh} = 1C$$

Z této kapacity lze poté vypočítat proud, kterým bude článek nabíjen, aby k jeho nabití došlo za 10 h:

$$I_{10} = \frac{C}{10} = \frac{1,4288}{10} = 0,14288 \text{ mA}$$

Vypočtená hodnota zatěžovacího proudu byla použita pro první dva (ověřovací) cykly metody GCPL, ze kterých byla určena skutečná kapacita elektrody. Z té byla vypočtena hodnota zatěžovacího proudu tak, aby nabití článku probíhalo rychlostí 0,2C, tím je myšleno, že k nabití článku do 1C (maximální kapacity) dojde za 5 h a bylo provedeno dalších 10 cyklů.

Aby bylo možné výsledky jednotlivých vzorků porovnat, všechna další měření probíhala stejným způsobem.

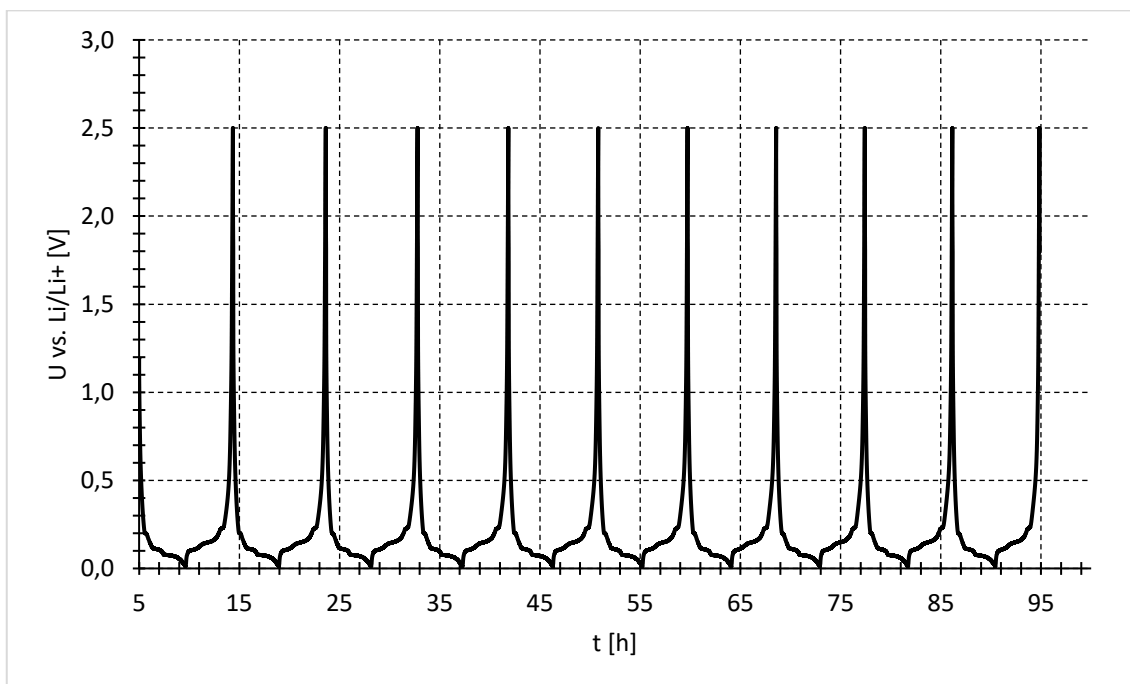


Obr. 5-6: CV grafitové elektrody bez retardéru hoření

Na Obr. 5-6 jsou zobrazeny tři průběhy CV, na kterých lze pozorovat reakční potenciály grafitu vůči kovovému lithiu. V kladné části osy y se nachází oxidační oblast, tedy část, kde dochází k deinterkalaci (vybíjení) lithných iontů. Naopak

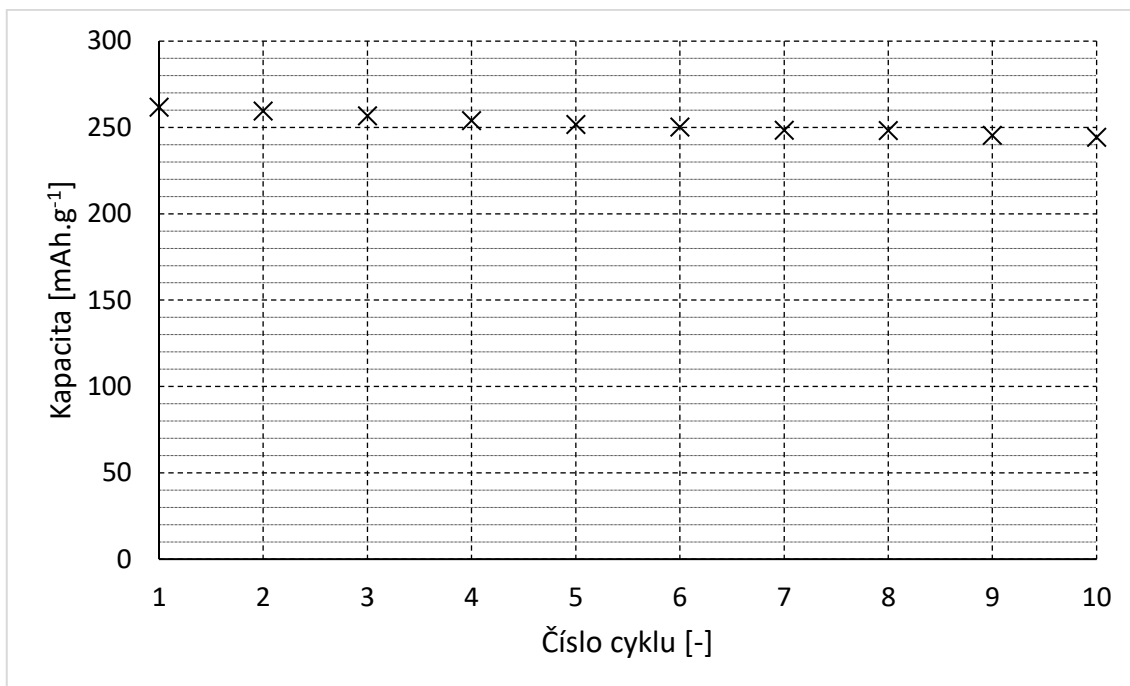
v záporné části osy y se nachází redukční oblast, kde dochází k interkalaci (nabíjení) lithných iontů do struktury grafitu.

Při pozorování výsledného průběhu CV si lze všimnout několika píků, z nichž některé jsou projevem interkalace (C), nebo deinterkalace (A, B) lithných iontů. Deinterkalace lithných iontů probíhá oxidací sloučeniny LiC_6 (A), která obsahuje největší koncentraci lithných iontů a sloučeniny LiC_{12} (B). [8] Pík A nastal při napětí 177,5 mV, pík B při 235,3 mV a pík C při 187,7 mV.



Obr. 5-7 GCPL grafitové elektrody bez retardéru hoření

Na Obr. 5-7 jsou zobrazeny naměřené průběhy deseti cyklů metodou GCPL pro elektrodu bez retardéru hoření.



Obr. 5-8 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru pro prvních 10 cyklů

Z naměřených hodnot lze pozorovat, že s každým dalším cyklem dochází ke snižování vybíjecí kapacity elektrody (viz Obr. 5-8). To je způsobeno tvorbou SEI vrstvy, růstem dendritů na povrchu elektrody, objemovými změnami, a tedy i strukturálními změnami grafitu. Vybíjecí kapacita se od 1. do 10. cyklu snížila z 261,7 mAh.g⁻¹ na 244,2 mAh.g⁻¹, což činí snížení kapacity o 6,7 %.

5.3.2 Měření č. 2 s retardérem TEP

Měření probíhalo stejným způsobem jako v případě prvního vzorku.

Vstupní hodnoty:

Hmotnost elektrody:

$$m_e = 0,0317 \text{ g}$$

Hmotnost disku měděné fólie:

$$m_{Cu} = 0,0277 \text{ g}$$

Teoretická kapacita pro uhlík (280H):

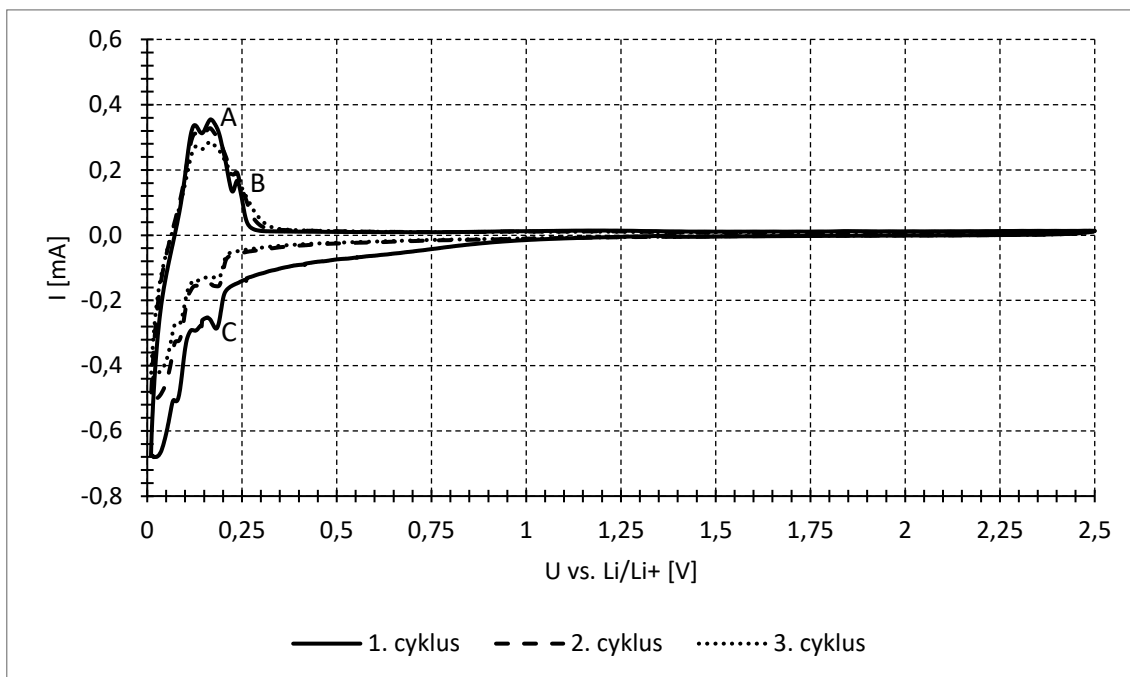
$$C_c = 380 \text{ mAh.g}^{-1}$$

Hmotnost aktivní hmoty:

