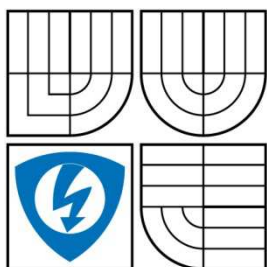


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO_2

Positive electrode for lithium-ion batteries based on LiCoO_2

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KRIŠTOF PETR

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

DOC. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Petr Krištof
Ročník: 2

ID: 88548
Akademický rok: 2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývající se materiály pro kladnou elektrodu lithno-iontových akumulátorů na bázi LiCoO₂ a možnost dopování alkalickými kovy.

Připravte elektrodu na bázi LiCoO₂ dopovanou sodíkem a draslíkem.

Proměřte vlastnosti těchto elektrod a porovnejte je. Naměřené výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího diplomové práce.

Termín zadání: 11.2.2013

Termín odevzdání: 30.5.2013

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

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, 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

Tato práce se věnuje materiálům používaných při výrobě katod Li-ion baterií. Zejména se jedná o materiál LiCoO_2 a jeho dotování alkalickými kovy. První část se zabývá charakteristikou Li-ion baterií, používanými materiály, možnostmi dopování a nabíjení. Praktická část je zaměřena na výrobu aktivní hmoty katody a dopování této hmoty sodíkem a draslíkem. Jako vyhodnocovací metody jsou použity galvanostatické cyklování a rentgenová difrakční analýza (XRD).

Klíčová slova

Lithno-iontové baterie, dopování alkalickými kovy, LiCoO_2 , galvanostatické cyklování, kladná elektroda

Abstrakt

This diploma thesis deals with materials used by production of cathodes of Lithium-ion batteries. Primary this thesis deals with LiCoO_2 material and its subsidizing of alkali metals. The first part deals with the characteristic of Lithium-ion batteries, used materials, possibilities of doping and charging.

The practical part concentrates on production of active substance of cathode and doping this substance by sodium and potassium.

The methods of evaluation were used galvanostatic cycling and x-ray analysis (XRD).

Keywords

Lithium-ion batteries, doping alkali metals, LiCoO_2 , galvanostatic cycling, positive electrode

Bibliografická citace

KRIŠTOF, P. *Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 54s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..

P r o h l á š e n í

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma "Kladné elektrody lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.“

V Brně dne :

Podpis:

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za účinnou, metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále děkuji Ing. Tomáši Kazdovi za všestrannou pomoc při řešení diplomové práce.

OBSAH:

1. ÚVOD	5
2. TEORETICKÁ ČÁST	6
2.1 Akumulátory	6
2.2 Základní pojmy	8
2.3 Základní rozdělení článků:.....	9
2.3.1 Rozdělení podle principu.....	9
2.3.2 Podle použitého elektrolytu	10
3. LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	11
3.1 Struktura a VLASTNOSTI LITHNO-IONTOVÝCH akumulátoru	11
3.2 Používané materiály	13
3.3 Chemické reakce v článku	16
3.4 Interkalační proces	17
3.5 Nabíjení Li-ion článků	19
3.6 Dopování katodového materiálu	20
4. PRAKTICKÁ ČÁST	24
4.1 Měřicí metody	24
4.1.1 Galvanostatické cyklování.....	24
4.1.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	24
4.2 Použité přístroje	26
4.3 Příprava elektrodových materiálů	29
4.3.1 Příprava čisté aktivní hmoty LiCoO_2	29
4.3.2 Příprava dopované aktivní hmoty LiXCoO_2 (X=Na nebo K)	31
4.4 Sestavení cely a měření kapacity elektrody	33
4.5 Měření kapacit aktivních hmot	33
4.6 Měření závislosti kapacity na cyklování.....	40
4.7 Měření pomocí rentgenové difrakční analýzy xrd	44
5. ZÁVĚR	48
6. POUŽITÁ LITERATURA:.....	50

SEZNAM OBRÁZKŮ:

Obr 1. Konstrukce Li-ion článku [7].....	12
Obr 2. Vybíjecí charakteristiky Li-ion článků s anodou z čistého uhlíku a grafitu [9]	15
Obr 3. Princip interkalačního procesu.....	18
Obr 4. Interkalační proces v Li-ion člancích [10].....	19
Obr 5. Průběh nabíjecího napětí a proudu u nabíjení Li-ion článků [9]	20
Obr 6. Schéma XRD analýzy[23]	25
Obr 7. Schéma XRD analýzy [21]	26
Obr 8. Kulový vibrační mlýn	27
Obr 9. Válečkový mixér Stuart SRT9D	27
Obr 10. Drybox Labmaster Sp	28
Obr 11. Řez měřicí celou ECC-Std	29
Obr 12. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit LiCoO_2	34
Obr 13. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$	36
Obr 14. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$ pro náhradu 3%, 2,5% a 2%	37
Obr 15. Závislost kapacity na velikosti procentuální náhrady lithia draslíkem.....	37
Obr 16. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$	38
Obr 17. Závislost kapacity na velikosti procentuální náhrady lithia sodíkem	39
Obr 18. Velikost kapacit aktivních hmot vzorků s nejlepšími výsledky.....	40
Obr 19. Průběh vybíjecího napětí při opakovaném cyklu nabíjení/vybíjení u vzorku LiCoO_2 č.1	41
Obr 20. Průběh vybíjecího napětí při opakovaném cyklu nabíjení/vybíjení u vzorku $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$	42
Obr 21. Průběh vybíjecího napětí při opakovaném cyklu nabíjení/vybíjení u vzorku $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$	42
Obr 22. Závislost kapacity aktivní hmoty vzorků na cyklech nabíjení/vybíjení.....	44
Obr 23. Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vzorek LiCoO_2 č.1	45
Obr 24. Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vzorek $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$	45
Obr 25. Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vzorek $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$	46

Obr 26. XRD spektrum měřených vzorků 46

SEZNAM TABULEK:

Tab 1. Tabulka srovnání hodnot mezi některými akumulátory [9].....	13
Tab 2. Tabulka maximálního nabíjecího napětí a napětí, při kterém je nutné ukončit vybíjení pro Li-ion články s anodou z čistého uhlíku nebo grafitu	15
Tab 3. Přehled specifické kapacity a napětí vůči lithiu pro běžně používané a dopované katodové materiály	21
Tab 4. Tabulka molárních hmotností prvků a použitých uhličitanů pro LiCoO_2	30
Tab 5. Tabulka molárních hmotností prvků a použitých uhličitanů pro LiXCoO_2	32
Tab 6. Tabulka hmotností uhličitanů pro materiál LiXCoO_2 , kde X=Na nebo K.....	32
Tab 7. Tabulka naměřené kapacity vzorků LiCoO_2	35
Tab 8. Tabulka naměřené kapacity vzorků $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$	36
Tab 9. Tabulka naměřené kapacity vzorků $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$ pro náhradu 3%, 2,5% a 2%	37
Tab 10. Tabulka naměřené kapacity vzorků $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$	38
Tab 11. Tabulka maximální kapacity vzorků v jednotlivých cyklech nabíjení/vybíjení ...	43

1. ÚVOD

S nároky na mobilnost a dlouhou výdrž některých zařízení rostou i požadavky na některé vlastnosti akumulátorů. Jsou to především hmotnost, velikost napětí, kapacitu a především cena. Každý z těchto parametrů ovlivňují použité materiály při výrobě katod, anod nebo dalších částí akumulátoru nebo používané metody při výrobě.

V současné době se v mobilních zařízeních jako mobilní telefony nebo notebooky používají převážně li-ion baterie. Je to z důvodu jejich hmotnosti, absence paměťového efektu a menších nároků na údržbu. Při stejné kapacitě mají oproti niklovým typům zhruba poloviční hmotnost, ale jsou i pětikrát dražší. I přes jejich větší cenu se vývoji a zlepšení vlastností lithium-iontových akumulátorů věnuje celá řada projektů.

Úkolem této práce je seznámit se s problematikou výroby kladné elektrody lithium-iontových akumulátorů a možnostmi zlepšení některých vlastností aktivní katodové hmoty za pomoci dopování alkalickými kovy. První kapitola se věnuje nejběžněji používaným akumulátorům, jejich rozdělení a použití v běžném životě. Součástí kapitoly je i soupis výhod a nevýhod těchto akumulátorů. Dále zde můžeme najít i obecný popis jednotlivých částí obecného akumulátoru. V druhé části se blíže seznámíme s materiály v současné době používaných při výrobě lithium-iontových baterií. U všech vyráběných akumulátorů se u katodových materiálů setkáme s lithiem nebo materiálem obsahující lithium. Používané materiály kladných a záporných elektrod mají schopnost přijmout nebo vydat iont a nezměnit při tom výrazně svojí strukturu. Tento děj nalezneme pod pojmem interkalační proces. Dále se v druhé kapitole seznámíme s možnostmi dopování katodového aktivního materiálu alkalickými kovy. Především se bude jednat o dopování sodíkem a draslíkem.

Praktická část je zaměřena na výrobu aktivní hmoty katody a dopování této hmoty sodíkem a draslíkem. Zda dopování sodíkem nebo draslíkem povede ke zlepšení katodové hmoty LiCoO_2 budeme vyhodnocovat metodami, jako jsou galvanostatické cyklování a rentgenová difrakční analýza (XRD).

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 AKUMULÁTORY

Akumulátor je technické zařízení na opakované uchování energie, obvykle elektrické. Akumulátor je sekundární článek, který je potřeba nejdříve nabít, a teprve potom je možné jej použít jako zdroj energie. Na rozdíl od sekundárních článků, (akumulátorů) primární články dodávají energii ihned po svém sestavení a zpravidla je není možné dobít, například zinkouhlíkové baterie. Mezi nejznámější a nejpoužívanější akumulátory patří:

Olověné akumulátory

Jedná se o galvanický článek nejčastěji využívaný v automobilním průmyslu. Článek tvoří olověné elektrody ponořené do elektrolytu, nejčastěji kyseliny sírové. Dají se rozdělit do dvou kategorií (startovací a trakční). Startovací akumulátory mají velké množství tenkých elektrod. Nejsou navrženy pro dlouhé vybytí a skladují se odpojené od spotřebiče. Naproti tomu trakční akumulátory jsou navrženy tak, aby se elektrody při vybytí co nejméně opotřebovali. Nejčastější využití nacházejí v elektromobilech (golfové nebo invalidní vozíky). Mezi hlavní výhody olověných baterií patří: dobře zvládnutá výroba, nízká cena a velký výkon. Nevýhodou je váha akumulátoru.

Nikl-kadmiové akumulátory

Tento galvanický článek se vyrábí se zaplavenými elektrodami, kapalným elektrolytem a hermetizovaný. Jmenovité napětí jednoho článku je 1,2 -1,35 V. Mezi jeho výhody patří delší životnost, možnost nabíjet vyššími proudy či schopnost pracovat při nízkých teplotách. Nespornou výhodou také je, že elektrolyt nemá příliš velké korozivní účinky, je odolnější proti přebíjení a pod vybití a mohou se skladovat vybité. Jako značná nevýhoda se jeví jedovatost kadmia, vyšší výrobní cena, nižší napětí článků a nemožnost zjišťovat míru nabití měřením hustoty elektrolytu.

Nikl-metal hydridové akumulátory

V současnosti jeden z nejčastěji využívaných galvanických článků. Záporná elektroda je tvořená speciální slitinou (nikl, kobalt, mangan, hliník, cín, aj.), kladnou elektrodu tvoří hydroxid neliť. Jmenovité napětí jednoho článku 1,2V. Mezi hlavní výhody patří dvojnásobná kapacita oproti nikl-kadmiovým akumulátorům, nižší cena a schopnost dodávat poměrně velký proud. Jako hlavní nevýhoda je vysoká úroveň samovybíjení (15 - 30% za měsíc při pokojové teplotě).

Lithiu-iontový akumulátor

Tento typ akumulátorů je blíže popsán v kapitole 3. Li-iontové akumulátory.

Lithium polymerové akumulátory

Elektrochemické články, které se využívají nejčastěji v přenosných zařízeních, jako jsou mobilní telefony, kamery, fotoaparáty a podobně. Technologicky jsou příbuzné s Lithium-iontovými akumulátory. Jmenovité napětí je 3,6V. Výhodou těchto akumulátorů je velký výkon, malá hmotnost, vysoká kapacita a velmi malé vybíjení. Jako nevýhody mají tyto články nutnost elektrické ochrany při vybíjení a nabíjení. Dále je nutné, aby jak při nabíjení, tak při vybíjení nebyly překročeny limity udávané výrobcem. Pokud se limity poruší, může dojít k nenávratnému zničení článku.

Nikl-zinkové akumulátory

Tento systém má z alkalických akumulátorů se zinkovou elektrodou asi největší vybíjecí napětí. Někteří výrobci udávají hodnotu až 1,74V. Problémem u těchto článků však je jejich nabíjení. Zatímco zinková elektroda se nabíjí téměř na 100%, niklová elektroda pouze na 90%. Při nabíjení se snadno na zinkové elektrodě tvoří drobné dendrity, které mohou způsobit průchodem přes separaci zkrat. Dalším problémem je změna tvaru Zn elektrody při cyklování článku.

[7,8,4]

2.2 ZÁKLADNÍ POJMY

Elektrochemický článek

Jedná se o prvek, v němž se přeměňuje chemická energie na elektrickou (reakce vytvářející proud), elektrickou energii na chemickou (nabíjecí reakce) a zároveň má schopnost tuto energii uchovávat. Je tvořen nejméně dvěma elektrodami.

Kladná elektroda – Katoda

Je to elektroda, na níž probíhá redukce. V případě vložení elektrického napětí na elektrody, se zde bude objevovat záporný náboj (u elektrických článků naopak kladný).

Záporná elektroda – Anoda

Na této elektrodě naopak od katody probíhá oxidace. V případě vložení elektrického napětí na elektrody, se zde bude objevovat kladný náboj (u elektrických článků záporný)

Elektrolyt

Jedná se o roztoky nebo taveniny vedoucí proud. Proud v elektrolytu je veden dvěma způsoby: elektrony jako u vodičů (vodiče I. třídy) nebo ionty (vodiče II. třídy). V případě iontu jako nosných částic je vodivost menší než u kovů.

Separátor

Takto nazýváme perforovaný nebo pórovitý izolant, vyrobený převážně z tkaniny, desky nebo folie. Jsou na něj kladeny požadavky jako: chemická stálost vůči elektrolytu a složkám elektrod, mechanická pevnost a schopnost zadržovat některé ionty vyskytující se v článku a zároveň být nosičem elektrolytu.

Napětí nezapojeného zdroje (napětí na prázdnou)

Je to rozdíl potenciálů mezi kladným a záporným pólovým vývodem, kterými neprochází proud $U_0 = E_K - E_A$. Má vždy kladnou hodnotu.

2.3 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ ČLÁNKŮ:

2.3.1 Rozdělení podle principu

1. Primární články

Jsou to články, které mají omezené množství reaktantů. Vybíjením se tyto reaktanty přemění na produkty, které nelze přiložením vnějšího elektrického proudu znovu obnovit. Tedy laicky řečeno jsou to články na jedno použití. Nejčastějším takovýmto článkem jsou **burelo**(MnO₂)-zinkové články. Pokud je v nich solný roztok nazývají se Leclanchéovy články. Obsahují-li alkalický elektrolyt (KOH) jedná se o alkalické burelo-zinkové články. Články s alkalickým elektrolytem lze případně i dobíjet, nejsou-li zcela vybité. Mezi další články spadající do této kategorie lze zařadit stříbro-zinkové články, rtuťové články, články vzduch-zinek aj.

2. Sekundární články

Stejně jako u primárních článků i sekundární články mají omezen počet reaktantů. Rozdíl je v tom, že po přiložení vnějšího proudu se vzniklé reakční produkty převedou na původní aktivní reaktanty. Napětí těchto článků je velmi malé (1,2–2V), a proto se seskupují do větších množství. Toto množství se nazývá akumulátorová baterie. Běžná autobaterie o napětí 12V obsahuje šest takovýchto článků. Do této skupiny článků spadají olověné akumulátory, nikel-železo, nikel-kadmium aj. Jedním z hlavních parametrů této skupiny je životnost, tedy počet cyklů nabití/vybití. Většina těchto baterií by měla vydržet řádově 1000 cyklů. Sekundární články jsou také nazývány nízkonapěťovým zdrojem.

3. Palivové články

Články ve kterých probíhá tzv. studené spalování paliva za tvorby elektrického proudu. Pro správnou funkci palivového článku musíme splnit dvě podmínky: palivo i okysličovadlo jsou průběžně a odděleně přiváděny k elektrodám a reakční zplodiny odváděny z článku pryč. Jako palivo se u těchto článků používá vodík, amoniak, formaldehyd, zemní plyn aj. Elektrolyt je tvořen vodným roztokem kyseliny sírové, fosforečné nebo hydroxidu draselného. Nejběžnějším z těchto článků je vodík-kyslík.