$$m_{ah} = 0,0032 \text{ g}$$

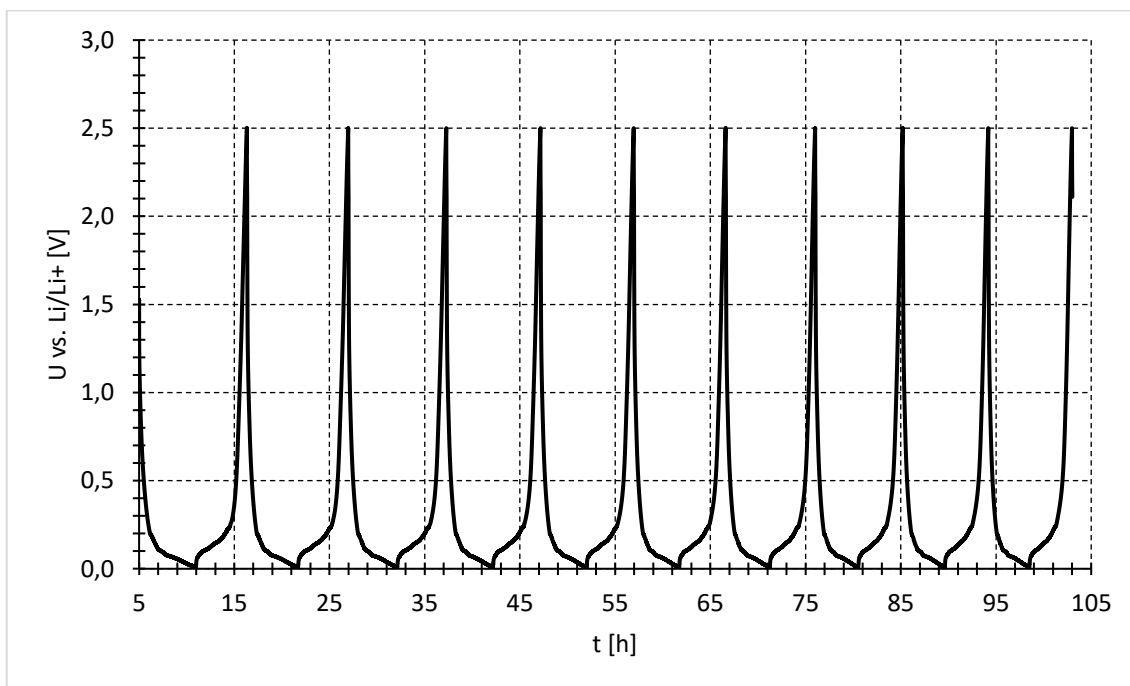
Maximální teoretická kapacita aktivního materiálu:

$$C_{mt} = 1,216 \text{ mAh}$$



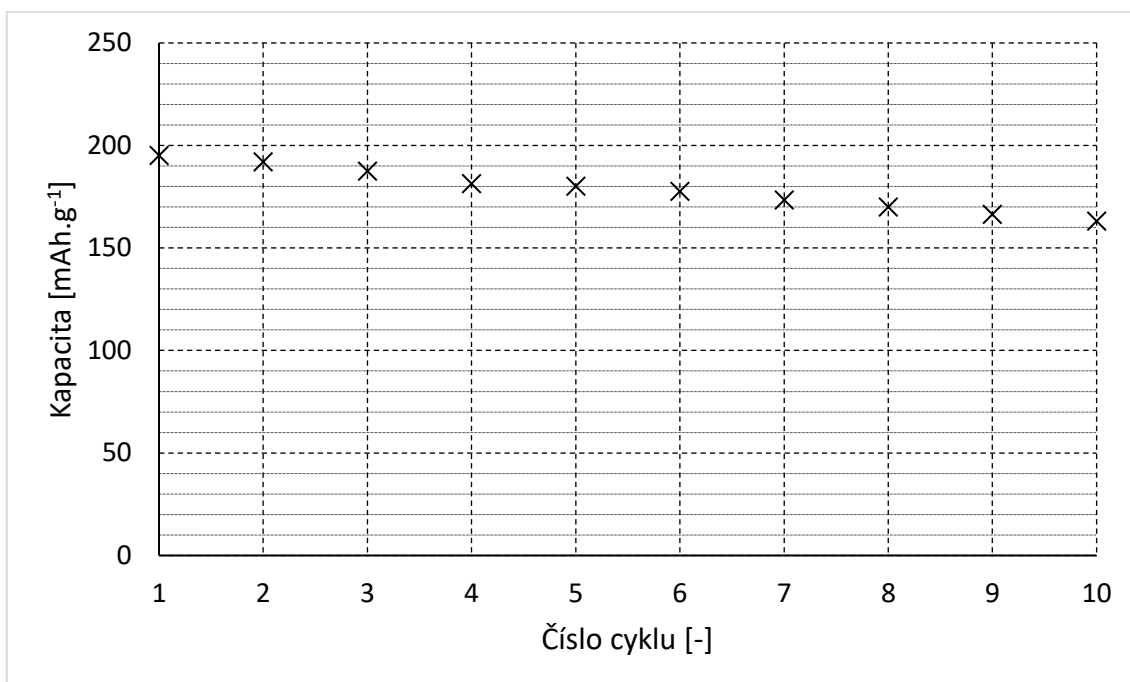
Obr. 5-9 CV grafitové elektrody s retardérem TEP

Na Obr. 5-9 jsou zobrazeny tři průběhy CV grafitové elektrody s retardérem TEP. Deinterkalace lithných iontů ze struktury grafitu se projevila píkem A při 168 mV, píkem B při 236,8 mV a interkalace lithných iontů nastala při napětí 182,6 mV. Počet vzniklých píků odpovídá referenčnímu měření. Lze tak předpokládat, že retardér nebude ovlivňovat procesy při nabíjení a vybíjení.



Obr. 5-10 GCPL grafitové elektrody s retardérem TEP

Na Obr. 5-10 jsou zobrazeny naměřené průběhy deseti cyklů metodou GCPL pro elektrodu s retardérem hoření TEP.



Obr. 5-11 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TEP pro prvních 10 cyklů

Změna vybíjecí kapacity v každém cyklu je zobrazena na Obr. 5-11. Vybíjecí kapacita se od 1. do 10. cyklu snížila ze 195,1 mAh.g⁻¹ na 163,2 mAh.g⁻¹, což činí snížení kapacity o 16,3 %.

5.3.3 Měření č. 3 s retardérem DMMP

Měření probíhalo stejným způsobem jako v případě prvního vzorku.

Vstupní hodnoty:

Hmotnost elektrody:

$$m_e = 0,0319 \text{ g}$$

Hmotnost disku měděné fólie:

$$m_{Cu} = 0,0277 \text{ g}$$

Teoretická kapacita pro uhlík (280H):

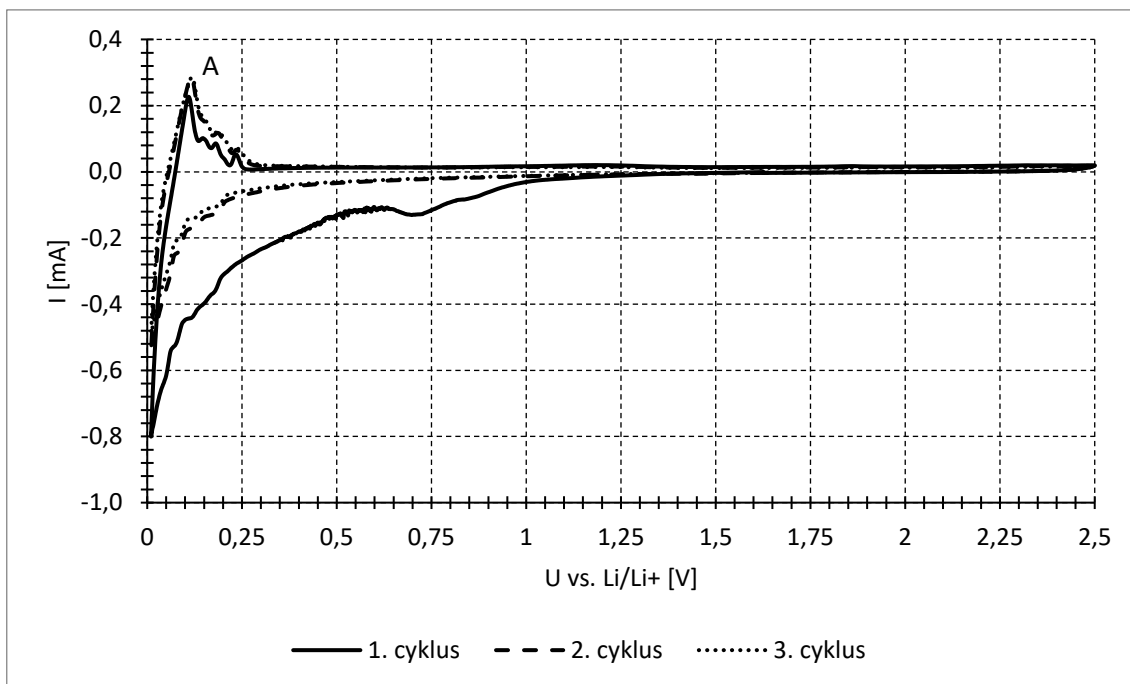
$$C_c = 380 \text{ mAh.g}^{-1}$$

Hmotnost aktivní hmoty:

$$m_{ah} = 0,0042 \text{ g}$$

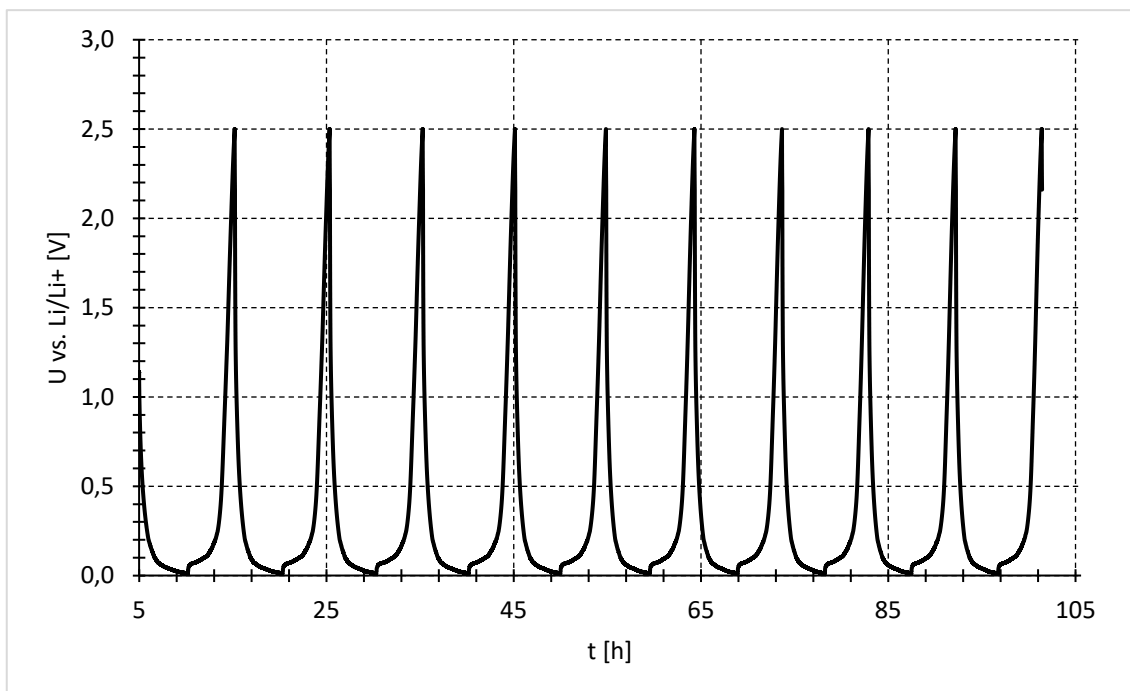
Maximální teoretická kapacita aktivního materiálu:

$$C_{mt} = 1,2768 \text{ mAh}$$



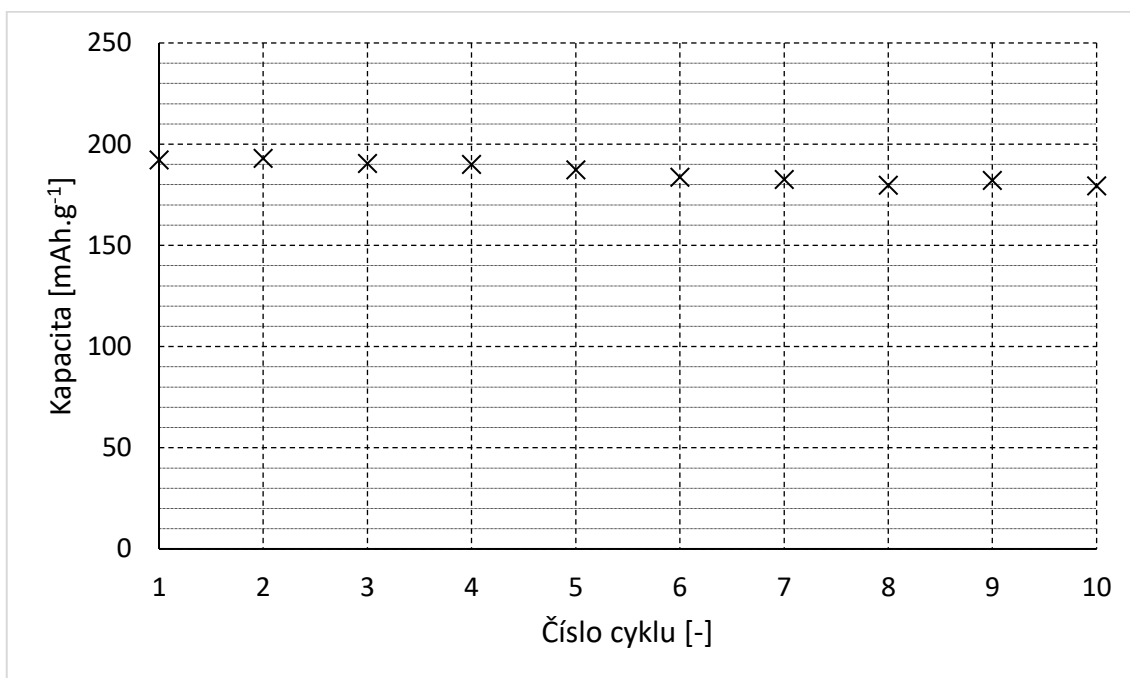
Obr. 5-12 CV grafitové elektrody s retardérem DMMP

Na Obr. 5-12 jsou zobrazeny tři průběhy CV grafitové elektrody s retardérem DMMP. Zvláštností těchto průběhů je, že píky projevující se interkalací a deinterkalací lithných iontů z a do struktury grafitu jsou velice nevýrazné. Dobře rozlišitelný je pouze pík A při 115,3 mV, který pravděpodobně vznikl při oxidaci sloučeniny LiC_6 s nejhojnější koncentrací lithných iontů, při které dochází k deinterkalaci lithných iontů. Další píky jsou málo, nebo zcela vůbec nerozlišitelné.



Obr. 5-13 GCPL grafitové elektrody s retardérem DMMP

Na Obr. 5-13 jsou zobrazeny naměřené průběhy deseti cyklů metodou GCPL pro elektrodu s retardérem hoření DMMP.



Obr. 5-14 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem DMMP pro prvních 10 cyklů

Změna vybíjecí kapacity elektrody v každém cyklu je zobrazena na Obr. 5-14. Nejvyšší hodnota nabíjecí kapacity byla v tomto měření $193,1 \text{ mAh.g}^{-1}$. Naopak nejnižší hodnota byla $179,4 \text{ mAh.g}^{-1}$, což odpovídá snížení kapacity během devíti cyklů o 7 %.

5.3.4 Měření č. 4 s retardérem TEP

Pro ověření vlivu retardéru hoření TEP na elektrodu li-ion článku bylo měření metodou GCPL zopakováno. Toto a další měření probíhala s časovým odstupem delším jak třicet dní od předcházejících měření.

Vstupní hodnoty:

Hmotnost elektrody:

$$m_e = 0,0328 \text{ g}$$

Hmotnost disku měděné fólie:

$$m_{\text{Cu}} = 0,0277 \text{ g}$$

Teoretická kapacita pro uhlík (280H):

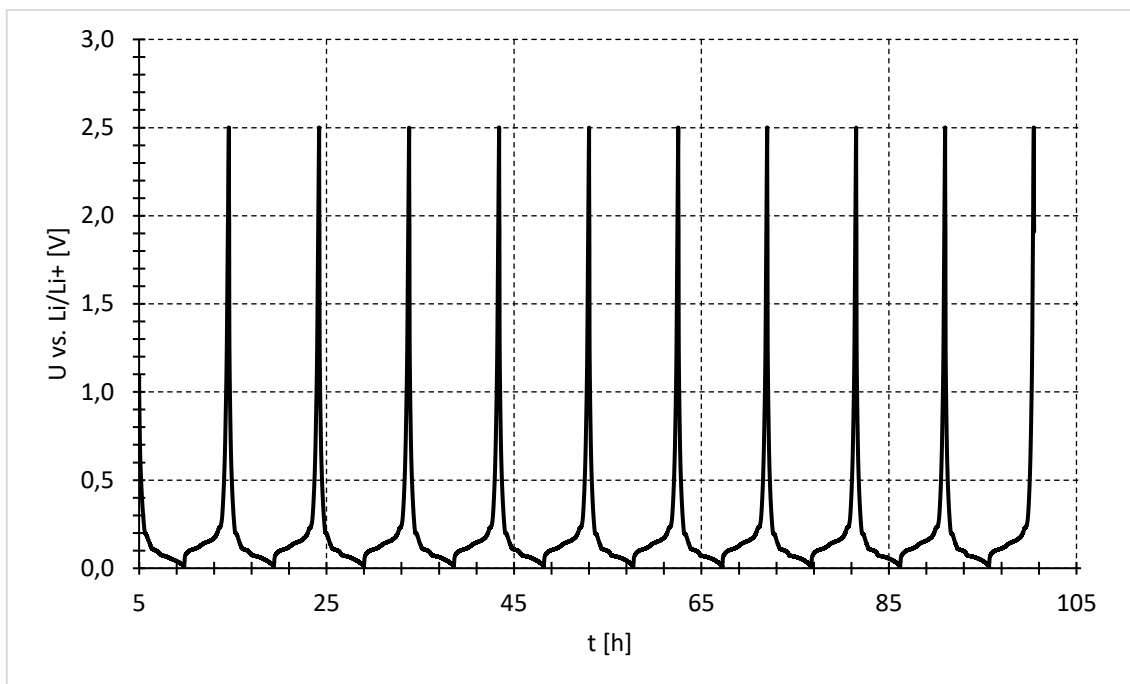
$$C_c = 380 \text{ mAh.g}^{-1}$$

Hmotnost aktivní hmoty:

$$m_{\text{ah}} = 0,00408 \text{ g}$$

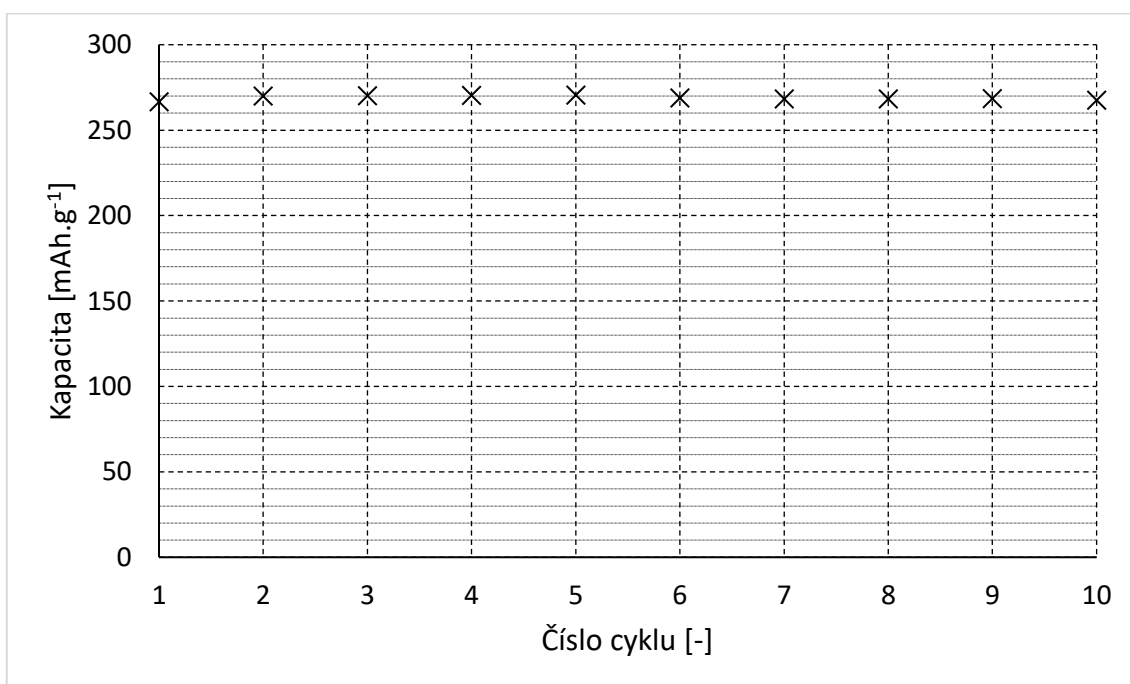
Maximální teoretická kapacita aktivního materiálu:

$$C_{\text{mt}} = 1,5504 \text{ mAh}$$



Obr. 5-15 GCPL grafitové elektrody s retardérem TEP

Na Obr. 5-15 jsou zobrazeny naměřené průběhy deseti cyklů metodou GCPL pro elektrodu s retardérem hoření TEP.