2.3.2 Podle použitého elektrolytu

Elektrolyty lze dělit podle jejich složení

Kyselé elektrolyty – H₂SO₄ použití v olověných akumulátorech

Alkalické elektrolyty-KOH použití v akumulátorech NiCd, NiZn, ZnAg

Neutrální elektrolyty- primární hořčíkové články aktivované vodou s obsahem chloridů

Nevodné elektrolyty – použitelné jen ty, ve kterých může docházet k disociaci rozpuštěných solí. Například propylenkarbonát, oxid siřičitý, amoniak aj.

Taveniny soli – obsahují pohyblivé ionty obojí polaroty schopné reakce.

Tuhé elektrolyty – zpravidla unipolární iontové krystaly s unipolární vodivostí

Články lze dále dělit podle: hlavního použití (průmyslové, trakční, staniční.), stupně uzavření článkových nádob (otevřený, uzavřený, hermetický....), systému nabíjení (proudem, chemicky, tepelně...).

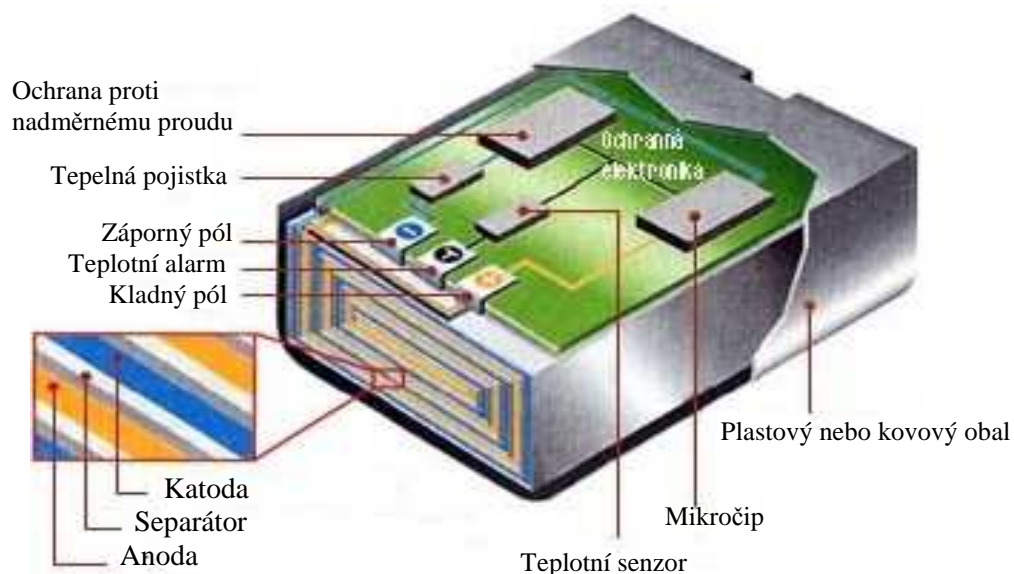
[6]

3. LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

V zahraniční literatuře nazývané též swing (houpačka) nebo rocking-chair (houpací křeslo). Akumulátory vhodné pro přenosné zařízení. Mají vysokou hustotu energie vůči objemu. V současné době, díky této hodnotě energie, vytlačuje tento typ současné NiCd a NiMH články z mobilních přístrojů a dalších přenosných zařízení. Jejich hlavními výhodami jsou váha, výkonnost a rozměry, bez nutnosti formátování a velký počet dobíjení. Mají malé samovybíjení a jednoduše se nabíjejí. Je však třeba s nimi zacházet šetrněji než s ostatními akumulátory.

3.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORU

Dříve se při výrobě záporné elektrody využívalo kovové lithium, protože je velmi reaktivní a žádný jiný prvek nedosahuje tak vysokého záporného napětí. Problém však nastával v tom, že čisté lithium velmi silně reaguje se vzduchem, začíná hořet a hoření nepřestává ani při hašení vodou. Dnes se používá pouze v primárních člancích. Pro výrobu se v současnosti využívají pouze ionty tohoto prvku (Li^+), které interkalují do aktivních materiálů. Interkalační sloučeniny jsou takové, které do své mřížky mohou přijmout cizí atom nebo molekulu. Konstrukce Li-ion článku je zobrazen na **Obr1**.



Obr 1. Konstrukce Li-ion článku [7]

Kombinace uhlíku na anodě a katodového materiálu LiXO nám dává jmenovité napětí 3,6V, ale má relativně velký vnitřní odpor, a nemůže dodávat tak vysoké proudy jako NiCd. Jak již bylo řečeno, Li-iontové akumulátory mají oproti klasickým akumulátorům mnohem lepší vlastnosti. Jsou lehčí, nemají paměťový efekt a mají větší měrnou energii. Jejich životnost se pohybuje mezi 500-1500 nabíjecími cykly. Samovybíjení za den je zanedbatelně malé, po měsíci skladování jejich hodnota klesne o 5-8% energie. Vysoká hustota energie není ale zadarmo. Výrobní náklady jsou ve srovnání s typy NiCd a NiMH o 30- 50% vyšší. Maximální pracovní teploty se pohybují okolo 30°C až 60°C. Srovnání hodnot Li-ion článků s NiCd, bezúdržbovým olověným akumulátorem, alkalickým akumulátorem RAM a NiMH je znázorněno v **Tab1**.

Tab 1. Tabulka srovnání hodnot mezi některými akumulátory [9]¹

Akumulátor		NiCd	NiMH	Bezúdržbový olověný akumulátor	Alkalický akumulátor RAM	Li-ion
Jmenovité napětí	V	1,2	1,2	2,0	1,5	3,6
Hustota energie	Wh/kg	39	57	30	50	90
Samovybíjení	%	1	1,5	0,1	0,01	0,5
Počet cyklů nabití	-	1000	500	>1000	20-250	>1000
Cena (cca)	Kč	100	300	50	40	300
Rychlo nabíjení	min	15	30	60	90	60

V prvním cyklu nabíjení se ionty Li⁺ uvolňují z katody a vnikají do anody. Část lithia se nevratně spotřebuje na uhlíkové anodě. Proto se při sestavování článku ponechává určitý přebytek katody, což způsobuje zmenšení celkové energetické hustoty článku. Lze však zvolit i jiné způsoby, čímž se vyrovnává ztráta kapacity uhlíkové anody v cyklu nabíjení.

3.2 POUŽÍVANÉ MATERIÁLY

Materiály použité při výrobě kolektorů

Kolektory záporných elektrod bývají nejčastěji měděné folie tloušťky 25μm, u kladných elektrod jsou to převážně hliníkové folie tloušťek 18μm. Na tyto folie se nanášejí elektrodové materiály.

Katodové materiály

Jako kladný aktivní materiál se nejčastěji využívají materiály s vrstvenou strukturou LiCoO₂ nebo materiály s tunelovou strukturou LiMn₂O₄, LiNiO₂.

V současné době je díky své stabilní vrstvené struktuře, nejvíce používaným materiálem LiCoO₂. Obsah lithia x v Li_{1-x}CoO₂ je obvykle nižší než 0,5. Vlivem opakovaného nabíjení a vybíjení dochází k degradaci struktury aktivní hmoty katody, a ke snižování elektrochemického výkonu. Kromě toho napomáhá degradaci LiCoO₂ i rozpouštění Co⁴⁺. Aby se zlepšila strukturální stabilita materiálu, opatřuje se aktivní hmota povlaky z oxidu hořečnatého MgO, oxidu cíničitého SnO₂, oxidu

¹ Veškeré údaje jsou pouze orientační a mohou se lišit podle jednotlivých výrobců

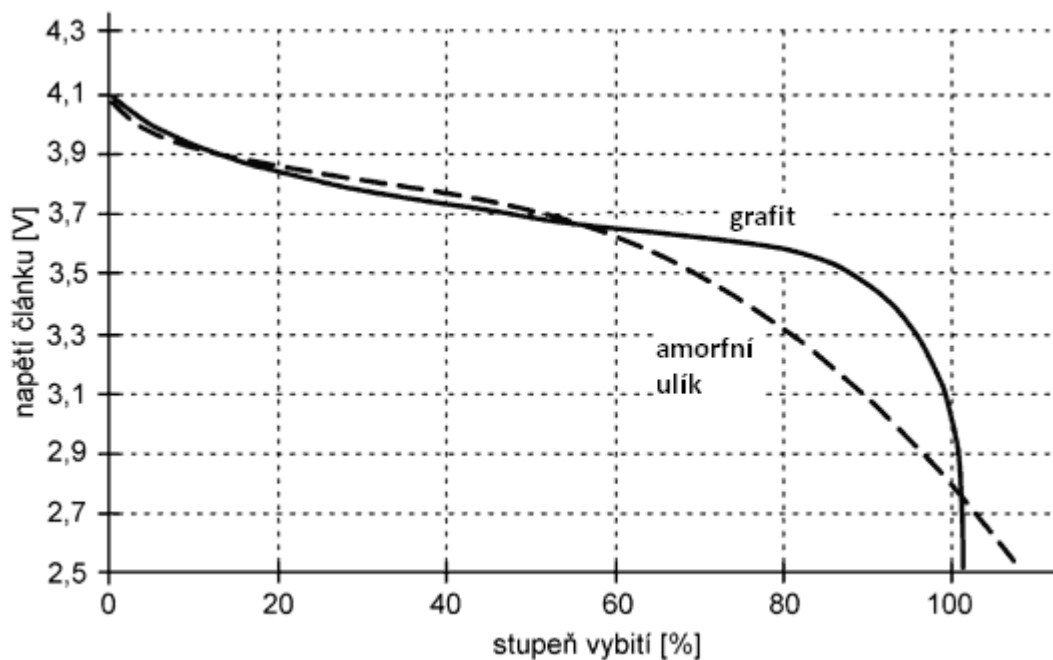
hlinitého Al_2O_3 , oxidu zirkoničitého ZrO_2 nebo jiných sloučenin. Tento povlak nejen stabilizuje strukturu aktivního materiálu, ale působí i jako ochranná vrstva, aby se zabránilo přímému kontaktu materiálu s roztokem elektrolytu.

Dalším používaným materiálem pro výrobu katod lithium-iontových akumulátorů je LiNiO_2 . Tento materiál má vrstvenou strukturu jako LiCoO_2 , ale je levnější a má větší reverzibilní kapacitu ($>180\text{mAh/g}$). Díky těmto vlastnostem je do budoucna nejvhodnějším kandidátem jako materiál pro výrobu katody pro lithium-iontové baterie. Masivnější použití tohoto materiálu brzdí jeho komplikovanější příprava a to zejména oxidace z Ni^{2+} na Ni^{3+} . Stejně jako u LiCoO_2 se pro zlepšení strukturální stability používají povlaky a to zejména oxid zirkoničitý ZrO_2 , $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ sklo, oxid hořečnatý MgO a anatas TiO_2 .

Posledním z používaných materiálů pro výrobu kladných elektrod Li-iontových akumulátorů je LiMn_2O_4 . Tento materiál má na rozdíl od LiCoO_2 a LiNiO_2 tunelovou strukturu. Vzhledem k tomu, že je levný, ekologicky neškodný, má dobré chování v závislosti na teplotě a při výrobě nepotřebuje drahé bezpečnostní zařízení, je poměrně atraktivní jako materiál pro výrobu katod pro lithium iontové baterie pro elektrická vozidla. Nicméně, zde jsou některé problémy, které by měly být vyřešeny před širším komerčním využitím. Jsou to především vysoká teplota, nutná při rozpouštění hořčíku, a špatná rate-capability. Jako u předchozích dvou materiálů se i zde používají povlaky pro zlepšení některých vlastností. Jsou to $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ sklo, oxid hořečnatý MgO , oxidu hlinitého Al_2O_3 , oxid křemičitý SiO_2 , uhličitany a polymery.

Anodové materiály

V dnešní době se můžeme setkat při výrobě anody Li-iontových akumulátorů se dvěma typy používaných materiálů. V prvním případě se jedná o uhlíkové materiály. V této skupině se můžeme setkat s anodami z amorfního uhlíku nebo grafitu. I když se jedná v obou případech o uhlík, liší se tyto akumulátory tvarem vybíjecí křivky (**Obr2**), nabíjecím napětím a napětím, při kterém je třeba ukončit vybíjení (**Tab2**).



Obr. 2. Vybíjecí charakteristiky Li-ion článků s anodou z čistého uhlíku a grafitu [9]

Tab. 2. Tabulka maximálního nabíjecího napětí a napětí, při kterém je nutné ukončit vybíjení pro Li-ion články s anodou z čistého uhlíku nebo grafitu

Typ anody	Maximální nabíjecí napětí	Konečné vybíjecí napětí
	V	V
čistý uhlík	4,2	2,5
grafit	4,1	3

Pokud by se vybíjení dostalo pod minimální hladinu napětí, mohlo by dojít k narušení struktur aktivních materiálů, a tím i ke snížení výkonu nebo k poškození článku, a již by jej nebylo možné používat. Proto v obalu akumulátoru bývá zalit mikročip s potřebnými senzory, který zabraňuje přehřátí a roztržení v případě přebíjení článku.

Do druhé skupiny anodových materiálů řadíme nové slitiny, nitridy, kompozitní oxidy, TiO₂, nano-oxidy, fluoridy a fosfidy. Nicméně, s ohledem na změny struktury povrchu, nejsou tyto materiály příliš rozšířeny. Hlavním problémem pro anody vyrobené ze slitin je rozmělnění, spojené s drastickou změnou objemu při

cyklování. V důsledku toho se kontakt mezi aktivním materiálem a kolektorem zmenšuje, a cyklické vlastnosti těchto slitin se díky této ztrátě kontaktu velmi rychle zhoršují. V případě nano-materiálů je tento druh problému do určité míry zmenšen nanosenou pomocnou vrstvou. Například se používají polyaniliové matice, které mají za úkol zabránit popraskání aktivního materiálu anody, a tím i zlepšení vlastností při cyklování. Nejnovější výsledky výzkumu těchto materiálů ukazují, že nano-materiály potažené tenkou vrstvou uhlíku dosahují velké zlepšení vlastností v procesu cyklování.

Materiály pro elektrolyty

Elektrolyty se skládají z vodivé lithné soli (tetrafluoroboritan LiBF_4 , hexafluorofosforečnan LiPF_6 , chloristan lithný LiClO_4) a rozpouštědla. Poměr mezi vodivou solí a rozpouštědlem se volí takový, aby elektrolyt byl maximálně vodivý. Jako rozpouštědlo se používají různé směsi etylen-, propylen-, dimetyl-, dietyln-, nebo metyletylkarbonát. Zde hrozí riziko poleptání pokožky nebo koroze uvnitř zařízení, pokud by elektrolyt vytekl. Tomuto nebezpečí čelí většina výrobků uzavřením do stabilního kovového pláště.

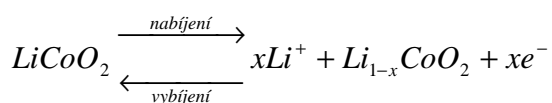
Ostatní používané materiály

Materiál separátoru, který odděluje elektrody, se jednotlivých výrobců liší. Obvykle se používá tkaný nebo plstěného nylonu nebo velmi tenké porézní fólie z polyetylénu nebo polypropylénu. Separční materiál musí být porézní k tomu, aby mohl zajistit iontovou vodivou cestu pro elektrolyt. Mikroporézní membrána z polypropylenu (gerald), se využívá jako plynová bariéra a zároveň nabízí minimální iontový odpor. Tato plynová bariéra je poměrně měkká, pokud je mokrá, proto je umístěna mezi dvěma vrstvami tkaninového separátoru, a tím je zajištěna její větší pevnost.

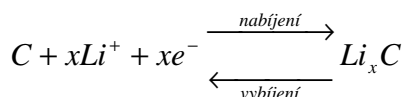
3.3 CHEMICKÉ REAKCE V ČLÁNKU

Uvažujeme-li systém s katodou LiCoO_2 a uhlíkovou anodou, lze celkovou reakci v článku rozdělit na dvě parciálně odlišné reakce

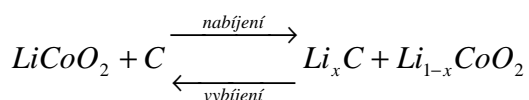
Na kladné elektrodě probíhá oxidace:



na záporné elektrodě probíhá redukce:



takže celkovou reakci v článku lze zapsat



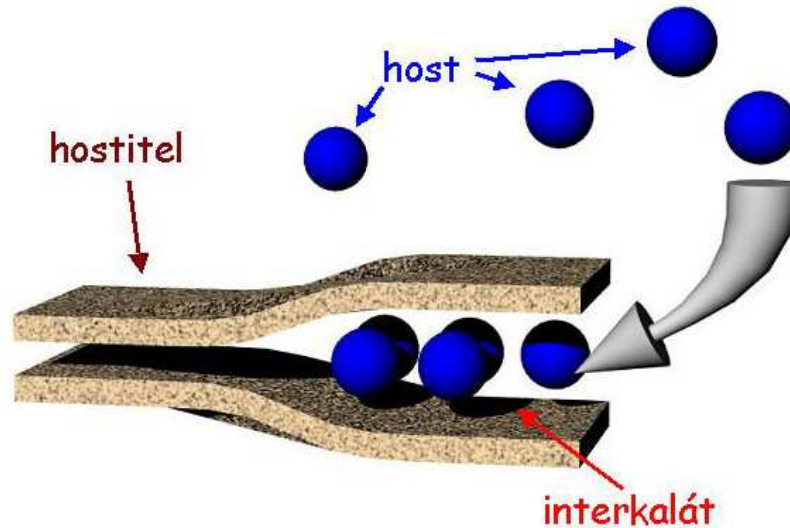
Z uvedených rovnic nám vyplývá, že elektrolyt plní pouze funkci iontového nosiče.

Nemá žádný vliv na probíhající reakce mezi elektrodami. Proto Li-ion baterie potřebují velmi malé množství elektrolytu.

3.4 INTERKALAČNÍ PROCES

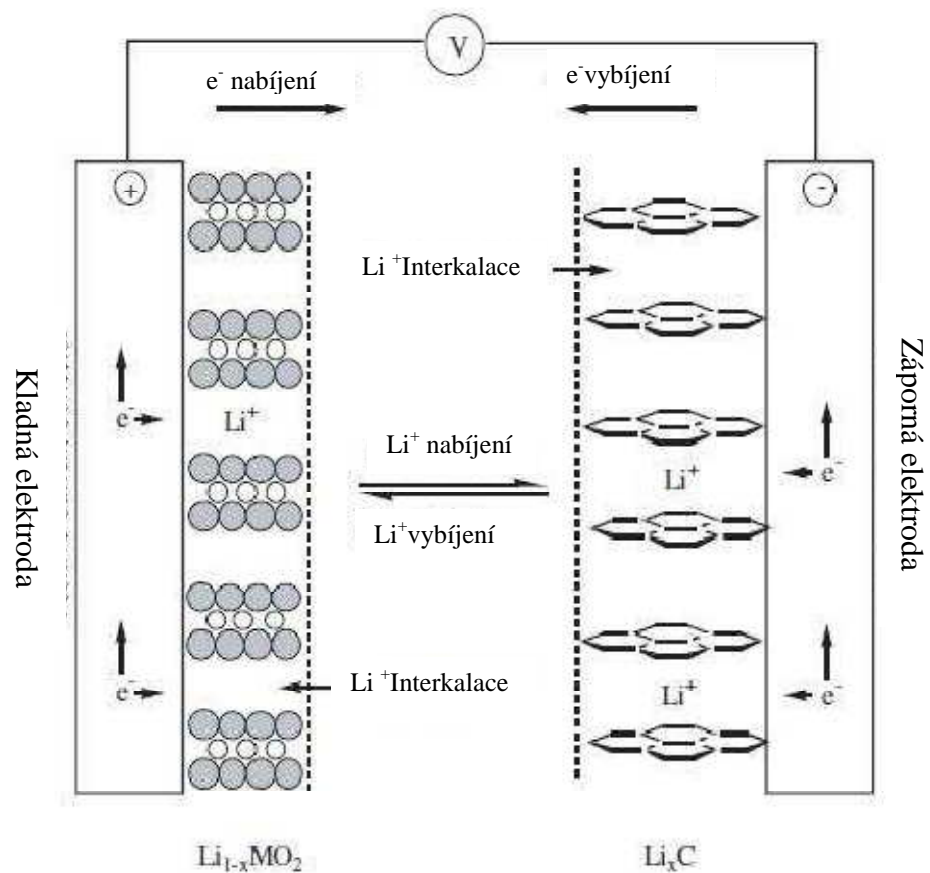
Aktivní materiály v Li-ion článcích pracují na reverzibilním režimu. Ionty Li⁺ při nabíjení přechází z kladné elektrody na zápornou. Při vybíjení je to naopak. Reverzibilní režim znamená, že ionty lithia jsou odebírány nebo vkládány do hostitele bez významných strukturálních změn hostitele (**Obr3.**). Tento proces se nazývá interkalační proces. V ideálním případě je proces interkalace chemicky nebo termálně vratitelný beze ztrát.

V případě Li-ion článků dvojice elektrodových materiálů při procesu nabíjení a vybíjení nemění svojí makroskopickou ani mikroskopickou stavbu. Pak elektrochemické reakce probíhají tak, že při nabíjení hostující ionty zaplňují elektrodu hostitele, a v opačném případě se hosté (ionty Li⁺) přesunují do opačné elektrody. Při těchto reakcích zůstávají vlastnosti elektrolytu nezměněny, což zaručuje dlouhou životnost.



Obr 3. Princip interkalačního procesu

Materiálem kladné elektrody v Li-ion článkách bývají oxidy kovu, který má buď vrstevnatou, nebo tunelovou strukturu. Na záporné elektrody se používá grafitový nebo amorfni uhlík s vrstevnatou strukturou podobnou grafitu. Tento oxid kovu, grafit a jiné materiály zastávají funkci hostitele, do kterých se včleňují ionty lithia (hosté) a společně vytvářejí sendvičové struktury. Tento proces je znázorněn na **Obr4.**



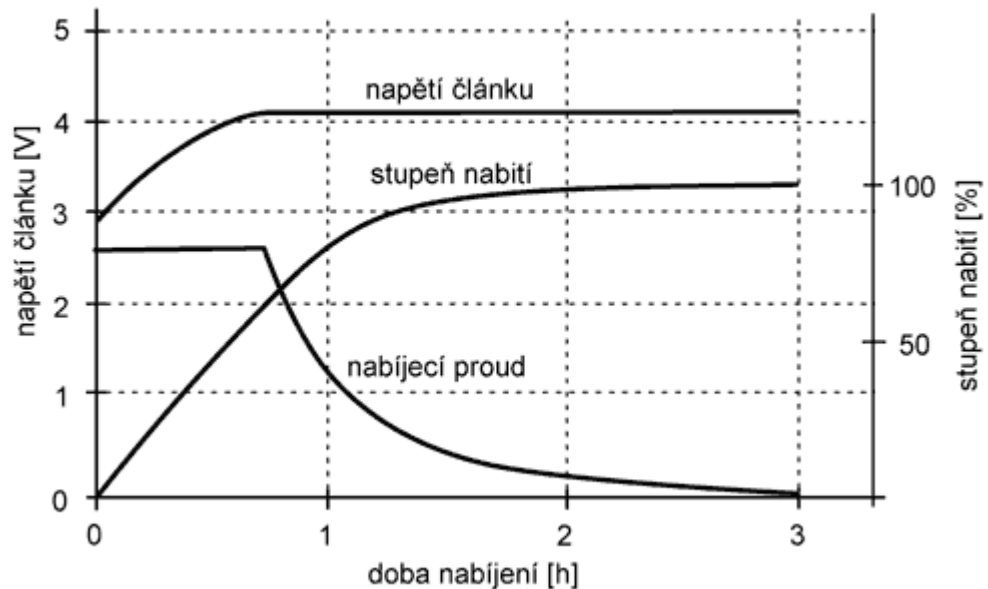
Obr 4. Interkalační proces v Li-ion článcích [10]

3.5 NABÍJENÍ LI-ION ČLÁNKŮ

Akumulátory Li-ion se nabíjejí podobně jako bezúdržbové olověné akumulátory, standardně ze zdroje napětí, s omezením nabíjecího proudu. Při nabíjení se klade velký důraz na přesné dodržení konečného nabíjecího napětí. I malé překročení nabíjecího napětí podstatně zkrátí dobu života článku, naopak při napětí menším se článek nenabije na plnou kapacitu. Konečné nabíjecí napětí je podle typu článku 4,1 nebo 4,2 V, a je třeba je dodržet s přesností $\pm 1\%$.

U nabíjecího proudu se neklade takový důraz na dodržení přesné hodnoty. Bude-li proud menší, bude nabíjení trvat déle. Výrobci uvádějí maximální nabíjecí proud od 0,1 do 2C (Jednotka C je rovna jmenovitému napětí článku) Bude-li mít článek kapacitu např. 900 mAh a povolený nabíjecí proud 0,5 C, můžeme jej nabíjet

proudem až 450 mA. Typický průběh nabíjení článku Li-ion je na **Obr5.** a platí pro nabíjení proudem 1 C.



Obr 5. Průběh nabíjecího napětí a proudu u nabíjení Li-ion článků [9]

Z obrázku je patrné, že článek se nabíjí velmi rychle. V první fázi se článek nabíjí proudem tak dlouho, dokud napětí na článku nedosáhne konečného nabíjecího napětí. V okamžiku, kdy napětí článku dosáhne konečného nabíjecího napětí, je článek nabit přibližně na 70 %, pokud byl předtím téměř vybit. Byl-li článek vybit jen částečně, je v tomto okamžiku jeho náboj větší. V druhé fázi se článek nabíjí konstantním napětím a nabíjecí proud se postupně zmenšuje. Článek považujeme za nabitý, pokud nabíjecí proud poklesne na 0,05C nabíjecího proudu. Doba nabíjení se nemusí hlídat a článek může být v nabíječe libovolně dlouho. U nových nebo hluboce vybitých článků se nabíjí velmi pomalu proudem řádu jednotek miliampér tak dlouho, dokud jejich napětí nedosáhne 2,7, až 3 V. Takové formování článku trvá velmi dlouho, řádově hodiny. Články nelze rovnou nabíjet velkým proudem, mohly by se vážně poškodit.[9]

3.6 DOPOVÁNÍ KATODOVÉHO MATERIÁLU

U kobaltitanu lithného LiCoO_2 jsou atomy kobaltu obsaženy v kyslíkatých mezirovinách a atomy lithia jsou v prostoru mezi vrstvami kyslíku. Právě kvůli

tomuto uspořádání dochází ke snadnému uvolňování lithných iontu a zároveň při opakovaném procesu interkalace/deinterkalace k hroucení struktury, a tím i snižování kapacity. Dalším problémem je teplotní nestabilita. Při vyšších teplotách dochází k uvolňování kyslíku ze struktury, což může v kombinaci s organickými rozpouštědly obsaženými v elektrolytu vést až k explozi článku. Z důvodu těchto dvou problémů se vědci neustále snaží hledat nové katodové materiály nebo se snaží dopováním jinými prvky stabilizovat strukturu stávajícího nejčastěji používaného materiálu LiCoO_2 . Příkladem takového nadopovaného materiálu může být např. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ a další. V podstatě jde o to, že jeden prvek z původního kobaltitou lithného částečně nahrazujeme jiným prvkem. To by mělo mít za následek nejen zvýšení stability struktury, ale i zvětšení kapacity materiálu. Na druhou stranu vede dopování i ke snižování napětí vůči lithiu. Tyto skutečnosti jsou ukázány v **Tab3**.

Tab 3. Přehled specifické kapacity a napětí vůči lithiu pro běžně používané a dopované katodové materiály

Materiál	Specifická kapacita	Napětí proti Li
	mAh/g	V
LiCoO_2	155	3,88
LiNiO_2	200	3,55
LiMn_2O_4	120	4,00
$\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$	190	3,70
$\text{LiCoTi}_{0,5}\text{O}_2$	140	4,10
$\text{Li}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$	160	3,60

Dopování aktivního materiálu z důvodu stabilizace se provádí již při výrobě tohoto materiálu. Existuje mnoho metod jak vyrobit katodový materiál LiCoO_2 nadopovaný pomocným prvkem. Jsou to například: metoda sol-gel, metoda srážení z roztoku, metoda reakce v pevné fázi a další.

Metoda sol-gel

Sol-gel metoda je převážně používaná k výrobě anorganických lidických materiálů a pro syntézu organicko-anorganických kompozitních materiálů. Je

založena na přípravě koloidní suspenze (solu), který je převeden na viskozní gel a následně na pevný materiál. Hlavní výhody této metody vidím v nízké reakční teplotě, těkavosti prekurzorů (umožňují získat látky vysokých čistot), dobrá rozpustnost výchozích látek a mírné reakční podmínky. Mezi nevýhody patří vysoká cena a citlivost některých prekurzorů vůči vodě a kyslíku. Tímto způsobem můžeme připravit materiály ve formě velmi jemného prášku, monolitické keramiky a skla, keramického vlákna, anorganické membrány, tenkého filmu a aerogelu.

Při výrobě LiCoO_2 metodou sol-gel dochází k rozmíchání octanu lithného ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\text{H}_2\text{O}$) a octanu kobalnatého ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) v destilované vodě a následně překapání do vodného roztoku kyseliny glykolové. Výsledná směs se suší při teplotě 80°C a vzniká gel. Tento gel je žhán při teplotě 450°C po dobu 8h a následně je vyžháný prášek peletován a opět žhán při teplotě 900°C podobu 3h.

Metoda srážení z roztoku

Pro výrobu LiCoO_2 se používá hydroxid lithný ($\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$) rozpuštěný v destilované vodě, který je následně smíchán s dusičnanem kobalnatým ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$). Vzniká směs, jež je dále míchána a probublávána CO_2 . Těmito procesy dojde ke vzniku sraženiny, která je dále přefiltrována a několikrát propláchnuta destilovanou vodou a nakonec žhána při teplotě 900°C po dobu 24h.

Metoda reakce v pevné fázi

Je to metoda, jejíž pomocí lze připravit mnoho chemických látek. Reakce v pevné fázi jsou heterogenní a značně se odlišují od běžných reakcí v homogenních kapalných nebo plynných systémech, kde reakční rychlost závisí především na koncentraci a reaktivitě reaktantů. Reakce v pevné fázi jsou charakteristické pomalým průběhem. Pro zvýšení rychlostí je nutné tyto reakce provádět při vysokých teplotách. V nejjednodušších experimentech má tato metoda následující postup. Práškové reaktanty dokonale rozemeleme a promícháme. Následnou směs paletujeme a zahříváme v peci na vysokou teplotu po přesně definovanou dobu. Aby se dosáhlo, co nejlepšího proreagování mohou se cykly mletí, lisování, žhání během procesu výroby několikrát opakovat.

Při výrobě LiCoO_2 se používá uhličitan lithný (Li_2CO_3) a uhličitan draselný (CoCO_3). Smíchané materiály se rozpustí v roztoku vody s etylem, který se nechá

následně vysušit. Poté je žhána teplotou 400°C po dobu 30h. Vyžháná rozemletá směs je následně paletována. Výsledné tablety jsou opět žhány při teplotě 650°C po dobu 8h, lisovány a opět 8h žhány teplotou 950°C.[16]

4. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část diplomové práce je věnována výrobě katodové aktivní hmoty na bázi LiCoO_2 . Budou vyrobeny jak vzorky čistého aktivního materiálu LiCoO_2 , tak i dopované vzorky sodíkem (LiNaCoO_2) a draslíkem (LiKCoO_2). Koncentrace dopovaného prvku bude 10%, 5%, 2,5% a 1%. U vzorku s nejlepšími výsledky budou vyrobeny další dva vzorky v nejbližším okolí koncentrace. U všech vzorků bude změřena kapacita a jejich závislost na opakovaném cyklu nabíjení/vybíjení. Měření bude vyhodnocováno v programech EC-Lab od společnosti Biologic a MS Excel.

4.1 MĚŘÍCÍ METODY

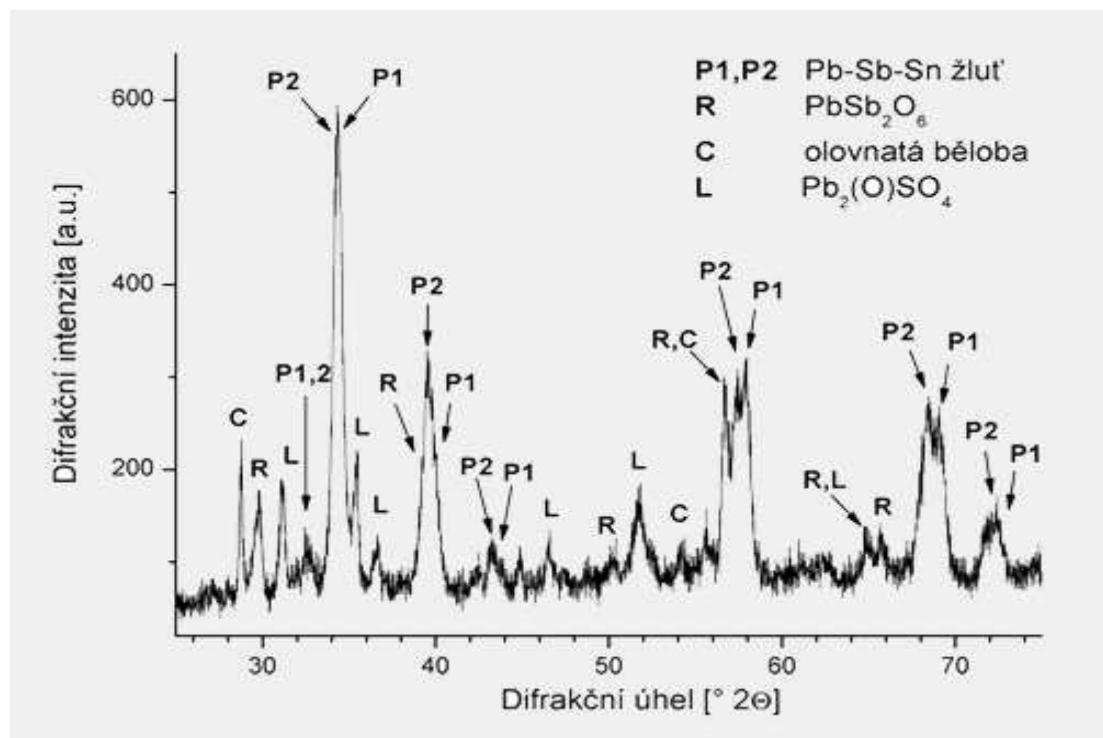
4.1.1 Galvanostatické cyklování

Tuto metodu používáme především pro analýzu a předpověď výkonu aktivních hmot v reálných provozních podmínkách. Mezi pracovní a protilehlou elektrodou prochází proud (nabíjecí nebo vybíjecí) o konstantní velikosti a sledujeme napětí jako funkci času mezi minimální a maximální hodnotou. Proud I se nastavuje jako podíl (např. $C/2$, $C/5$) nebo jako násobek (C , $2C$, $5C$, ...) stanovené vybíjecí kapacity elektrody (C), kde C je náboj dodaný za 1 hodinu. Pomocí této metody lze zjistit řadu důležitých charakteristických znaků testovaného systému, jako je kapacita elektrody, změna potenciálu, jako funkce nabití, střední napětí článků, termodynamická reverzibilita, odhad ohmického poklesu a cyklovatelnost. U materiálů citlivých na vlhkost se tyto měření provádějí v boxech s ochrannou atmosférou nebo ve speciálních uzavřených celách. Cyklování může být též prováděno v termostatickém boxu pro určování vlivu teploty na jednotlivé znaky.