Obr. 5-16 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TEP pro prvních 10 cyklů

Z naměřených výsledků vynesných v Obr. 5-16 lze vyčíst, že oproti předchozím měřením zde vybíjecí kapacita nejprve roste a až od pátého cyklu klesá. To může být způsobeno například lokálním zkratem na elektrodě. Také oproti prvním měření s retardérem TEP došlo k celkovému zvýšení vybíjecí kapacity. Důvodem může být

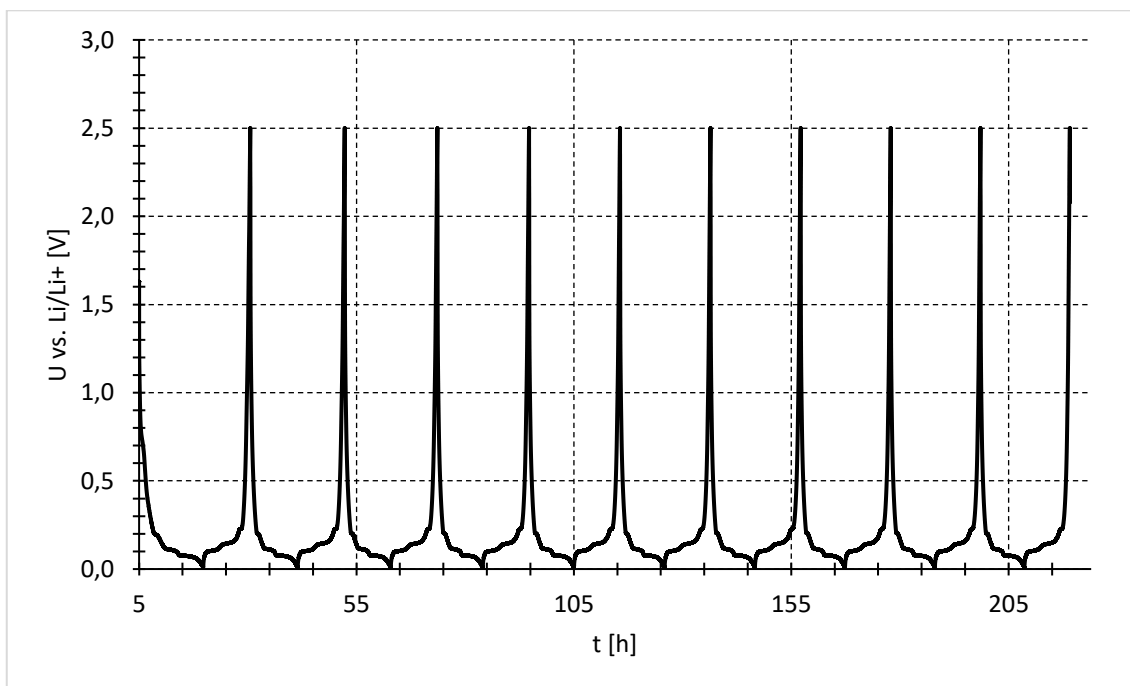
delší pobyt elektrod v sušící peci, a tedy menší míra vlhkosti. Maximální hodnota vybíjecí kapacity byla $270,4 \text{ mAh.g}^{-1}$ a nejnižší hodnota $267,5 \text{ mAh.g}^{-1}$, pokud nebude brána v potaz první hodnota, kdy pravděpodobně ještě docházelo k ustálení článku, došlo ke snížení vybíjecí kapacity o 1,07 %.

5.3.5 Měření č. 5 bez retardéru

Jelikož byly v předcházejícím měření naměřeny vyšší hodnoty vybíjecí kapacity než v Měření č. 1 bez retardéru, kde zvýšená vybíjecí kapacita byla pravděpodobně způsobena nižší vlhkostí elektrod z důvodu delšího umístění v sušící peci, bylo rozhodnuto o opakování měření elektrody bez retardéru metodou GCPL.

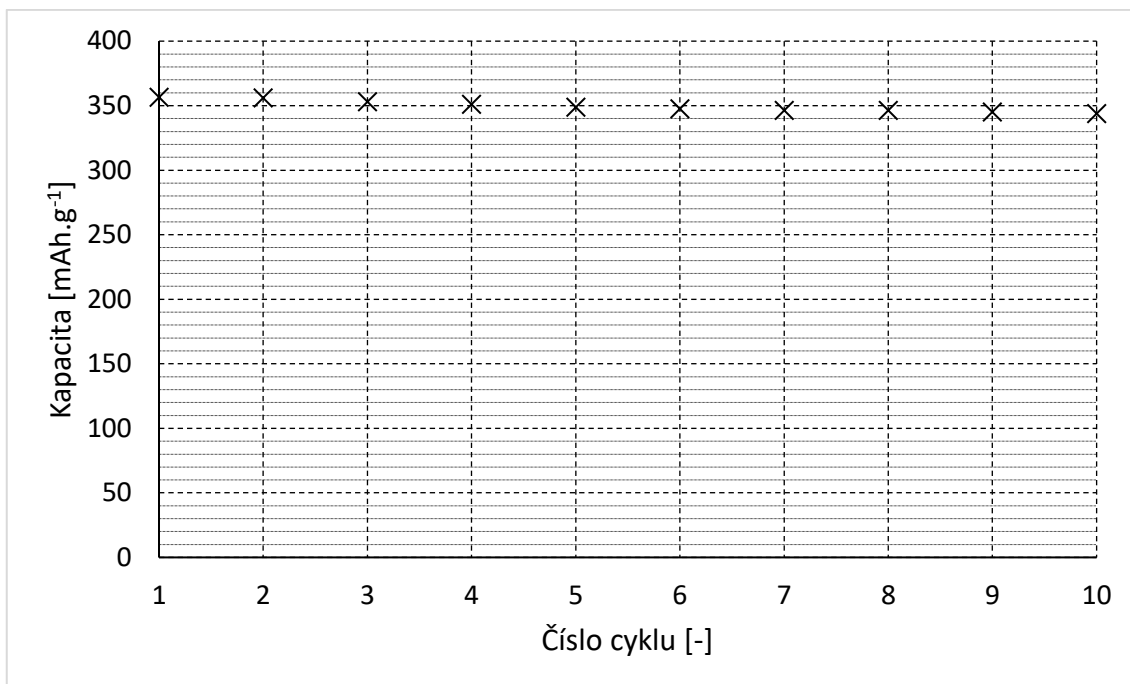
Vstupní hodnoty:

Hmotnost elektrody:	$m_e = 0,033 \text{ g}$
Hmotnost disku měděné fólie:	$m_{\text{Cu}} = 0,0277 \text{ g}$
Teoretická kapacita pro uhlík (280H):	$C_c = 380 \text{ mAh.g}^{-1}$
Hmotnost aktivní hmoty:	$m_{\text{ah}} = 0,00424 \text{ g}$
Maximální teoretická kapacita aktivního materiálu:	$C_{\text{mt}} = 1,6112 \text{ mAh}$



Obr. 5-17 GCPL grafitové elektrody bez retardéru hoření

Na Obr. 5-17 jsou zobrazeny naměřené průběhy deseti cyklů metodou GCPL pro elektrodu bez retardéru hoření.



Obr. 5-18 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru hoření pro prvních 10 cyklů

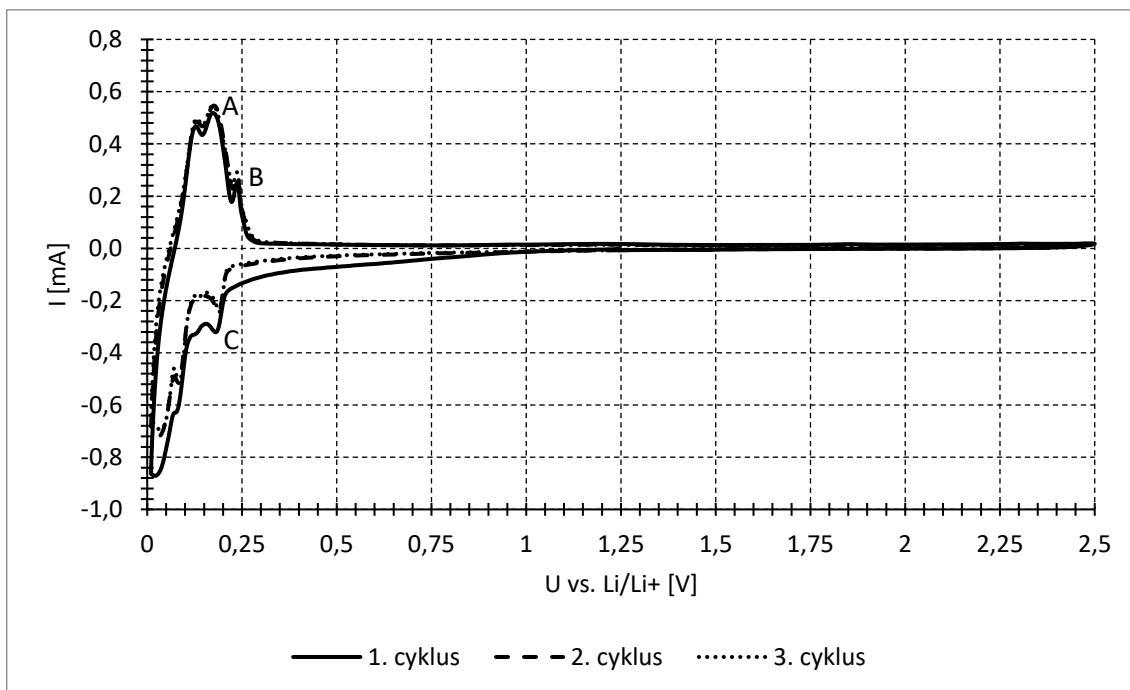
Dle předpokladu došlo díky delšímu setrvání elektrod v sušící peci k nárůstu vybíjecí kapacity i u elektrody, kdy při měření nebyl opět přidán retardér hoření. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny na Obr. 5-18. Nejvyšší naměřená hodnota vybíjecí kapacity činila $356,4 \text{ mAh.g}^{-1}$, která během deseti cyklů klesla na hodnotu $343,8 \text{ mAh.g}^{-1}$. Během měření došlo tedy ke snížení vybíjecí kapacity o 3,5 %.

5.3.6 Měření č. 6 s retardérem TBP

Měření probíhalo stejným způsobem jako v případě prvního vzorku.