4.1.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je základní, vysoce efektivní, nedestruktivní a široce používaná metoda k určování struktury krystalických látek. Tato metoda je založená na interakci monochromatického rentgenového záření s elektrony atomů, spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Vzniklé záření dopadá na studovaný vzorek, jehož povaha je různá podle použité metody. Pro monokrystalové metody se

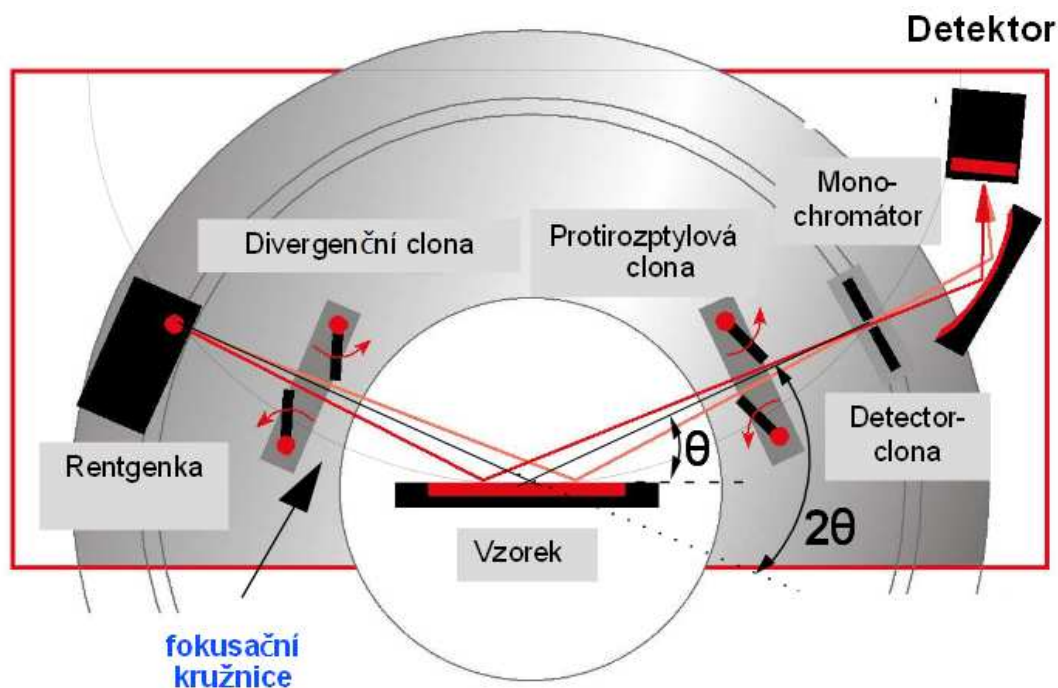
používá drobný krystal připevněný na nástavec. Pro práškovou metodu se vzorek upraví do podoby jemného prášku upevněného vhodným způsobem na přípravek. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru. K detekci difraktovaného záření se používá fotografický film nebo polovodičový detektor. Míra zčernání filmu je úměrná intenzitě dopadajícího RTG záření, a měří se mikrofotometrováním. Detektor se během analýzy pohybuje po půlkruhové dráze a zaznamenává difraktované záření při různých úhlech. Studium vzniklého obrazce, tzv. difraktogramu pak můžeme zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. Ukázka difraktogramu je znázorněn na **Obr 6**.



Obr 6. Schéma XRD analýzy[23]

Poloha difrakcí (poloha špiček na ose x) nám určuje velikost, tvar a prostorové uspořádání základní buňky. Intenzita difrakce (velikost špičky) závisí na interakci fotonů s elektronovou konfigurací základní buňky. Tvar špičky je dán fyzikálními vlastnostmi materiálu. Nejideálnější je co nejužší špička.

Cílem analýzy je určení fázového složení zkoumaného vzorku. Z praxe je známo, že neexistují dvě různé látky se stejným difrakčním záznamem. Z polohy jednotlivých linií se dá zjistit velikost zastoupené chemické látky. [20,21,22]



Obr 7. Schéma XRD analýzy [21]

Mezi velké výhody této metody můžeme zařadit její jednoduchost při experimentech a poskytování značné míry informací z velkého objemu zkoumaného materiálu. Hodí se více ke kvantitativním charakteristikám. Příprava vzorku pro analýzu je poměrně jednoduchá a navíc nezanáší do vzorku mikrostrukturní změny.

4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Kulový vibrační mlýnek PULVERISETTE 0

Jedná se o nejefektivnější laboratorní mlýnek pro rychlé mletí středně tvrdých až tvrdých materiálů na velmi jemnou výslednou velikost částic. Mletí může být prováděno za sucha i za mokra. K tomu slouží široká nabídka mlecích prvků z různých materiálů. Mlýnky jsou spolehlivými pomocníky také pro míchání a homogenizaci. U mlýnku Pulverisette 0 se jedná o uspořádání s jednou mlecí koulí vhodného pro jemné mletí suchých laboratorních vzorků nebo pevných látek v

suspenzi, pro homogenizaci emulzí nebo past. Princip mletí spočívá v drcení vzorku rázem a účinkem tření. Nádoba přechází do elektromagnetického kmitání a vzorek přenáší kmitání na kouli. Na začátku mletí dochází k drcení hrubých částí úderem, rázem koulí, jemné částice budou následně díky kymácivému pohybu koule mlety třením. Přitom je energie kuličky volně nastavitelná a dá se vždy sladit s mlecím vzorkem.[13]



Obr 8. Kulový vibrační mlýn

Válečkový mixér Stuart SRT9D

Digitální mixer s devíti válci, určený pro velmi jemné, ale velice účinné míchání vzorků. Vzorky ve zkumavkách jsou umístěny v horizontální poloze mezi pomalu rotujícími válci. Odebíráním nebo přidáváním válců lze upravovat rozstup mezi válci pro nádoby různých průměrů. Doporučuje se pro míchání vzorků krve, viskózních roztoků a suspenzí pevných látek v roztoku, kde je vyžadováno minimální větrání. Stuart SRT9D může být použit v inkubátorech až do teploty 60 °C a vlhkosti do 80%, nebo v chladné místnosti až do teploty 4 °C.



Obr 9. Válečkový mixér Stuart SRT9D

Suchý box MBRAUN LabMaster SP

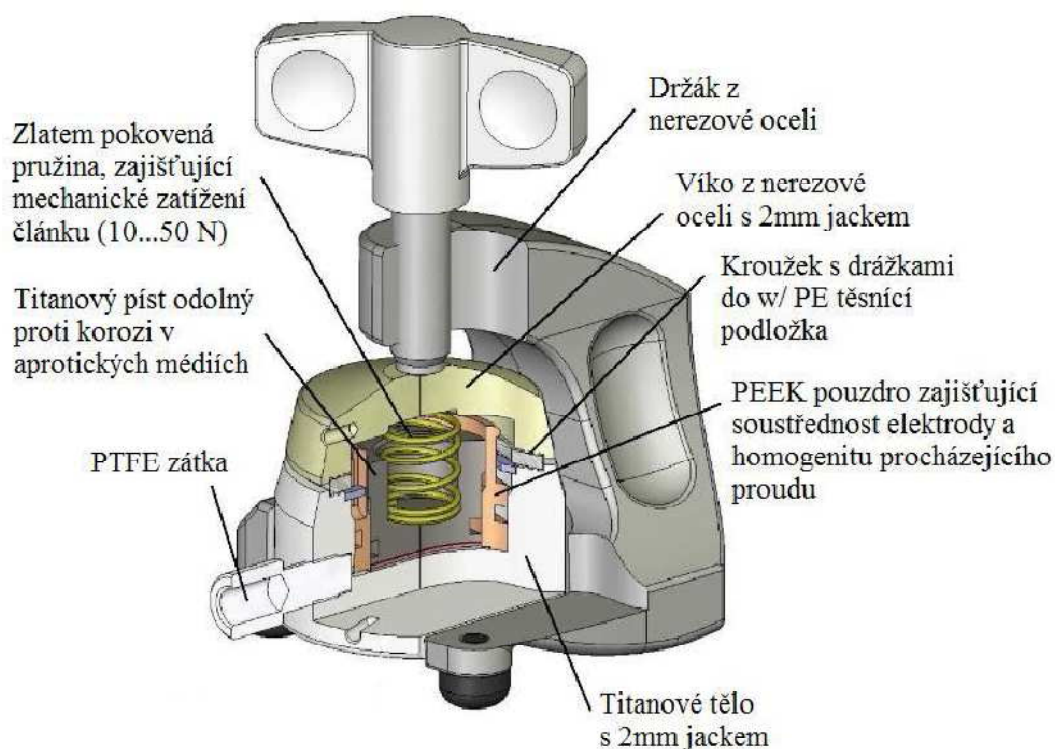
Vzduchotěsný box určený k udržování inertní atmosféry. Jako inertní plyn se používá argon. Dokáže udržet prostředí s obsahem vody a kyslíku pod 1 ppm. Přístroj je standardně vybaven dvěma pryžovými rukavicemi určenými pro snadnou a bezpečnou práci uvnitř boxu. Aby nebyla příliš narušena atmosféra během vkládání přípravků a nástrojů, obsahuje box přetlakovou komoru s přepravní vaničkou.



Obr 10. Drybox Labmaster Sp

Měřící cela ECC-Std

Jedná se o standardní elektrochemickou měřící celu určenou k měření článků reaktivních na vodík a kondenzátorových systémů v provedení se dvěma elektrodami. Nejčastěji se používá pro měření elektrod (anod i katod) Li-ion baterií proti kovové elektrodě zhotovené z lithia. Mobilní části, které přicházejí do styku s elektrolytem, jsou vyrobeny z nerezové oceli PEEK. Sběrače proudu mohou být vyrobeny z jiných kovů, jako je 316L (1.4404), zlato a tantal. Je vhodná pro měření cyklické voltampermetrie a impedanční spektroskopie, jakož i pro testování životnosti zkoumaného materiálu.[12]



Obr 11. Řez měřící celou ECC-Std

Potenciostatická stanice VMP3

Jedná se o kvalitní vícekanálový potenciostat firmy BioLogic, určený k měřením obecné elektrochemie, korozi, baterií nebo senzorů. Díky své modulární konstrukci můžeme připojit až 16 nezávislých kanálů. VMP3 může být vybaven dalšími moduly určených k měření nízkého proudu, impedance a vysokého proudu. VMP3 se řídí přes počítač, pomocí kabelu USB nebo připojení Ethernet. Pomocí ethernetového připojení, může být instalována místní síť, která umožňuje přístup více uživatelům k přístroji. Každý kanál má dva analogové vstupy a analogový výstup pro správu externích nástrojů, jako jsou například rotující elektroda, nebo křemenné mikrováhy a zaznamenávat generovaná data. Tento přístroj se dodává se softwaru ES-Laba ES-Lab Express.

4.3 PŘÍPRAVA ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ

4.3.1 Příprava čisté aktivní hmoty LiCoO₂

Pro přípravu množství 0,02M aktivní hmoty LiCoO₂ je nejprve nutné namíchat správné množství jednotlivých látek. Budeme používat uhličitan lithný

(Li₂CO₃) a uhličitan draselný (CoCO₃). Pro vypočítání správného množství použijeme vzorec:

$$m = M_r \cdot n \cdot x \quad (1)$$

Kde m hmotnost [g]

M_r molární hmotnost [g/mol]

n koncentrace [mol/l]

x procentuální zastoupení materiálu v aktivní hmotě

Molární hmotnosti jednotlivých prvků a použitých uhličitánů jsou uvedeny v tabulce

Tab4:

Tab 4. Tabulka molárních hmotností prvků a použitých uhličitánů pro LiCoO₂

Prvek		Li	Co	C	Co ₃	Li ₂ CO ₃	CoCO ₃
Molární hmotnost	g/mol	6,941	58,933	12,011	60,009	73,891	118,942

Molární hmotnosti používaných uhličitánů jsou vypočítány podle následujících vzorců:

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 \Rightarrow M_r = 2 \cdot (6,941) + 60,009 = 73,891 \text{ g/mol} \quad (2)$$

$$\text{CoCO}_3 \Rightarrow M_r = 58,933 + 60,009 = 118,942 \text{ g/mol} \quad (3)$$

Nyní už máme potřebné hodnoty k výpočtu hmotnosti používaných sloučenin. Uhličitanu lithného by se mělo dávat vždy o 10% více než je vypočítaná hodnota:

$$m_{\text{Li}} = M_r \cdot n \cdot x = 73,891 \cdot 0,02 \cdot 0,5 \cdot 1,1 = 0,8120 \text{ g} \quad (4)$$

$$m_{\text{Co}} = M_r \cdot n \cdot x = 118,942 \cdot 0,02 \cdot 1 = 2,3788 \text{ g} \quad (5)$$

Ve vzorci (4) je navíc počítáno s hodnotou 0,5. Tato hodnota vyjadřuje fakt, že v uhličitanu lithnatém se lithium vyskytuje jako dvou molové.

Přesně navážené a smíchané materiály se rozmíchají a rozpustí v roztoku vody s etylem. Poměr vody a etylu by měl být následující: voda 2/3, etyl 1/3. V našem případě se používal 9ml roztoku. Tedy 6ml vody a 3ml etylu. Po důkladném rozmíchání se směs umístí do sušící pece, kde se suší 12hodin při teplotě 90°C. Po vysušení vložíme sušinu do kulového vibračního mlýnku a necháme drtit minimálně 1hodinu. Výslednou směs vložíme do vakuové elevátorové pece a za

přístupu vzduchu žíháme 30hodin při teplotě 400°C. Nárůst teploty by měl být 3°C za minutu. Vyžíhanou směs vložíme opět do kulového mlýnku a necháme asi hodinu drtit. Poté ze vzorku vytvoříme tablety paletováním. Tato operace se provádí v hydraulickém lisu tlakem 2tun po dobu cca 15minut. Zhotovené tablety žíháme v peci po dobu 8 hodin při teplotě 650°C. Nárůst teploty je opět 3°C za minutu. Vyžíhanou s tabletu opět meleme v kulovém mlýnu a lisujeme v hydraulickém lisu za tlaku 2t po dobu 15minut. Výsledné tablety opět vložíme do pece a žíháme 8 hodin při teplotě 950°C. Vytvořené tablety jsou rozdraceny v kulovém mlýnu. Rozdracenou směs vyjmeme z mlýnku a vložíme správné množství NMP (Methylpyrrolidone), PVDF (Polyvinyliden difluorid) a 20 minut meleme. Později se přidává SUPER P (uhlík) a opět se mele po dobu 20minut. Nakonec se přidává rozdracená aktivní elektronová hmota a meleme v kulovém mlýnu po dobu 40 minut. Jak již bylo řečeno, jednotlivé složky musí být přidány ve správném poměru. V našem případě by měla mít výsledná hmota hmotnost 0,40g a měla by obsahovat 80% aktivní hmoty. Jednotlivé složky pak budou mít hmotnost:

$$NMP = 1455\mu l$$

$$PVDF(10\%) = 0,040g$$

$$SUPER P (10\%) = 0,040g$$

$$aktivní hmota (80\%) = 0,32g$$

Výslednou tekutou směs nanese na hliníkovou folii a necháme vysušit

4.3.2 Příprava dopované aktivní hmoty $LiXCoO_2$ (X=Na nebo K)

Pro přípravu množství 0,02M aktivní hmoty $LiXCoO_2$ je stejně jako u přípravy čisté aktivní hmoty nutné namíchat správné množství jednotlivých látek. Budeme používat uhličitan lithný (Li_2CO_3), uhličitan kobaltnatý ($CoCO_3$) a uhličitan sodný (Na_2CO_3) respektive uhličitan draselný (K_2CO_3). Pro vypočítání správného množství použijeme vzorec:

$$m = M_r \cdot n \cdot x \quad (1)$$

Kde m hmotnost [g]

M_r molární hmotnost [g/mol]

n koncentrace [mol/l]

x procentuální zastoupení materiálu v aktivní hmotě

Molární hmotnosti jednotlivých prvků a použitých uhličitánů jsou uvedeny v **Tab5**:

Tab 5. Tabulka molárních hmotností prvků a použitých uhličitánů pro $LiXCoO_2$

Prvek		Li	Co	K	Na	Co ₃	Li ₂ CO ₃	CoCO ₃	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃
Molární hmotnost	g/mol	6,941	58,933	39,100	23,000	60,009	73,891	118,942	138,209	106,090

Molární hmotnosti používaných uhličitánů jsou vypočítány podle následujících vzorců:

$$Li_2CO_3 \Rightarrow M_r = 2 \cdot (6,941) + 60,009 = 73,891 \text{ g/mol} \quad (2)$$

$$CoCO_3 \Rightarrow M_r = 58,933 + 60,009 = 118,942 \text{ g/mol} \quad (3)$$

$$Na_2CO_3 \Rightarrow M_r = 2 \cdot (23,000) + 60,009 = 106,090 \text{ g/mol} \quad (6)$$

$$K_2CO_3 \Rightarrow M_r = 2 \cdot (39,100) + 60,009 = 138,209 \text{ g/mol} \quad (7)$$

Ve vzorcích vz.2,3,6 a 7 jsou hodnoty důležité pro výpočet hmotností jednotlivých sloučenin. Uhličitano lithného by se mělo dávat vždy o 10% více než je vypočítaná hodnota. Přehled hmotností sloučenin pro jednotlivé materiály s náhradou Li za Na nebo K jsou znázorněny v **Tab 6**.

Tab6. Tabulka hmotností uhličitánů pro materiál $LiXCoO_2$, kde $X=Na$ nebo K

Látka	$Li_{1-x}Na_xCoO_2$			$Li_{1-x}K_xCoO_2$		
	Li ₂ CO ₃	CoCO ₃	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	CoCO ₃	K ₂ CO ₃
	m [g]	m [g]	m [g]	m [g]	m [g]	m [g]
x=1%	0,8054	2,3788	0,0106	0,8054	2,3788	0,0138
x=2,5%	0,7943	2,3788	0,0265	0,7943	2,3788	0,0346
x=5%	0,7759	2,3788	0,0530	0,7759	2,3788	0,0691
x=10%	0,7389	2,3788	0,1061	0,7389	2,3788	0,1382

Příklad výpočtu gramáže použitých uhličitánů pro 5% náhradu Na za Li v materiálu $LiNaCoO_2$

$$m_{Li} = M_r \cdot n \cdot x = 73,891 \cdot 0,02 \cdot 0,5 \cdot 1,05 = 0,7759g \quad (8)$$

$$m_{Co} = M_r \cdot n \cdot x = 118,942 \cdot 0,02 \cdot 1 = 2,3788g \quad (5)$$

$$m_{Na} = M_r \cdot n \cdot x = 106,090 \cdot 0,02 \cdot 0,5 \cdot 0,05 = 0,0530g \quad (9)$$

Ve vzorcích (8) a (9) je navíc počítáno s hodnotou 0,5. Tato hodnota vyjadřuje fakt, že v uhličitanu lithnatém a uhličitanu sodném se lithium/sodík vyskytují jako dvou molové.

Následná úprava aktivních hmot je téměř totožná s přípravou aktivní hmoty LiCoO_2 . Jediným rozdílem je prvotní míchání navážených surovin. Zatím co u přípravy čisté aktivní hmoty se sloučeniny míchaly v roztoku vody s etylem, u přípravy dopovaných aktivních hmot se míchají uhličitany nasucho ve válečkovém mixéru. Důvodem této operace je snadná rozpustnost sodíku i draslíku ve vodných roztocích.

4.4 SESTAVENÍ CELY A MĚŘENÍ KAPACITY ELEKTRODY

Jelikož lithium silně reaguje na vzduchu, musí se sestavování cely provádět v inertní atmosféře. To nám zaručí drybox firmy MBraun LabMaster Sp. Vysušená cela ECC-Std se vloží spolu s vyseknutým terčíkem vysušené aktivní hmoty nanesené na hliníkové folii do boxu. Z plátku čistého lithia vysekneme výsečníkem (průměr 18mm) terčík, oškrábeme zoxidovanou vrstvu a vložíme jej do držáku z nerezové oceli. Na něj položíme separátor a zalijeme 90 μl elektrolytu LiPF_6 . Následně do držáku vložíme terčík a elektrodovým materiálem a celu zkompletujeme.

Takto sestavenou celou vyndáme z boxu a připojíme k potenciostatu. Nastavíme nabíjecí proud, vybíjecí proud, hmotnost aktivní hmoty, počet opakování a provedeme měření.

4.5 MĚŘENÍ KAPACIT AKTIVNÍCH HMOT

Při měření kapacity aktivní hmoty bylo použito galvanostatické cyklování. Potenciálové okno jsme nastavili 2,5 - 4V proti lithiu. To znamená, že se vzorek nabije na hodnotu 4,2V a následně je vybíjen až na hodnotu 2,5V. Zaznamenává se průběh vybíjení. Pokud hodnota vybíjecího napětí klesne na hodnotu 2,5V, začne se měřený vzorek opět nabíjet. Po nabití se opakuje vybíjecí proces. Nabíjecí i vybíjecí

proud stanoven na 0,5C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120mAh/g se spočítá ze vzorce (10).

$$I_{NAB/VYB} = 0,5C = \frac{C_{MAT} \cdot 0,8 \cdot (m_{celk} - m_{disk})}{2} \left[\frac{Ah}{g} \right] \quad (10)$$

Kde je:

C_{MAT} předpokládaná kapacita materiálu (stanoven na 120mAh/g)

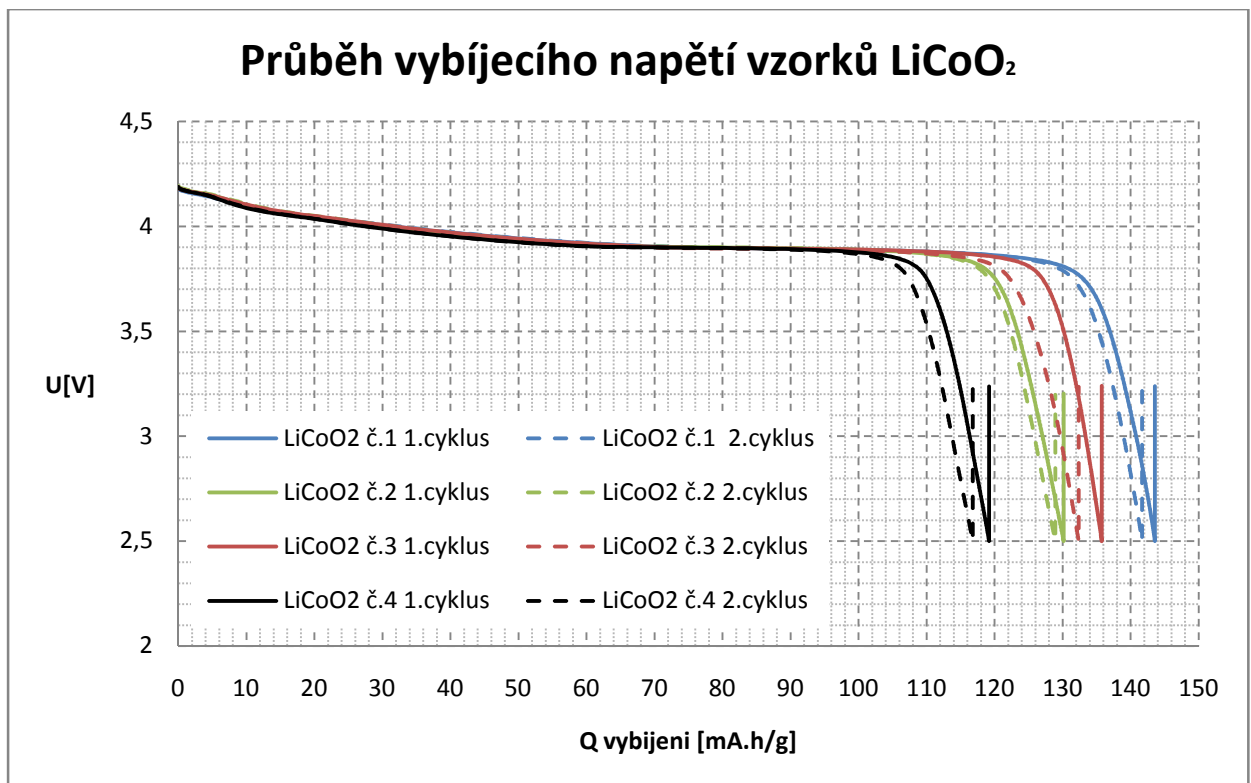
m_{celk} hmotnost Al disku s nanesenou aktivní hmotou [g]

m_{disk} hmotnost čistého Al disku (v našem případě vždy 0,0138g)

Například výpočet velikosti nabíjecího a vybíjecího proudu pro vzorek s 2,5% náhradou lithia sodíkem $Li_{0,975}Na_{0,025}CoO_2$ a hmotnosti měřeného disku $m_{celk}=0,0287g$ bude vypadat:

$$I_{NAB/VYB} = 0,5C = \frac{120 \cdot 0,8 \cdot (0,0287 - 0,0138)}{2} = 0,7152 \text{ mAh/g}$$

Pro určení kapacity čisté katodové aktivní hmoty $LiCoO_2$ byly připraveny 4 vzorky o stejné koncentraci jednotlivých složek, vypočítaných v kapitole 3.3.1.



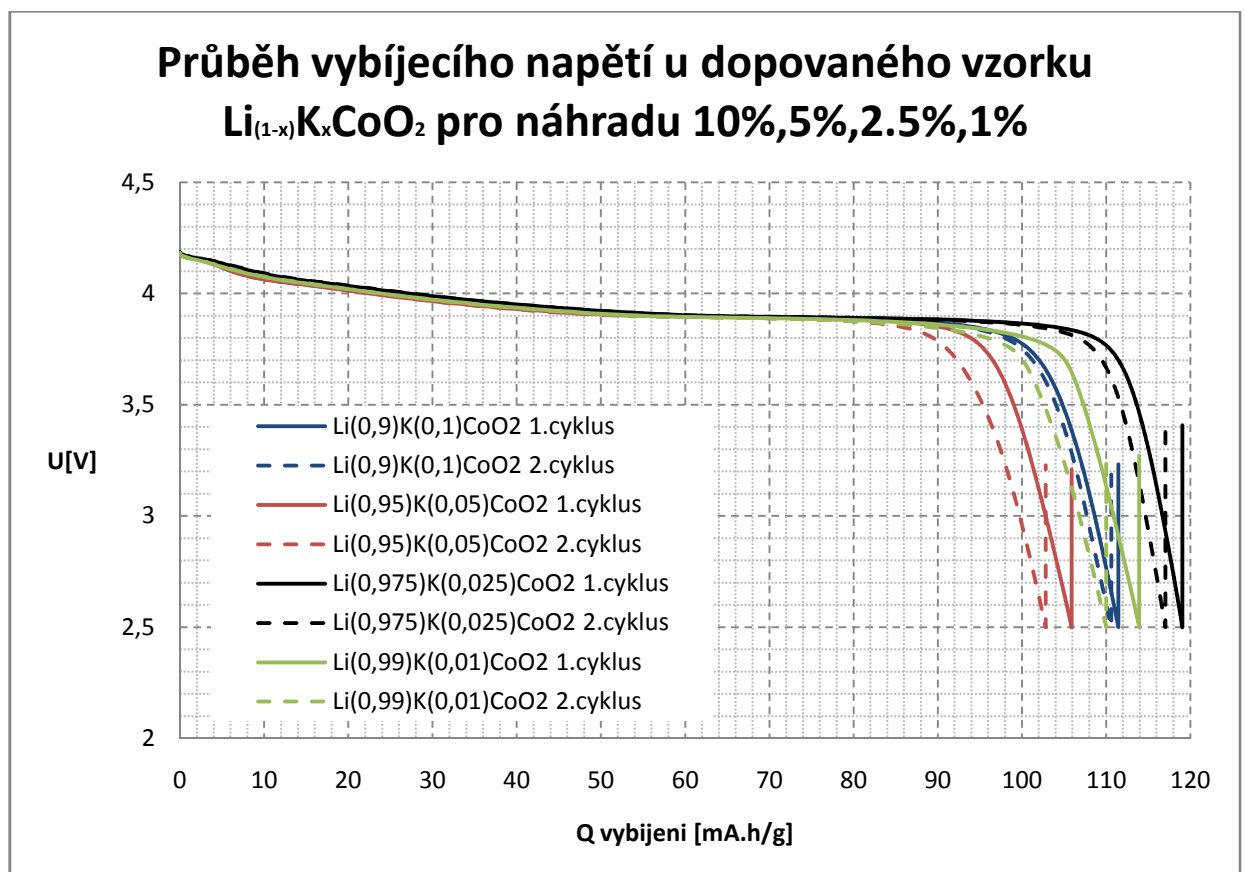
Obr 12. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit $LiCoO_2$

Tab 7. Tabulka naměřený kapacit vzorků LiCoO_2

	Q vybíjecí [mA.h/g]	
	1. cyklus	2. cyklus
LiCoO_2 č.1	143,552	141,656
LiCoO_2 č.2	130,129	128,931
LiCoO_2 č.3	135,739	132,378
LiCoO_2 č.4	119,204	116,785

Jak je vidět na Obr 12. a Tab 7. největší kapacity bylo dosaženo u vzorku č.1. V prvním cyklu vykazoval vzorek kapacitu 143,552 mAh/g aktivní hmoty. V druhém cyklu již tato kapacita klesla na 141,656 mAh/g aktivní hmoty.

U vzorků, kde lithium nahrazuje draslík, budou vyrobeny 4+2 vzorky. U čtyř vzorků je v aktivní hmotě $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$ lithium nahrazeno draslíkem v procentuálním zastoupení 1%, 2,5%, 5% a 10%. Ve zbývajících dvou vzorcích bude lithium nahrazeno dopovacím prvkem v procentuálním zastoupení okolo procenta s největší kapacitou z původní série vzorků.



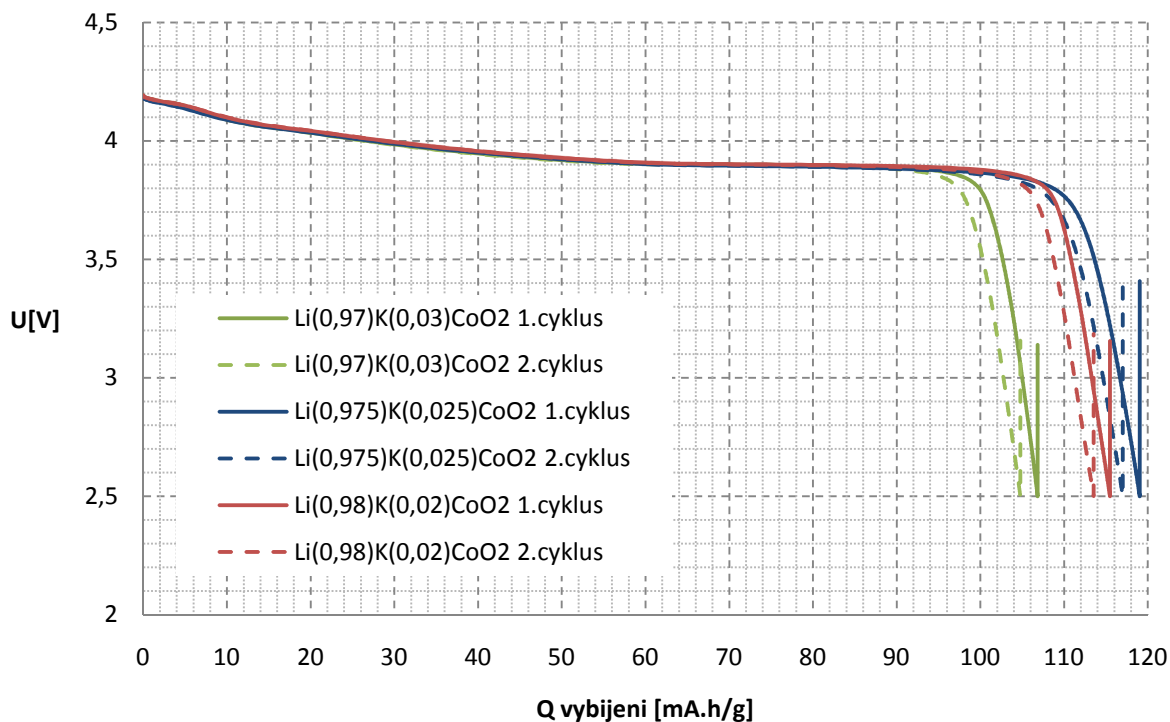
Obr 13. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit $Li_{1-x}K_xCoO_2$

Tab 8. Tabulka naměřených kapacit vzorků $Li_{1-x}K_xCoO_2$

	Q vybíjecí [mA.h/g]	
	1. cyklus	2. cyklus
$Li_{0,9}K_{0,1}CoO_2$	111,450	110,607
$Li_{0,95}K_{0,05}CoO_2$	105,896	102,819
$Li_{0,975}K_{0,025}CoO_2$	119,040	117,032
$Li_{0,99}K_{0,01}CoO_2$	113,933	110,015

Z **Obr 13.** a **Tab 8.** je vidět, že nejlepší kapacitu vykazuje vzorek s procentuálním zastoupením draslíku 2,5%. A to v prvním cyklu 119,040 mAh/g a v druhém cyklu 117,032 mAh/g aktivní hmoty. Následující dva vzorky budou vyrobeny s procentuálním zastoupením draslíku 2% a 3%.