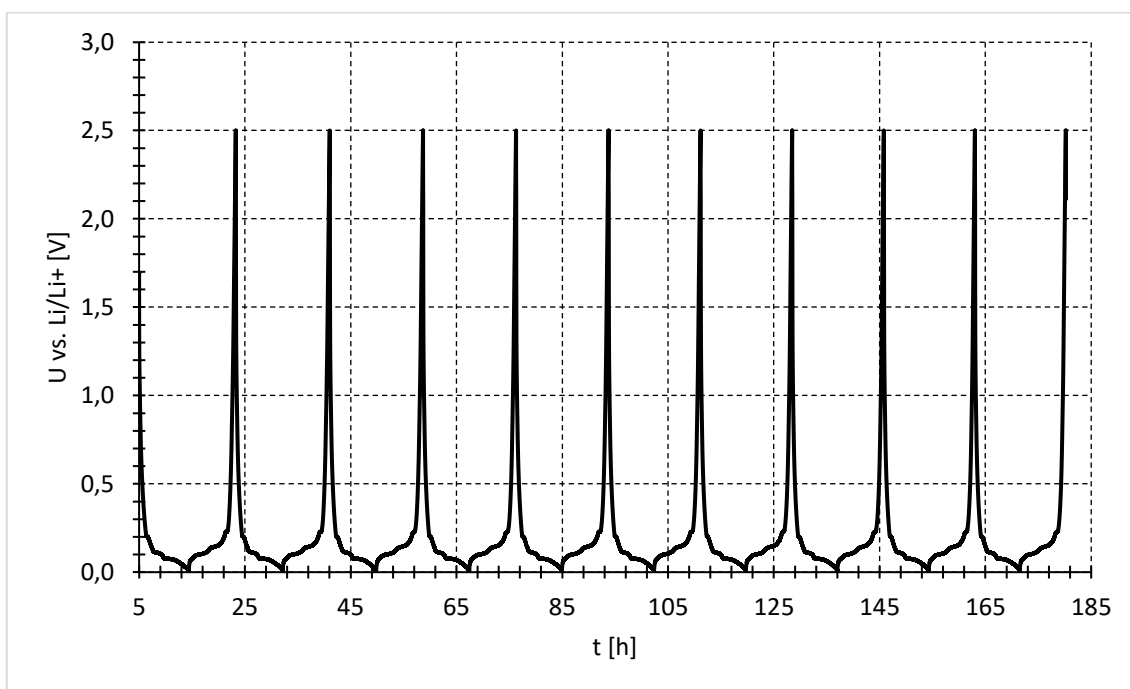
Vstupní hodnoty:

Hmotnost elektrody:	$m_e = 0,0324 \text{ g}$
Hmotnost disku měděné fólie:	$m_{\text{Cu}} = 0,0277 \text{ g}$
Teoretická kapacita pro uhlík (280H):	$C_c = 380 \text{ mAh.g}^{-1}$
Hmotnost aktivní hmoty:	$m_{\text{ah}} = 0,00376 \text{ g}$
Maximální teoretická kapacita aktivního materiálu:	$C_{\text{mt}} = 1,4288 \text{ mAh}$



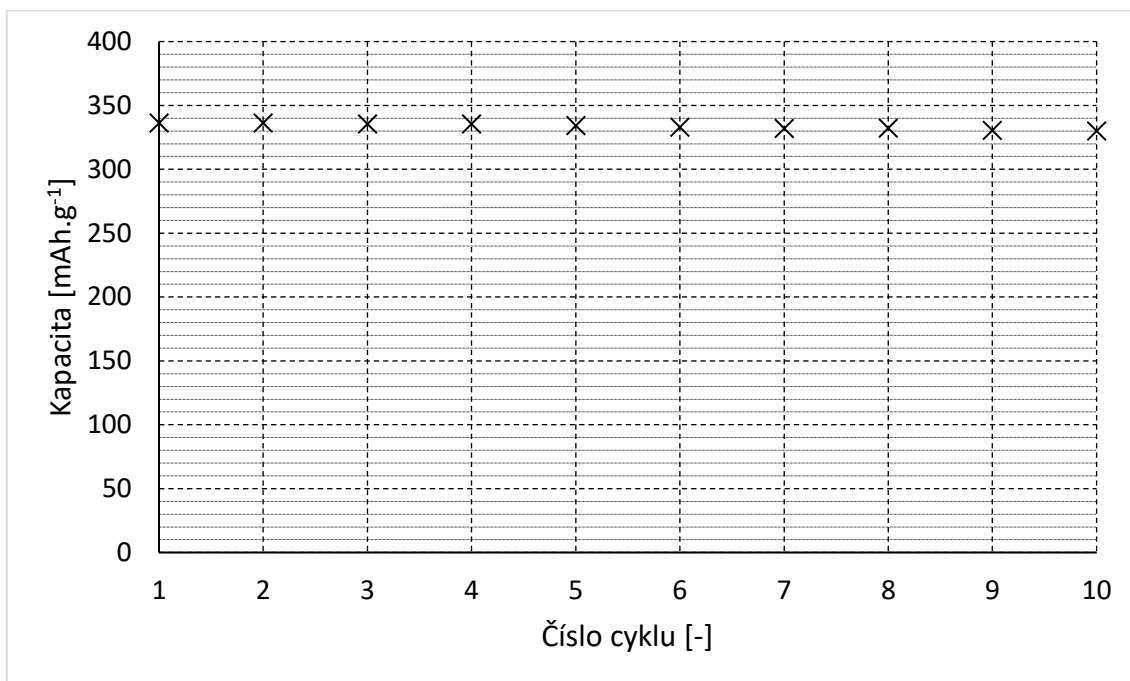
Obr. 5-19 CV grafitové elektrody s retardérem TBP

Na Obr. 5-19 jsou zobrazeny první tři průběhy CV grafitové elektrody s retardérem TBP. Píky představující interkalaci a deinterkalaci lithných iontů se projevily při napětí 187,3 mV (A), 237 mV (B) a 190,6 mV (C). Počet vzniklých píků odpovídá referenčnímu měření. Lze tak předpokládat, že retardér nebude ovlivňovat procesy při nabíjení a vybíjení.



Obr. 5-20 GCPL grafitové elektrody s retardérem TBP

Na Obr. 5-20 jsou zobrazeny naměřené průběhy deseti cyklů metodou GCPL pro elektrodu s retardérem hoření TBP.



Obr. 5-21 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TBP pro prvních 10 cyklů

Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech měření metodou GCPL jsou zobrazeny na Obr. 5-21. Nejvyšší naměřená hodnota vybíjecí kapacity byla $336,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ a nejnižší hodnota $329,8 \text{ mAh.g}^{-1}$. Mezi prvním a desátým cyklem došlo ke snížení vybíjecí kapacity o 1,87 %. Tato hodnota je také blízká té z předcházejícího měření.

5.3.7 Měření č. 7 s retardérem TPP

Měření probíhalo stejným způsobem jako v případě prvního vzorku.

Vstupní hodnoty:

Hmotnost elektrody:

$$m_e = 0,0311 \text{ g}$$

Hmotnost disku měděné fólie:

$$m_{\text{Cu}} = 0,0277 \text{ g}$$

Teoretická kapacita pro uhlík (280H):

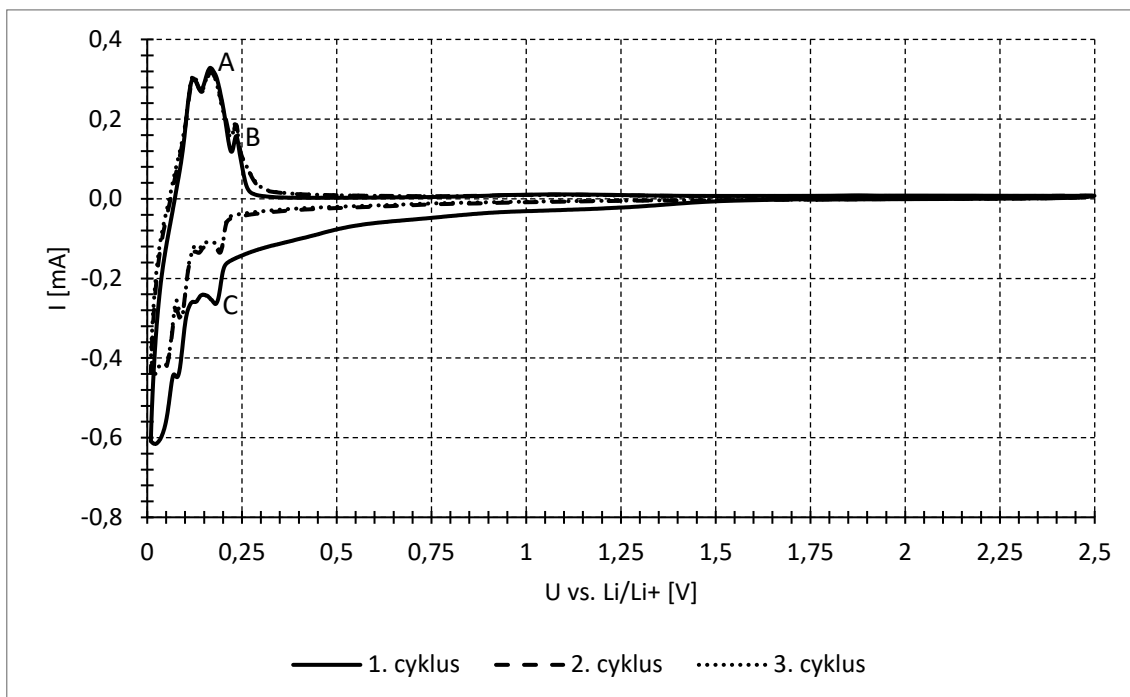
$$C_c = 380 \text{ mAh.g}^{-1}$$

Hmotnost aktivní hmoty:

$$m_{\text{ah}} = 0,00272 \text{ g}$$

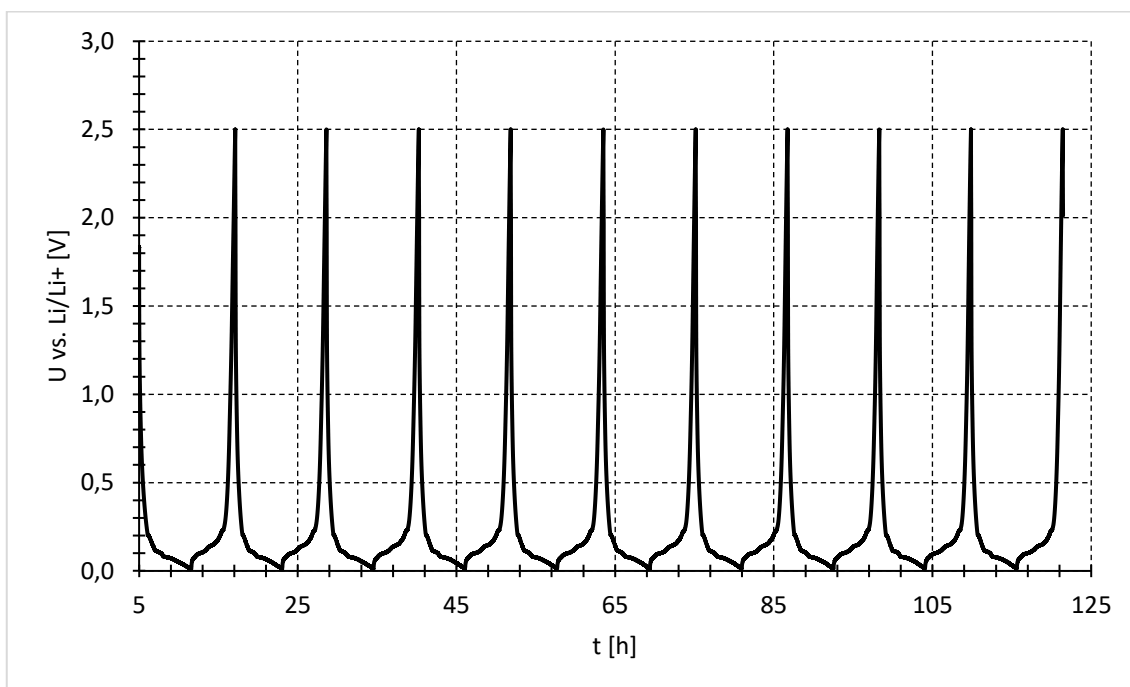
Maximální teoretická kapacita aktivního materiálu:

$$C_{\text{mt}} = 1,0336 \text{ mAh}$$



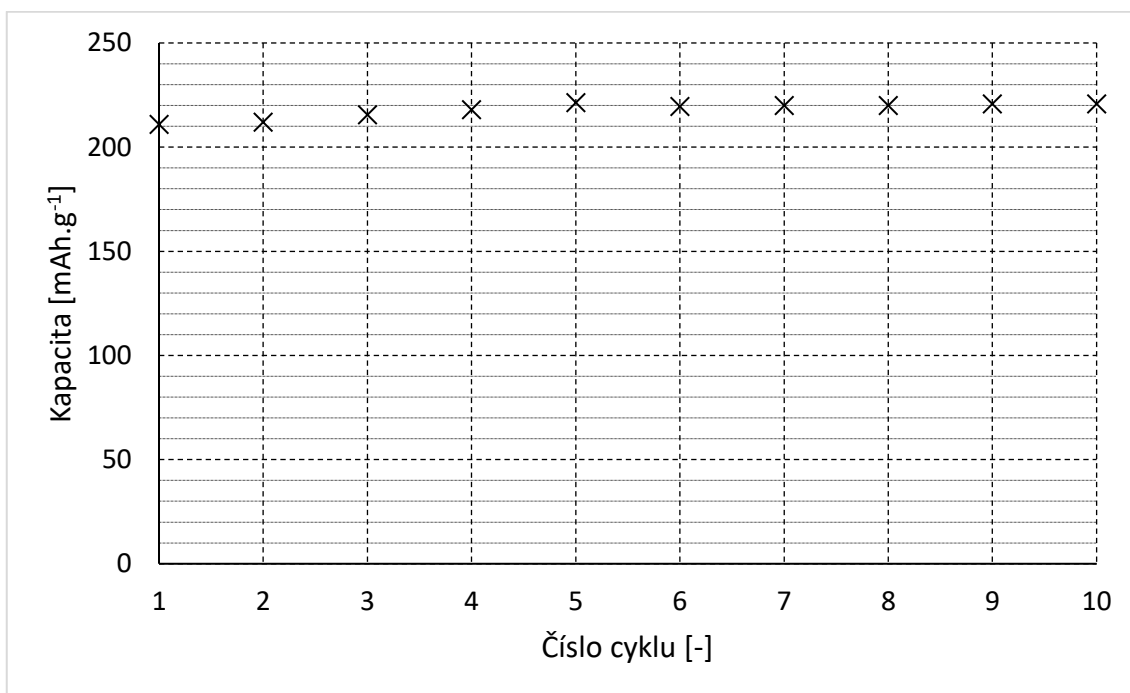
Obr. 5-22 CV grafitové elektrody s retardérem TPP

Na Obr. 5-22 jsou zobrazeny první tři průběhy CV grafitové elektrody s retardérem TPP. Píky představující interkalaci a deinterkalaci lithných iontů se projevily při napětí 168,6 mV (A), 234 mV (B) a 192,3 mV (C). Počet vzniklých píků odpovídá referenčnímu měření. Lze tak předpokládat, že retardér nebude ovlivňovat procesy při nabíjení a vybíjení



Obr. 5-23 GCPL grafitové elektrody s retardérem TPP

Na Obr. 5-23 jsou zobrazeny naměřené průběhy deseti cyklů metodou GCPL pro elektrodu s retardérem hoření TPP.

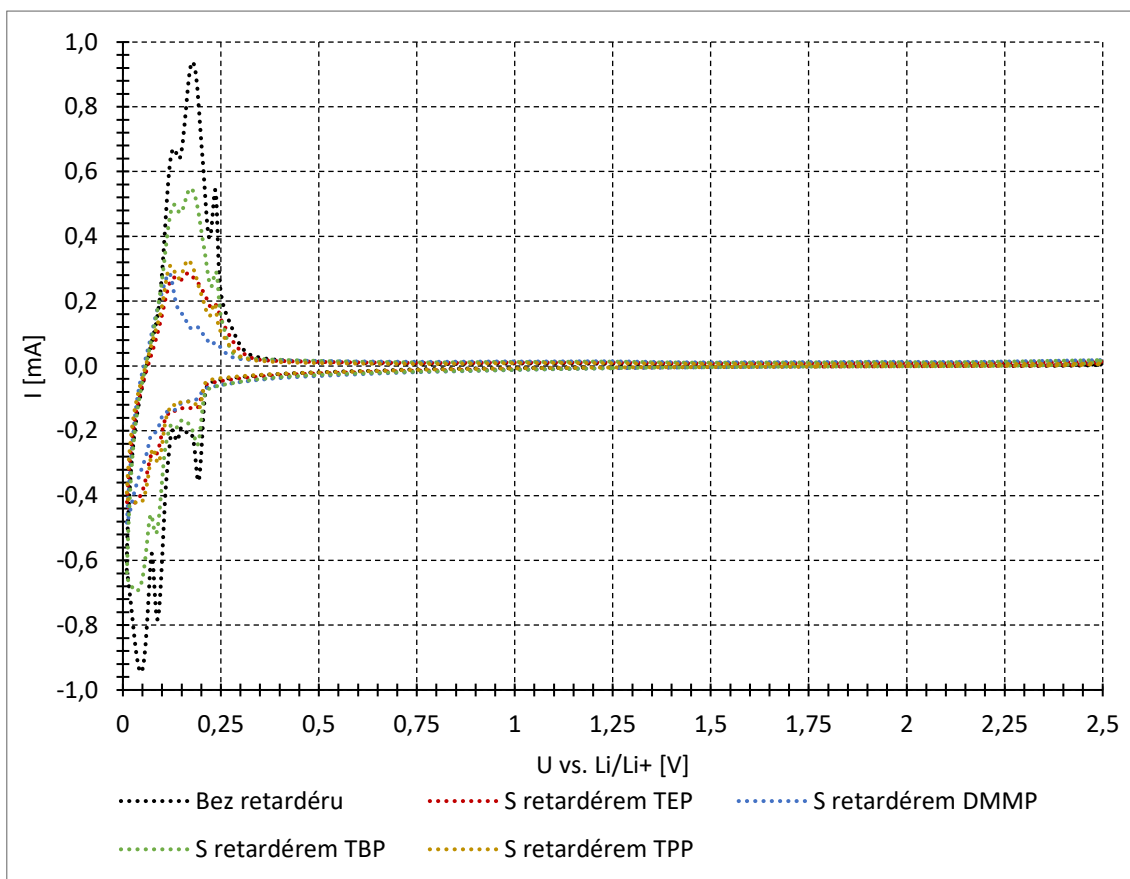


Obr. 5-24 Vybíjecí kapacita elektrody s retardérem TPP pro prvních 10 cyklů

Na Obr. 5-24 jsou zobrazeny vybíjecí kapacity elektrody při použití retardéru hoření TPP. V prvních cyklech si lze všimnout, že dochází k nepříliš běžnému zvyšování kapacity z $210,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ až do hodnoty $221,46 \text{ mAh.g}^{-1}$, a poté postupně klesá na hodnotu $220,8 \text{ mAh.g}^{-1}$. Během pěti cyklů tak došlo ke snížení vybíjecí kapacity pouze o 0,3 %.

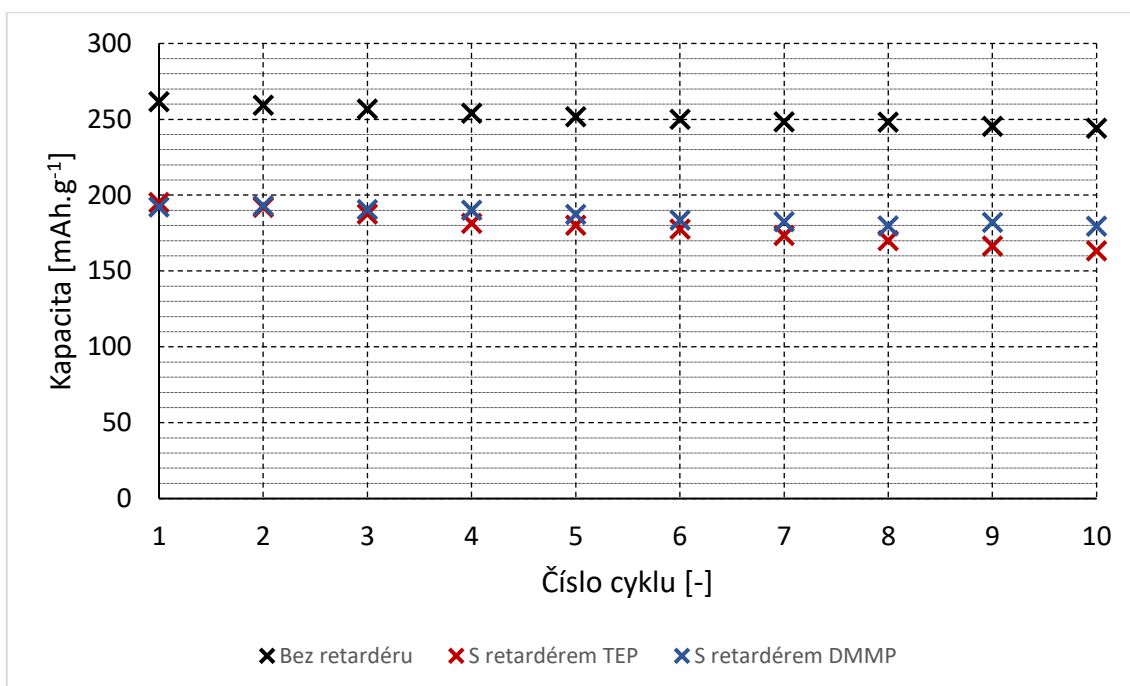
5.3.8 Porovnání výsledků

Porovnání vlivu retardérů hoření na záporné elektrody li-ion článků bylo provedeno vložím naměřených průběhů do společných grafů a srovnáním výsledků měření. Protože se ukázalo, že doba setrvání elektrod v sušící peci má pozitivní vliv na vlastnosti (velikost vybíjecí kapacity) elektrod, byly naměřené průběhy metodou GCPL srovnány zvlášť ve dvou grafech. Měření mezi průběhy v Obr. 5-26 a průběhy v Obr. 5-27 probíhalo s delším časovým rozestupem a jejich vliv na zápornou elektrodu je proto srovnáván individuálně. U naměřených hodnot metodou CV toto bohužel není možné, protože měření touto metodou, na rozdíl od GCPL, proběhlo pro elektrodu bez retardéru a každou elektrodu s retardérem pouze jednou.