Průběh vybíjecího napětí u dopovaného vzorku $Li_{(1-x)}K_xCoO_2$ pro náhradu 3%, 2,5% , 2%

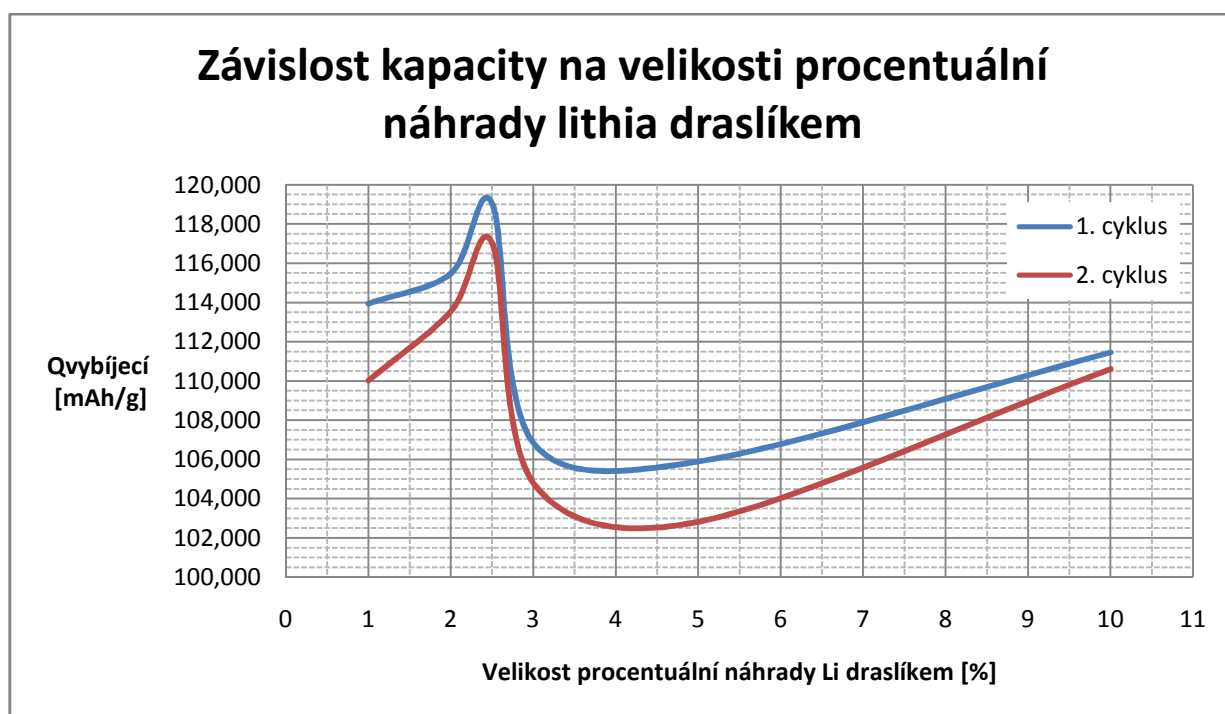


Obr 14. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit $Li_{1-x}K_xCoO_2$ pro náhradu 3%, 2,5% a 2%

Tab 9. Tabulka naměřených kapacit vzorků $Li_{1-x}K_xCoO_2$ pro náhradu 3%, 2,5% a 2%

	Q vybíjecí [mA.h/g]	
	1. cyklus	2. cyklus
$Li_{0,98}K_{0,02}CoO_2$	115,471	113,541
$Li_{0,975}K_{0,025}CoO_2$	119,040	117,032
$Li_{0,97}K_{0,03}CoO_2$	106,840	104,794

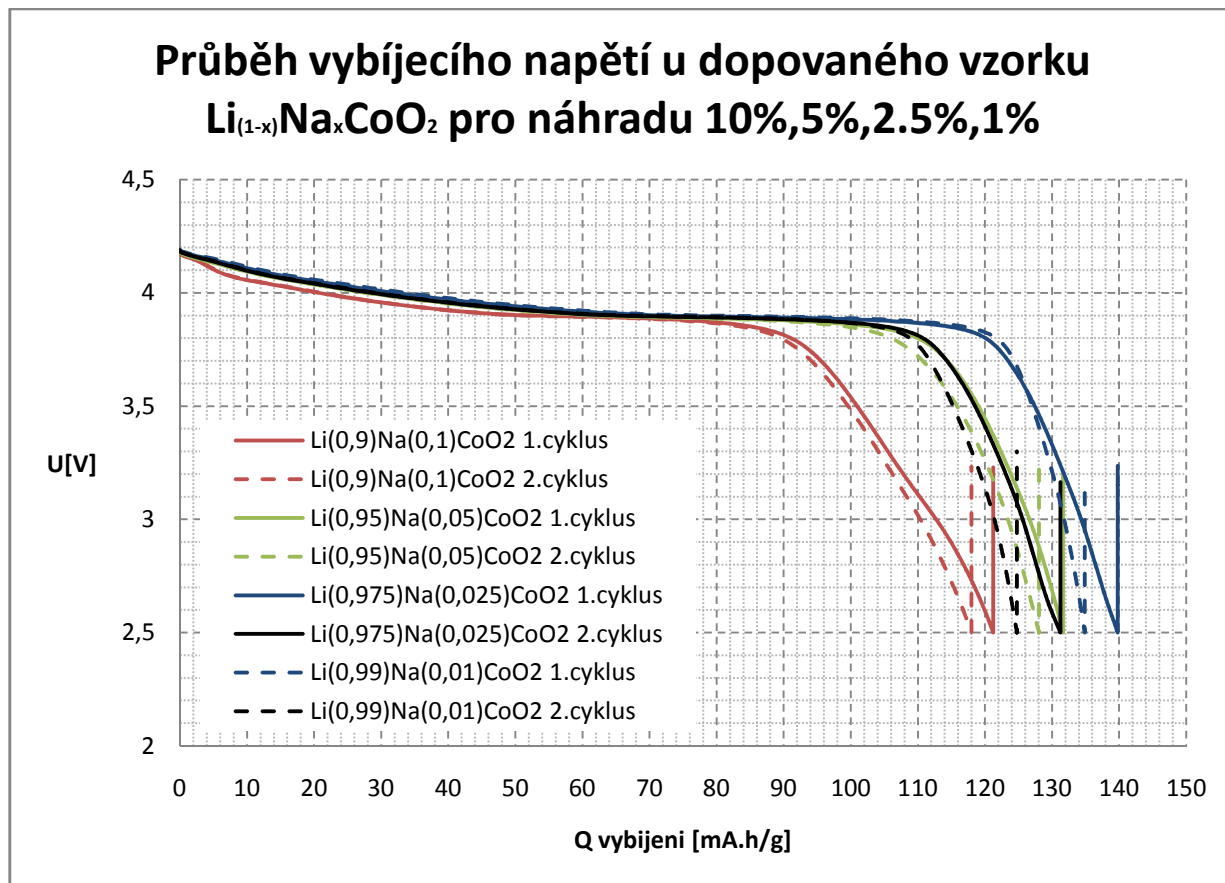
Z Obr 13. a Obr 14. je jasně patrné, že největší kapacitu má vzorek s 25% náhradou lithia draslíkem $Li_{0,975}K_{0,025}CoO_2$ a to 119,040 mAh/g aktivní hmoty.



Obr 15. Závislost kapacity na velikosti procentuální náhrady lithia draslíkem

Podobných výsledků bychom měli dosahovat u vzorků, kde lithium nahrazuje sodík, budou vyrobeny opět 4+2 vzorky. U 4 vzorku bude v aktivní hmotě $Li_{1-x}Na_xCoO_2$ lithium nahrazeno sodíkem v procentuálním zastoupení 1%, 2,5%, 5% a 10%. Ve zbývajících dvou vzorcích bude lithium nahrazeno dopovacím prvkem

v procentuálním zastoupení okolo procenta s největší kapacitou z původní série vzorků.



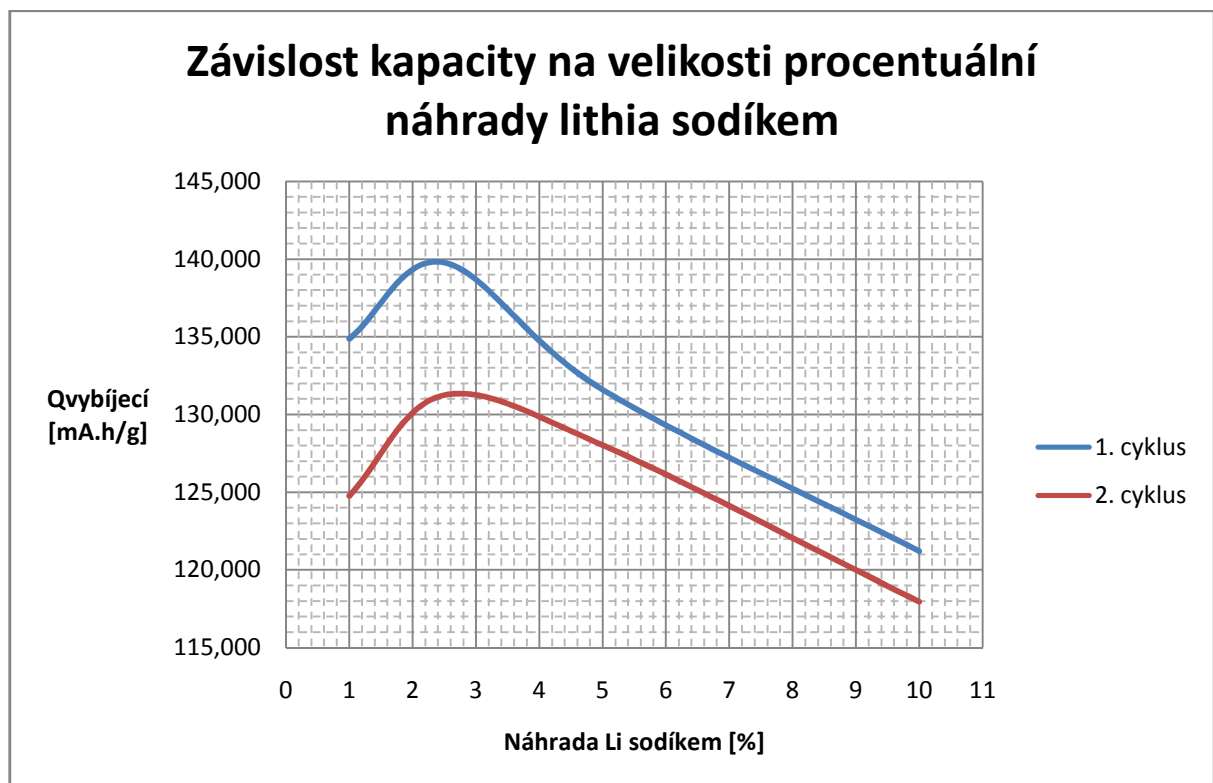
Obr 16. Průběh vybíjecího napětí při měření kapacit $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$

Tab 10. Tabulka naměřených kapacit vzorků $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$

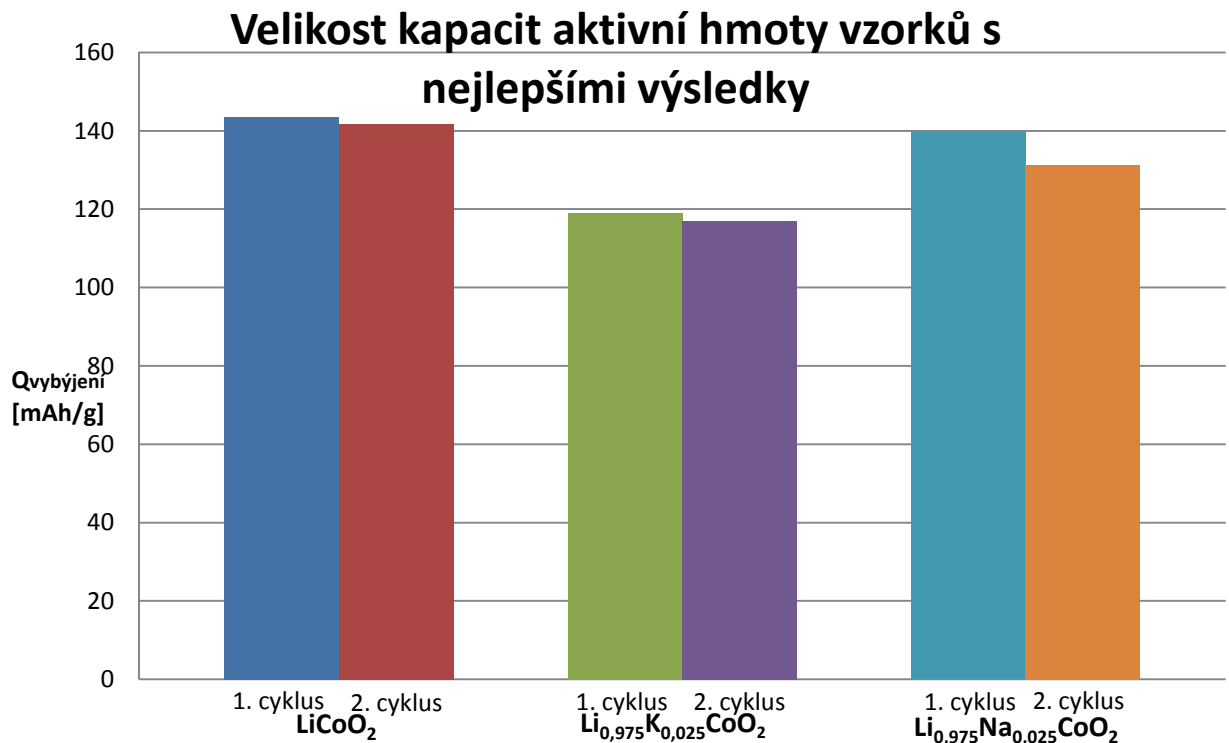
	Q vybíjecí [mA.h/g]	
	1. cyklus	2. cyklus
$\text{Li}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{CoO}_2$	121,211	117,956
$\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$	131,605	128,035
$\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$	139,782	131,246
$\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$	134,875	124,761

Z **Obr16.** a **Tab10.** je vidět, že nejlepší kapacitu vykazuje vzorek s procentuálním zastoupením sodíku 2,5%. A to v prvním cyklu 139,782 mAh/g a v druhém cyklu 131,246 mAh/g aktivní hmoty. Následující dva vzorky budou vyrobeny s procentuálním zastoupením draslíku 2% a 3%.

Výroba vzorků $\text{Li}_{0,980}\text{K}_{0,020}\text{CoO}_2$ a $\text{Li}_{0,970}\text{K}_{0,030}\text{CoO}_2$ se nezdařila. Během měření kapacity došlo ke zkratu. Ten mohla způsobit mikrotrhlina v aktivní hmotě. Tato trhlina mohla, vzniknou při nanášení aktivní hmoty a následném sušení nebo při finálním lisování. Lze však předpokládat z Obr 17., že největší kapacitu má vzorek s 2,5% náhradou lithia za sodík ($\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$) a to 139,782 mA.h/g aktivní hmoty.