Obr. 5-25 Porovnání průběhů CV grafitových elektrod

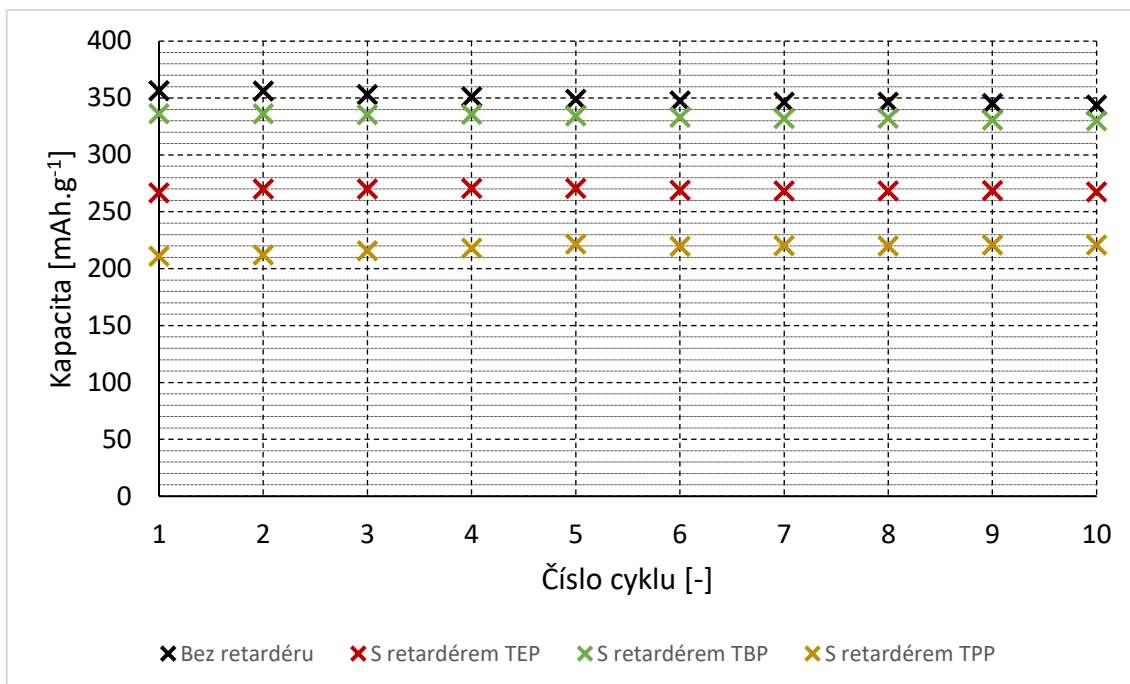
Na Obr. 5-25 jsou zobrazeny naměřené průběhy metodou CV pro zápornou elektrodu bez retardéru i pro každý použitý retardér. Vždy je však zobrazen pouze třetí cyklus a to z důvodu přehlednosti, a také proto, že články jsou více ustálené. Porovnáním CV charakteristik grafitové elektrody bez retardéru a s retardérem lze pozorovat, že interkalace lithných iontů do grafitu i deinterkalace probíhá na stejných potenciálech, ale v kombinaci s retardérem dochází k znatelnému snížení proudu (peaků), které reakce vyvolají. Jinými slovy dochází k menšímu toku lithných iontů do a z elektrody.



Obr. 5-26 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru a s retardérem TEP, DMMP pro prvních 10 cyklů

Na Obr. 5-26 jsou zobrazeny vybíjecí kapacity naměřené metodou GCPL pro elektrodu bez retardéru hoření a s retardéry hoření TEP a DMMP. Měření obou elektrod probíhalo v časově blízkém úseku od jejich vložení do sušící pece umístěné v rukavicovém boxu. To znamená, že míra vlhkosti elektrod byla během měření pro tyto elektrody téměř stejná a zásadně neovlivňuje výsledky měření.

Jelikož je cílem práce porovnávat vliv jednotlivých retardérů hoření na vlastnosti záporné elektrody, jsou srovnávány vždy s referenčním měřením, tedy s naměřenými hodnotami pro elektrodu bez retardéru. Z porovnání vybíjecích kapacit elektrody bez a s retardérem se potvrzuje, že došlo ke snížení interkalovaných lithných iontů do elektrody, a tedy i snížení její kapacity. Z Obr. 5-26 lze dále vyčíst, že větší negativní vliv na vybíjecí kapacitu záporné elektrody li-ion článku má retardér TEP než DMMP. Téměř ve všech cyklech dosahuje elektroda s retardérem TEP nižší kapacity, ale také dochází s každým dalším cyklem k jejímu rychlejšímu poklesu, oproti DMMP.

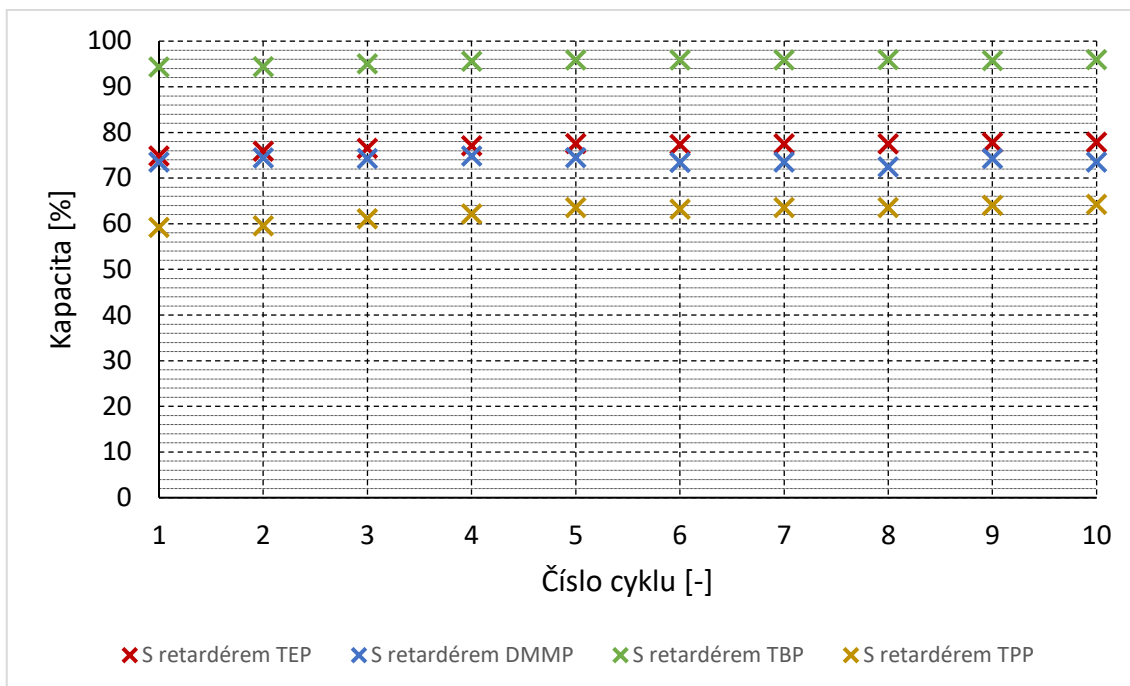


Obr. 5-27 Vybíjecí kapacita elektrody bez retardéru a s retardérem TEP, TBP, TPP pro prvních 10 cyklů

Na Obr. 5-27 jsou zobrazeny vybíjecí kapacity elektrody bez retardéru a s použitím retardérů hoření TEP, TBP, TPP naměřené metodou GCPL v časově blízkém úseku (elektrody setrvaly v sušící peci delší dobu než v případě Obr. 5-26), tedy míra vlhkosti elektrod byla téměř stejná a zásadně neovlivnila výsledky měření.

Z porovnání naměřených výsledků vyplývá, že i další retardéry použité v této práci mají negativní vliv na vybíjecí kapacitu záporné elektrody. Nejmenší pokles vybíjecí kapacity elektrody nastal při použití retardéru TBP a největší při použití retardéru TPP.

Aby bylo možné srovnat vliv všech retardérů hoření, byly naměřené hodnoty vybíjecí kapacity převedeny na procenta, kde sto procent jsou příslušné referenční hodnoty vybíjecích kapacit elektrod bez použití retardéru hoření. Pro hodnoty vybíjecí kapacity z měření č. 2 a č. 3 jsou referenční hodnoty z měření č.1 a pro hodnoty vybíjecí kapacity z měření č. 5, č. 6, č. 7 a č. 8 jsou referenční hodnoty z měření č. 4.



Obr. 5-28 Poměry vybíjecích kapacit elektrod při použití retardéru hoření k vybíjecím kapacitám elektrod bez retardérů hoření

Na Obr. 5-28 lze vidět, že v celkovém porovnání vybíjecí kapacitu záporné elektrody nejméně ovlivňuje použití retardéru TBP, kdy kapacita dosahuje 94,3-96 % kapacity elektrody bez retardéru hoření. Naopak největší negativní dopad mělo použití retardéru TPP, kdy vybíjecí kapacita elektrody dosahovala pouze 59,2-64,2 % vybíjecí kapacity elektrody bez retardéru hoření.

Na Obr. 5-28 si lze také všimnout, že naměřené průběhy jsou téměř lineární. K největšímu rozdílu došlo při použití retardéru TPP, kdy se během deseti cyklů zvýšila kapacita o 5 % oproti vybíjecí kapacitě elektrody bez retardéru hoření a retardér TPP tak jako jediný pozitivně působí proti snižování vybíjecí kapacity, ke kterému mezi cykly běžně dochází. U ostatních retardérů hoření se vybíjecí kapacita elektrody mezi cykly snižuje podobně jako u elektrody bez použití retardéru hoření.

ZÁVĚR

Teoretická část práce slouží jako seznámení s problematikou elektrochemických zdrojů elektrické energie se zaměřením na lithiové akumulátory. Je zde uvedena konstrukce li-ion akumulátoru, princip funkce a procesy, které v něm probíhají při nabíjení a vybíjení.

Dále se zaměřuje na retardéry hoření. Je zde uvedeno, proč jsou využívány, na jakém principu fungují a které jsou vhodné pro využití v li-ion akumulátorech. Jsou zde také uvedeny a popsány měřicí metody, které slouží k určení parametrů článku, tedy i vlivu retardéru hoření na zápornou elektrodu, což je hlavním cílem této práce.