Obr 17. Závislost kapacity na velikosti procentuální náhrady lithia sodíkem



Obr 18. Velikost kapacit aktivních hmot vzorků s nejlepšími výsledky

4.6 MĚŘENÍ ZÁVISLOSTI KAPACITY NA CYKLOVÁNÍ

Jak už bylo vidět v předchozím měření, bude kapacita aktivní hmoty s nárůstem počtů cyklu nabíjení/vybíjení klesat. Proto se u každého vzorku proměřuje právě závislost kapacity na cyklování. Měří se opět galvanostatickou metodou s nastavením potenciálového okna na 2,5 – 4V proti lithiu. Nabíjecí a vybíjecí proud se spočítá z modifikovaného vzorce (10). Rozdíl od prvního měření bude v tom, že u proměnné C_{Mat} se již nepočítá s předpokládanou kapacitou 120mAh/g, ale dosazujeme zde naměřenou kapacitu z předchozího měření.

$$I_{NAB/VYB} = 0,5C = \frac{C_{Mat} \cdot 0,8 \cdot (m_{celk} - m_{disk})}{2} \left[\frac{Ah}{g} \right] \quad (11)$$

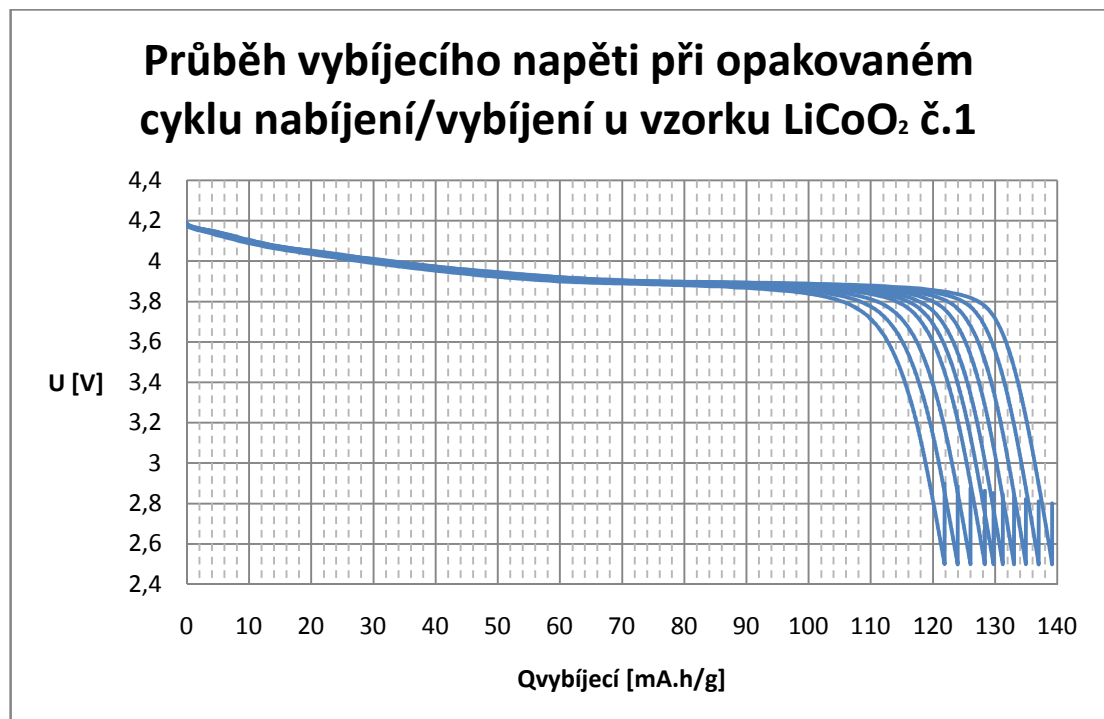
Kde je:

- C_{MATI} kapacita materiálu změřena při měření kapacit [mAh/g]
- m_{celk} hmotnost Al disku s nanesenou aktivní hmotou [g]
- m_{disk} hmotnost čistého Al disku (v našem případě vždy 0,0138g)

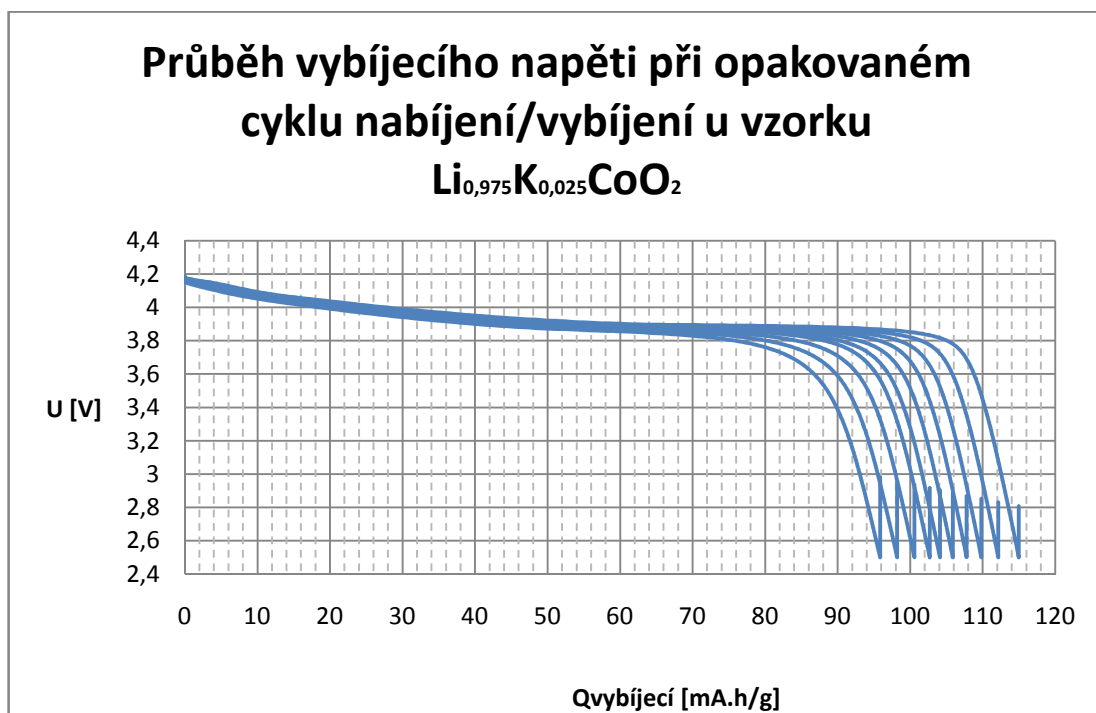
Nabíjecí a vybíjecí proud pro vzorek $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ o hmotnosti měřeného disku $m_{\text{celk}}=0,0287\text{g}$ a naměřené kapacity $C_{\text{Mat1}}=139,782\text{mAh/g}$ bude vypadat:

$$I_{\text{NAB/VYB}} = 0,5C = \frac{139,782 \cdot 0,8 \cdot (0,0287 - 0,0138)}{2} = 0,833 \text{ mAh/g}$$

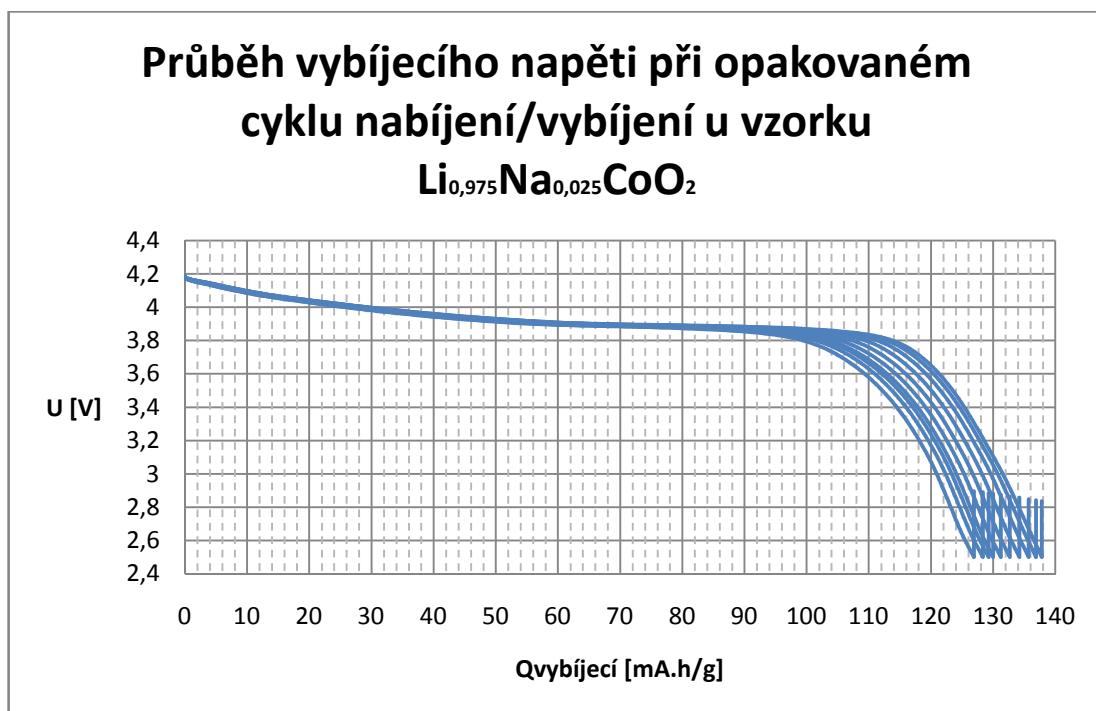
Z důvodu velikosti dat budou uvedeny pouze závislosti kapacit aktivních hmot na cyklování pouze u vzorku s nejlepšími výsledky z předchozího měření. Budou to vzorky LiCoO_2 č.1, $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$.



Obr 19. Průběh vybíjecího napětí při opakovaném cyklu nabíjení/vybíjení u vzorku LiCoO_2 č.1



*Obr 20. Průběh vybíjecího napětí při opakovaném cyklu nabíjení/vybíjení u vzorku
 $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$*



*Obr 21. Průběh vybíjecího napětí při opakovaném cyklu nabíjení/vybíjení u vzorku
 $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$*

Z **Obr 19-21.** vyplývá, že při cyklování, kapacita aktivní hmoty rapidně klesá. U vzorku z čistého LiCoO_2 je prvním cyklu velikost kapacity na hodnotě 139,133 mAh/g aktivní hmoty. Ta postupně klesá až na hodnotu 121,868 mAh/g aktivní hmoty. Snadným výpočtem zjistíme, že během 10 cyklů se kapacita sníží o 12,41 %.

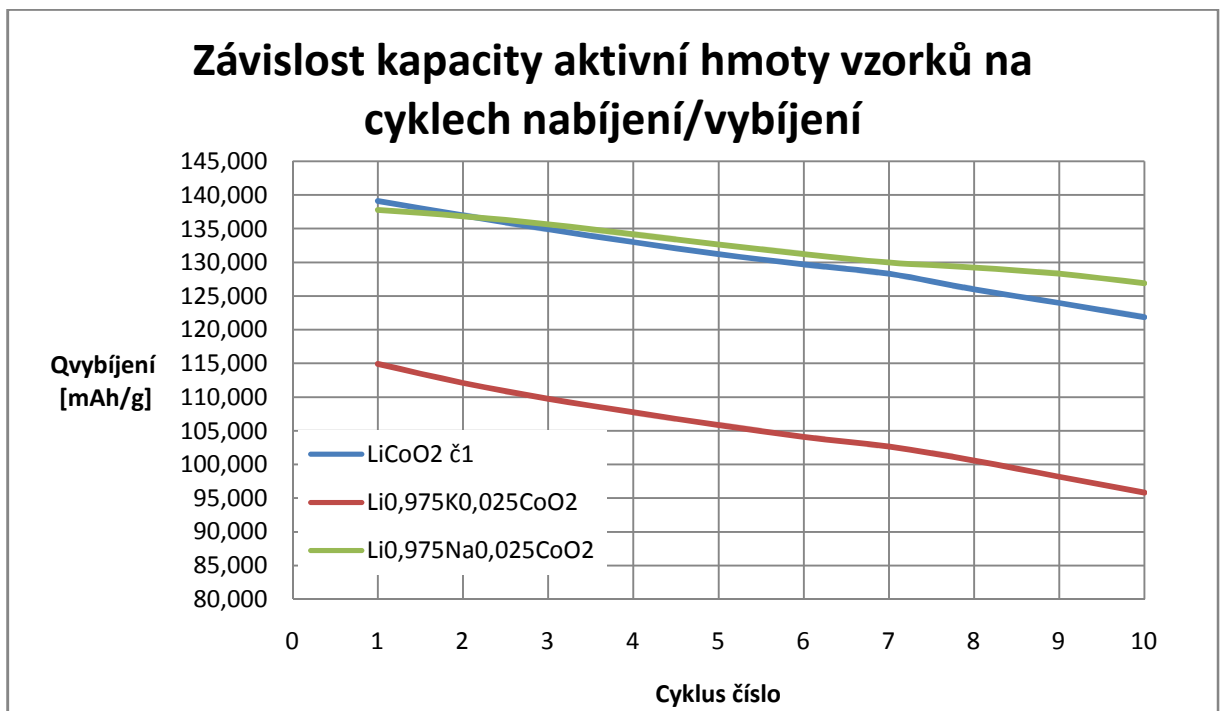
U vzorku, kdy je lithium nahrazeno 2,5% draslíku, klesne nejen kapacita vzorku, ale zvětší se i pokles kapacity během 10 cyklů nabíjení/vybíjení. V prvním cyklu je velikost kapacity 114,947 mAh/g aktivní hmoty. Ta postupně klesá až na hodnotu 95,824 mAh/g aktivní hmoty. Pokles kapacity je 16,64 %.

Jako nejlepší se jeví vzorek s náhradou 2,5 % sodíku $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$. Má o něco menší kapacitu než vzorek s čistou aktivní hmotou LiCoO_2 . V prvním cyklu byla dosažena kapacita 137,816 mAh/g. V desátém cyklu klesla na hodnotu 126,916 mAh/g. To znamená, že kapacita během deseti cyklů klesla o 7,91 %. Což je lepší než vzorek LiCoO_2 a výrazně lepší než vzorek dopovaný draslíkem.

Všechny tyto skutečnosti jsou znázorněny na **Obr. 22a** v **Tab. 11.** Je v celku jasné, že čím menší bude pokles při cyklování, tím menší bude degradace aktivní hmoty na katodě, a tím i větší bude životnost akumulátoru v běžném provozu. V tomto ohledu se nejvíce nadějně jeví vzorek, kdy je lithium nahrazováno sodíkem

Tab 11. Tabulka maxim kapacit vzorků v jednotlivých cyklech nabíjení/vybíjení

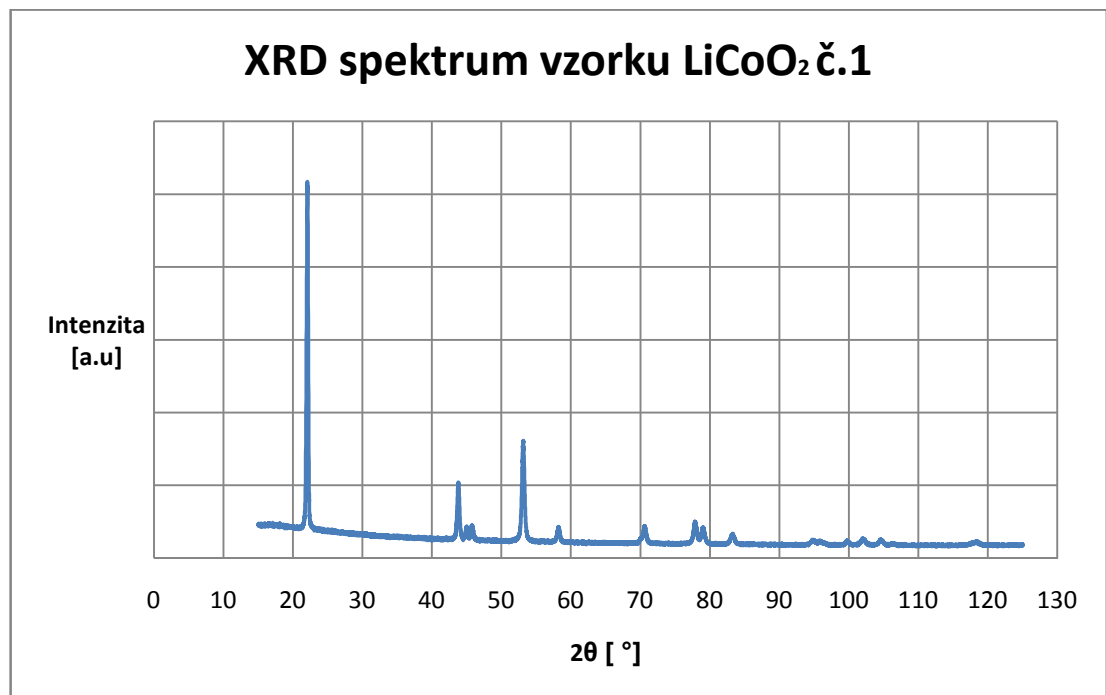
Cyklus	LiCoO_2 č1	$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$
	$Q_{\text{vybíjení}}$	$Q_{\text{vybíjení}}$	$Q_{\text{vybíjení}}$
	mA.h/g	mA.h/g	mA.h/g
1	139,133	114,947	137,816
2	136,991	112,119	136,881
3	134,924	109,775	135,694
4	133,023	107,761	134,198
5	131,233	105,858	132,673
6	129,720	104,107	131,247
7	128,320	102,661	130,000
8	126,009	100,582	129,270
9	123,981	98,186	128,326
10	121,868	95,824	126,916
Pokles v %	12,41	16,64	7,91