V praktické části byla nejprve provedena výroba záporných elektrod z materiálu 280H (přírodní grafit) a jako aditivum byla přidána zvodivující přísada super P. Vyrobené elektrody byly následně použity při sestavení experimentálního li-ion článku, který se dále skládal z kovového lithia, separátoru ze skleného mikrovlákna a elektrolytu 1M LiPF₆ v EC:DMC (1:1), do kterého bylo podle typu měření přidáno pět objemových procent retardéru hoření. Sestavení se uskutečnilo za pomoci elektrochemické cely v inertní argonové atmosféře rukavicového boxu. Měření článku proběhlo pomocí potenciostatu metodami OCV (napětí naprázdno), CV (cyklická voltametrie) a GCPL (galvanostatické cyklování).

Výsledky metody OCV nejsou v této práci nijak prezentovány. Metoda byla použita pouze pro stabilizaci článku před následujícím měřením. V grafech vytvořených z naměřených hodnot metody CV byly sledovány potenciály, při kterých vznikly jednotlivé píky, resp. jestli odpovídají referenčním měřením a retardér hoření tak neovlivňuje procesy při nabíjení a vybíjení. Nejpodstatnější však pro tuto práci jsou hodnoty naměřené metodou GCPL, pomocí kterých byl studován vliv retardérů hoření na vybíjecí kapacitu záporných elektrod.

Celkem byly provedeny dvě série měření s časovým odstupem více jak 30 dní. Zajímavé je, že elektrody použité ve druhé sérii, které strávily delší čas v sušící peci, vykazovaly vyšší hodnoty vybíjecích kapacit než elektrody v první sérii. Důvodem může být nižší míra vlhkosti, která snižuje kapacitu elektrod. Vliv retardérů hoření je z tohoto důvodu srovnáván zvlášť vůči referenčním hodnotám naměřených pro každou sérii.

Nejvyšší hodnota vybíjecí kapacity byla naměřena ve druhé sérii 356,4 mAh.g⁻¹ při použití elektrolytu bez retardéru hoření. Tato vysoká hodnota se blíží maximální teoretické kapacitě uhlíku a bylo jí dosaženo kromě nízké míry vlhkosti také poměrně malým nabíjecím proudem, kdy lithné ionty měli dostatek času pro interkalaci do struktury materiálu. Pro srovnání, nejvyšší naměřená hodnota vybíjecí kapacity v první sérii při použití elektrolytu bez retardéru hoření byla 261,7 mAh.g⁻¹.

Z porovnání výsledků měření vyplývá, že použití kteréhokoliv retardéru hoření testovaného v této práci se negativně projeví na vybíjecí kapacitě záporné elektrody, tedy dojde k jejímu snížení. V některých případech se ale nejedná o zásadní snížení a použití retardéru vede k vyšší požární bezpečnosti těchto elektrolytů. K největšímu poklesu vybíjecí kapacity došlo při použití retardéru hoření TPP. Měření s jeho použitím proběhlo pouze ve druhé sérii a naměřené hodnoty se pohybovaly mezi 210,9-220,8 mAh.g⁻¹ což odpovídá 59,2-64,2 % vybíjecí kapacity elektrody bez použití retardéru hoření. Pozitivním zjištěním je, že během deseti cyklů došlo ke zvýšení kapacity o 5 % oproti vybíjecí kapacitě elektrody bez retardéru hoření a

retardér TPP tak jako jediný pozitivně působí proti snižování vybíjecí kapacity, ke kterému mezi cykly běžně dochází.

Podstatně lepších výsledků bylo dosaženo použitím retardéru hoření DMMP. Vliv tohoto retardéru na vybíjecí kapacitu záporné elektrody byl měřen pouze v první sérii a naměřené hodnoty se pohybovaly mezi 179,4-193,1 mAh.g⁻¹ což činí 73,4-74,8 % referenční vybíjecí kapacity.

Podobného výsledku vůči referenční vybíjecí kapacitě se podařilo dosáhnout použitím retardéru TEP. Vliv toho retardéru byl porovnáván v obou sériích měření, ale lepších výsledků bylo dosaženo ve druhé sérii, kde vybíjecí kapacita dosahovala 74,8-77,8 % referenční vybíjecí kapacity. I zde lze pozorovat vliv nižší míry vlhkosti na vybíjecí kapacitu záporné elektrody, která se v první sérii měření pohybovala mezi 163,2-195,1 mAh.g⁻¹, ale ve druhé sérii činila již 266,7-270,44 mAh.g⁻¹.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití retardéru TBP kde se naměřená hodnota vybíjecí kapacity pohybovala mezi 329,8-336,1 mAh.g⁻¹ což odpovídá 94,3-96 % vybíjecí kapacity elektrody bez použití retardéru hoření. Tento retardér je proto z hlediska ovlivnění kapacity ze všech testovaných v této práci nejvhodnějším pro li-ion akumulátory.

Literatura

- [1] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-865-3403-0.
- [2] BU-204: How do Lithium Batteries Work? *BATTERY University* [online]. Vancouver: Cadex Electronics, 2018 [cit. 2019-09-22]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [3] *BATTEX: Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. Slaný: BATTEX, 2009 [cit. 2019-09-22]. Dostupné z: <http://www.battex.info/>
- [4] REDDY, Thomas B. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-713-5978-8.
- [5] LIU, Xuan. *Comprehensive Calorimetry and Modeling of the Thermally-Induced Failure of a Lithium Ion Battery*. Maryland, 2016. Dissertation. University of Maryland. Vedoucí práce Stanislav I. Stolarov.
- [6] ONDŘEJ, Čech, Andrea FEDORKOVÁ a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. Progresivní elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory: Kladná elektroda na bázi elementární síry. *Electroscope*. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, 2013, **2013**(4). ISSN 1802-4564.
- [7] KAZDA, Tomáš. *MODIFIKACE MATERIÁLŮ PRO KLADNÉ ELEKTRODY LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ*. Brno, 2015. Doktorská práce. VUT Brno. Vedoucí práce Jiří Vondrák.
- [8] LIBICH, Jiří. *ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY*. Brno, 2015. DOKTORSKÁ PRÁCE. VUT Brno. Vedoucí práce Jiří Vondrák.
- [9] OHZUKU, Tsutomu a Ralph j. BRODD. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2007, **174**(2), 449-456 [cit. 2019-08-22]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.154. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.154>
- [10] SAMEC, Zdeněk. *Elektrochemie*. Praha: Karolinum, 1999. ISBN 80-7184-948-0.
- [11] BAJER, Michal. *APROTICKÉ ELEKTROLYTY PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY S VYŠŠÍ TEPLOTNÍ STABILITOU*. Brno, 2013. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.
- [12] KREJZA, Ondřej. *GEL POLYMER ELECTROLYTES FOR ELECTROCHROMIC DEVICES*. Brno, 2009. Doktorská. VUT Brno. Vedoucí práce Jiří Vondrák.
- [13] DVOŘÁK, Petr, Michal MUSIL a David PLÉHA. PMMA gelové polymerní elektrolyty pro elektrochemické zdroje energie. *Elektrorevue* [online]. 2013, 20.12.2013, **2013**(6), 415-418 [cit. 2019-09-22]. ISSN 1213-1539. Dostupné z: <http://www.elektrorevue.cz/cz/clanky/energetika--vykonova-elektronika--elektrotechnologie/20/pmma-gelove-polymerni-elektrolyty-pro-elektrochemicke->

zdroje-energie--pmma-gel-polymer-electrolytes-for-electrochemical-energy-sources-/

- [14] YOO, Hyun Deog, Elena MARKEVICH, Gregory SALITRA, Daniel SHARON a Doron AURBACH. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today* [online]. 2014, April 2014, **17**(3), 110-121 [cit. 2019-09-05]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114000741>
- [15] ŠINDELÁŘ, Zdeněk, a Marta KLEČKOVÁ. *Vybraná témata pro výuku chemie, 2. část: Chemické zdroje elektrické energie*. 2013. vyd. Olomouc, 2013
- [16] PETROVÁ, Šárka, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK. RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ. *Chemické listy*. Praha, 2015, **109**(9), 679-686. ISSN 1213-7103.
- [17] HLAVA, Kamil. *APROTICKÉ ELEKTROLYTY S RETARDÉRY HOŘENÍ*. Brno, 2015. Diplomová. VUT Brno. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.
- [18] HYUNG, Yoo E, Donald R VISSERS a Khalil AMINE. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. Chemical Technology Division, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA: Elsevier, 2003, 1 June 2003, **119-121**(119-121), 383-387 [cit. 2019-11-02]. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00225-8. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303002258>
- [19] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Triphenyl phosphate, CID=8289, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triphenyl-phosphate> (accessed on Nov. 2, 2019)
- [20] CIOSEK HÖGSTRÖM, Katarzyna, Henrik LUNDGREN, Susanne WILKEN, et al. Impact of the flame retardant additive triphenyl phosphate (TPP) on the performance of graphite/LiFePO₄ cells in high power applications. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, **256**, 430-439 [cit. 2019-11-02]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.022. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314000378>
- [21] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Dimethyl methylphosphonate, CID=12958, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-methylphosphonate> (accessed on Nov. 2, 2019)
- [22] XIANG, H.F., H.Y. XU, Z.Z. WANG a C.H. CHEN. Dimethyl methylphosphonate (DMMP) as an efficient flame retardant additive for the lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Power Sources* [online]. 2007, **173**(1), 562-564 [cit. 2019-11-02]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.001. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307009111>

- [23] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Tributyl phosphate, CID=31357, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tributyl-phosphate> (accessed on Nov. 3, 2019)
- [24] VILHELM, Ondřej. Kompozitní elektrodové materiály pro lithium-iontové akumulátory na bázi LiFePO₄. Brno, 2011. Diplomová. VUT Brno. Vedoucí práce Ondřej Čech.
- [25] Electrochemical Cells and Potentiostats, <Http://www.porous-35.com>, [online]. 2009 [cit. 2019-11-22]. Dostupné z: <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors10.html>.
- [26] PHAM, Hieu Quang, Hee-Yeol LEE, Eui-Hyung HWANG, Young-Gil KWON a Seung-Wan SONG. Non-flammable organic liquid electrolyte for high-safety and high-energy density Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2018, **404**, 13-19. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.075. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775318310541>
- [27] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Triethyl phosphate, CID=6535, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethyl-phosphate> (accessed on Dec. 19, 2019)
- [28] KŘIBSKÝ, Petr. *Metody odhadu stavu nabití Li-Ion akumulátorů*. Plzeň, 2016. Disertační práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. Vedoucí práce Jiří Skála.

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky:

Li-ion	...	Lithium-iontový
Li-S	...	Lithium-sírový
Li-Si	...	Lithium-křemíkový
PMMA	...	Polymethylmethakrylát
EOEMA	...	2-Ethoxyethyl methakrylát
PVDF	...	Polyvinylidenfluorid
SEI	...	Solid Electrolyte Interface
CV	...	Cyclic voltamtery
GCPL	...	Galvanostatic Cycling witch Potencial
280H	...	Přírodní grafit
TPP	...	Trifenylfosfát
TBP	...	Tributylfosfát
TEP	...	Triethylfosfát
DMMP	...	Dimethyl methylfosfonát