Obr 22. Závislost kapacity aktivní hmoty vzorků na cyklech nabíjení/vybíjení

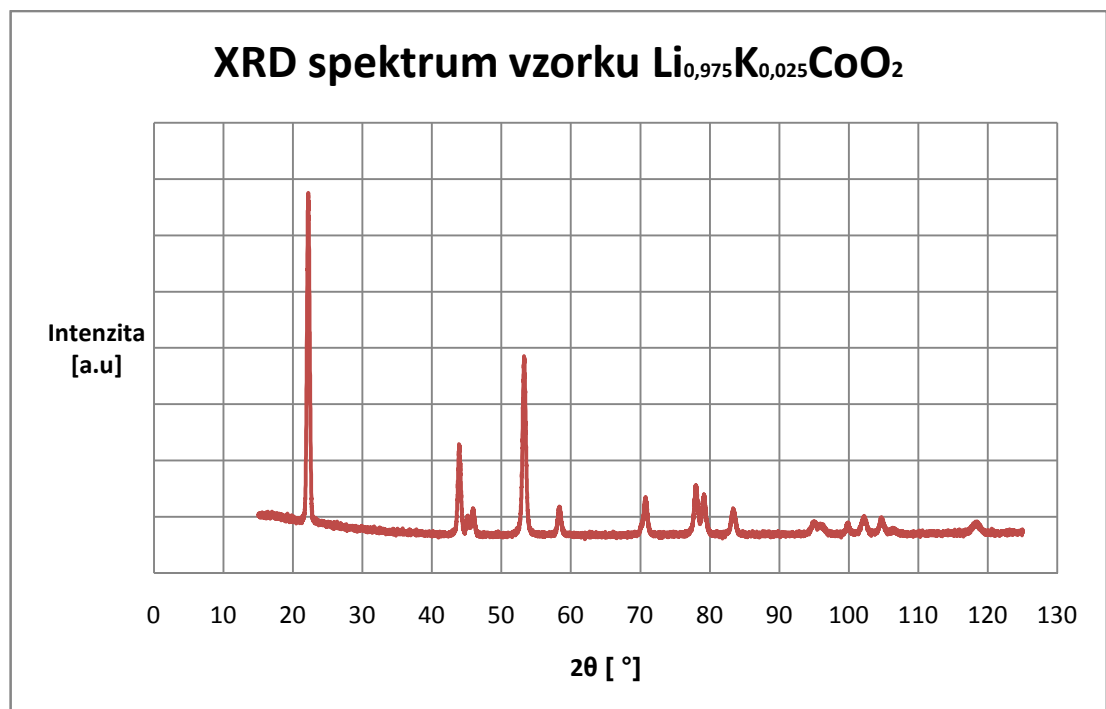
4.7 MĚŘENÍ POMOCÍ RENTGENOVÉ DIFRAKČNÍ ANALÝZY XRD

Abychom zjistili, jak moc ovlivňují dopující alkalické kovy aktivní hmotu LiCoO₂ podrobili jsme vzorky s nejlepšími výsledky XRD analýze. Těmito vzorky jsou LiCoO₂č. 1, Li_{0,975}K_{0,025}CoO₂a Li_{0,975}Na_{0,025}CoO₂.

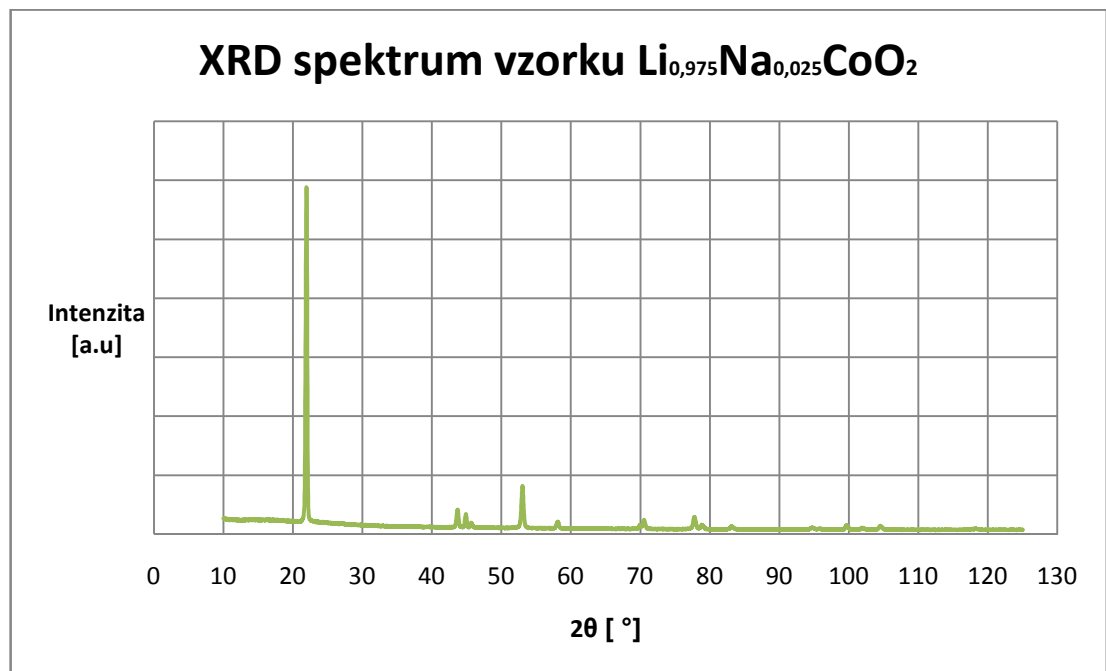


Obr 23. Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vzorek LiCoO_2 č.1

Z XRD spektra je vidět, že se jedná o čisté LiCoO_2 , což nám dokazuje správné promíchání a postup při výrobě tohoto typu aktivní katodové hmoty.

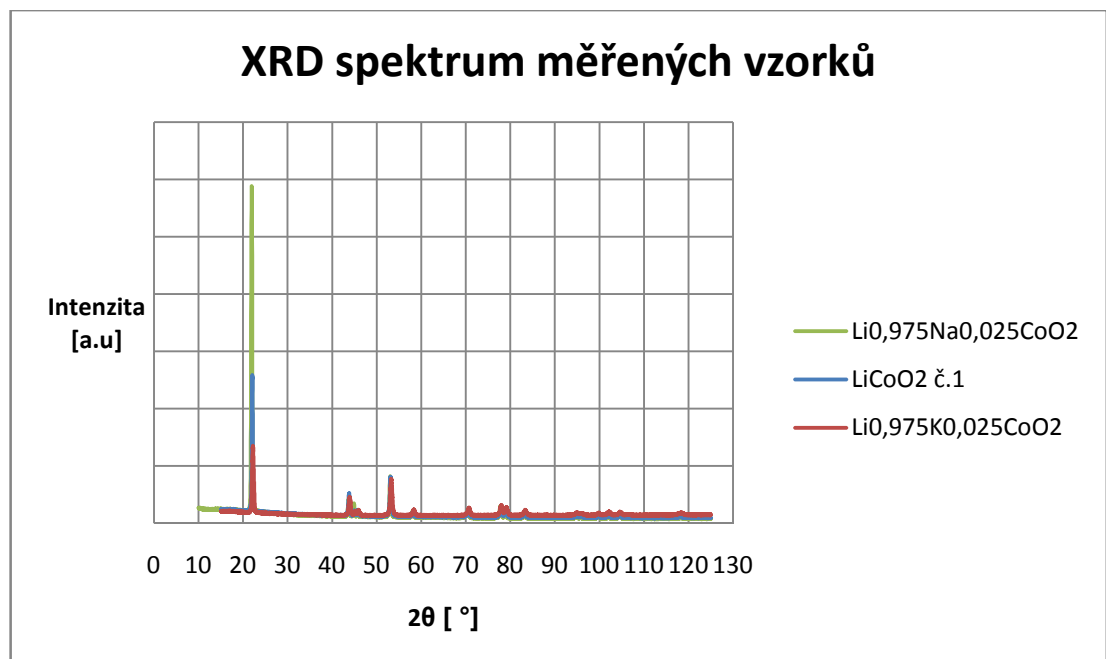


Obr 24. Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vzorek $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$



Obr 25. Spektrum rentgenové difrakční analýzy pro vzorek $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$

Pokud teď přeložíme spektra jednotlivých měřených vzorků přes sebe a při dotování alkalickými kovy draslíkem nebo sodíkem neměníme strukturu, měly by se špičky spektra objevovat při stejných úhlech.



Obr 26. XRD spektrum měřených vzorků

Obr 26. dokazuje předchozí úvahy a to, že dopující prvky nijak neovlivňují strukturu čistého LiCoO_2 .

5. ZÁVĚR

Baterie hrají významnou úlohu v naší každodenní činnosti. Bez nich bychom neviděli v noci na cestu, nejezdili auty ani nemohli pracovat mimo dosah elektrické sítě. Existuje mnoho druhů akumulátorů z různých sloučenin. Každá z těchto variací má svoje klady i zápory. Díky tomu nemůžeme například v mobilních telefonech nebo noteboocích používat olověné akumulátory, protože jsou příliš těžké.

Li-iontová technologie patří ke špičce ve světě elektrických akumulátorů. I když má jisté komplikace v procesu nabíjení a vybíjení, kdy musíme dodržovat přesná kritéria procesu, jsou velmi kvalitní a nutné díky svému poměru cena/výkon. V průmyslovém odvětví se již čistě lithiových baterií nevyužívá díky horší kapacitě a malé životnosti. Při výrobě katody jsou do aktivní hmoty přidávány jiné prvky mající především za úkol vyztužit krystalickou mříž, a tím i zvýšení životnosti článku. Běžně se můžeme setkat s katodovými hmotami, jako jsou $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiCoTi}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 a další. Jako anodové materiály se nejčastěji objevují různé druhy uhlíku (čistý uhlík, grafit) nebo sloučeniny jako například $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Do budoucna se při výrobě anod Li-ion baterií můžeme setkat se silikonem nebo nano-materiály.

Úkolem praktické části diplomové práce, je nastudovat problematiku výroby aktivní hmoty katody (LiCoO_2) a seznámit se s možnostmi dopování alkalickými kovy. Především se jedná o dopování sodíkem a draslíkem. Následovala samotná výroba čisté i dopované aktivní katodové hmoty a proměření kapacit a závislosti kapacit na cyklech nabíjení/vybíjení těchto hmot. Katodové hmoty LiCoO_2 byly vyrobeny čtyři vzorky. Tyto vzorky byly vyrobeny standardním způsobem, popsaném v kapitole 4.3.1. Dopované vzorky jsou vyrobeny podobným způsobem. Jediný rozdíl je v použitých sloučeninách a v tom, že první míchání se neprovádí v kapalině, nýbrž nasucho. Dopování se provádí metodou reakcí v pevné fázi. Jako nejlepší se u nedopovaných vzorků jevil vzorek číslo 1, u něhož byla naměřena maximální kapacita aktivní hmoty 143,552 mA.h/g při vybíjecím proudu 0,5C. Při cyklování velikost kapacity klesá. Po 10 cyklech byla u téhož vzorku naměřena kapacita 121,868 mA.h/g což znamená pokles o 12%. Rozdílné výsledky

jednotlivých vzorků mohou být způsobeny nestejným nanášením katodové hmoty na hliníkovou folii.

U dopovaných vzorků bylo v prvním kroku lithium nahrazeno 10%, 5%, 2,5% a 1% alkalického kovu. Největší kapacita byla naměřena při vybíjecím proudu 0,5C jak u draslíku, tak i u sodíku při 2,5% náhradě. V případě draslíku byla kapacita aktivní hmoty 119,040mA.h/g a u sodíku 139,782 mA.h/g. U cyklování kapacita opět klesá. Po 10 cyklech nabíjení/vybíjení nám kapacita klesla u draslíku na 95,824 mA.h/g což je pokles o 16%. U sodíku kapacita po 10 cyklech klesla na hodnotu 126,916mA.h/g což je od kapacity prvního cyklu pokles o 7,91%. V druhém kroku byly vytvořeny další dva vzorky s 3% a 2% náhradou lithia. Důvodem výroby těchto dvou vzorků je, abychom si ověřili, zda je 2,5% náhrada nejvhodnější variantou. Výroba aktivních hmot s 3% a 2% náhradou se zdařila pouze u náhrady draslíkem. U sodíkových náhrad došlo ke zkratu během měření kapacity. Tento zkrat mohl být způsoben mikrotrhlinou v aktivní hmotě. Tato trhlinka mohla vzniknout při nanášení aktivní hmoty na hliníkovou folii a následném sušení nebo při posledním lisování. U vzorků $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$ nám vyšlo najevo, že nejlepších výsledků lze dosáhnout 2,5% náhradou lithia. Z podobnosti křivek na Obr 15. A Obr 17. lze usoudit, že při dopování sodíkem bude nejlepších výsledků též dosaženo u vzorku $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$.

Pokud bychom srovnali vliv dopování na vlastnosti katodové hmoty LiCoO_2 , vyjde nám najevo, že dopování draslíkem nevyhovuje. Naopak u dopování sodíkem by bylo potřeba provést další zkoumání. Kapacita aktivní hmoty vychází téměř totožně jako u nedopovaného LiCoO_2 . Avšak pokles kapacity u dopovaného vzorku je po 10cyklech nabíjení vybíjení o 4,5% menší.

V poslední fázi měření byly vzorky s nejlepšími výsledky podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD), abychom zjistili, zda dopované alkalické kovy neovlivňují strukturu LiCoO_2 . Z Obr 26. je patrné, že difraktogramy všech měřených vzorků se shodují v polohách špiček. Můžeme tedy potvrdit fakt, že dopované prvky nijak neovlivnili strukturu původní katodového materiálu.

6. POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] SCHALKWIJK, W.A.- SCROSATI, B. – *Advances in Lithium-Ion batteries*, Kluwer Academic, New York, 2002
- [2] CENEK, M. – HODINÁŘ, V. – JINDRA, J. – *Akumulátory a baterie – STROM Spol. s.r.o.*, Praha, 1996
- [3] HEISE, G. W. -CAHOON, N.C.-*The primary battery – USA*, 1971
- [4] CENEK, M. – JINDRA, J. –KAZELLE– *Akumulátory od principu k praxi*, FCC PUBLIK, 2003
- [5] Wikipedie – akumulátor, poslední revize 2010, dostupný z www:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Akumulátor>
- [6] HOLMES, C.F. – LANGREBE, A.R.- *Batteries for portable applications and electric vehicles*, The electrochemical society Inc, New Jersey, 1997, dostupný z www: <http://www.electrochem.org/>
- [7] Cettra.cz – *Lithiové akumulátory*, poslední revize 2008, dostupný z www:
<http://www.cettra.cz/vysilacky-radiostanice/MOTOROLA/Baterie-NiCd,-NiMH-.../Co-s-Li-Ion-clanky/22>
- [8] Xellerion – oficiální stránky, poslední revize 2007, dostupný z www:
<http://www.xellerion.com/>
- [9] ŠIMÍČEK, P. – *Vývoj baterií přenosných počítačů*, dostupný z www:
<http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2005/xsimicek.htm>
- [10] LINDEN, D. - REDDY, T. B. - *Handbook Of Batteries*, New York, 2001
- [11] NAVRÁTIL, J. – *Interkalační sloučeniny*, dostupný z www:
<http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html>
- [12] El-cell – Oficiální stránky, poslední revize 2010, dostupný z www:
<http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-std>
- [13] LabSynergy – oficiální stránky, poslední revize 2008, dostupný z www:
<http://labsynergy.com/ball-mills-vibratory-micro-mill.htm>

- [14] WAKIHARA,M. – YAMAMOTO,O.- *Lithium Ion Batteries-
Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, 1998
- [15] FU,L.J.-LIU,H.-LI,C.-RAHM,E.-HOLZE,R.-WU,H.Q. – *Surface
modifications of electrode materials for lithium ion batteries*, Solid
State Sciences, 2006, str. 113-118,
- [16] PARK, S. H.-SHIN, S.S.-SUN, Y.K.-*The effects of Na doping on
performance of layered $Li_{1.1-x}Na_x[Na_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}]O_2$ materials for
lithium secondary batteries*, Materials Chemistry and Physics, 2006, 95,
str. 218-221
- [17] HAN,K.S.-SONG,S.W.-TSURIMOTO,S.-FUJITA,H.-SASAGAWA,I.-
CHOI,K.H.-KANG,H.K.-YOSHIMURA,M.-*Soft solution processing
for direkt fabrication of $LiMO_2$ ($M=Ni$ or Co) film*, Solid State Ionics,
2002, str. 11-18
- [18] ZHANG,S.S.-XU,K.-JOW,T.R.-*Study of the charging proces of
 $LiCoO_2$ – based Li-ion batery*, Journal of Power Sources, 2006,
str.1349-1354
- [19] <http://z-moravec.net/chemie/sol-gel-metody/>
- [20] ČAPKOVÁ,P.- *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*, 2011, dostupné
z www:[http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyuko
ve_texty_XRD.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf)
- [21] FILIP,J.: *Struktura nanomateriálů: rentgenová, elektronová a
neutronová difrakce*, Přírodovědecká fakulta UPOL, dostupný z:
[http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/zanan-
xrd.pdf](http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/zanan-xrd.pdf)
- [22] ANDERSSON,A.- *Surface Phenomena in Li-Ion Batteries*, ACTA
Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2001
- [23] GRYGAR,T. - BEZDIČKA,P. – HRADIL,D. – *Moderní
mikroanalytické metody identifikace pigmentu*, dostupné z www:
http://www.techartis.cz/TA_2006/5_Grygar/5_Grygar.htm

