

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ – KATEDRA ELEKTROENERGETIKY

Solid Electrolyte Interface vrstvy v primárních člancích

Solid Electrolyte Interface Layer in Primary Cells

Diplomová práce

Autor: Bc. Jakub Pelinka

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Reichl

Rok vytvoření práce: 2018

Studijní obor a program: Elektrotechnika, energetika a management – Elektroenergetika

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pelinka** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **382717**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektroenergetiky**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Studijní obor: **Elektroenergetika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Solid Electrolyte Interface vrstvy v primárních článcích

Název diplomové práce anglicky:

Solid Electrolyte Interface Layer in Primary Cells

Pokyny pro vypracování:

- Popsat příčiny vzniku SEI a chování vrstvy u primárních článků založených na technologii lithia
- Popsat základní postupy a metody diagnostiky pro měření SEI
- Navrhnout měřicí metodu pro určení parametrů SEI
- Změření předložených vzorků, určit parametry SEI
- Zjištěné výsledky porovnat a vyhodnotit vliv SEI na praktické využití článků

Seznam doporučené literatury:

- [1] REDDY, Thomas B. a David. LINDEN. Linden's handbook of batteries. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2011. ISBN 978-007-1624-213.
- [2] BARAK, M. Electrochemical power sources: primary and secondary batteries. Stevenage [Eng.]: P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, c1980. ISBN 09-060-4826-5.
- [3] Balbuena Perla B, Wang Yi Xuan. Lithium-ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase. World Scientific, c2004. ISBN 978-178-3260-966.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Tomáš Reichl, katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **14.02.2018** Termín odevzdání diplomové práce: **25.05.2018**
Platnost zadání diplomové práce: **30.09.2019**

Ing. Tomáš Reichl
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení o samostatnosti zpracování

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 25. 5. 2018

.....
Jakub Pelinka

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Tomáši Reichlovi a Ing. Pavlu Hrzinovi, PhD za cenné informace a připomínky, které mi byly pomoci při psaní této práce a dále za jejich ochotu a vstřícný přístup, při řešení problémů spojených s vypracováním této práce. Také bych chtěl poděkovat celé své rodině, za podporu během celého studia.

Anotace

V moderní době, kdy je svět poháněn elektronickými a elektrickými zařízeními jako jsou chytré telefony, počítače, elektromobily a mnoho dalších věcí, je nutné, abychom zajistili pro tyto stroje dostatek elektrické energie. S tím jde ruku v ruce vývoj úložných technologií právě pro elektrickou energii, která může být uložena jednorázově do primárního elektrochemického článku nebo opakovaně do článku sekundárního respektive akumulátoru. V této diplomové práci se podíváme na problémy spojených s moderními primárními články na bázi lithia. Bude zde konkrétně řešena SEI vrstva vznikající během provozu a skladování článků a její vlivy na stav a životnost článku. Ačkoliv se primární články možná nezdají tak efektivní jako akumulátory, své zastoupení v praxi mají tam, kam se nevyplatí investovat právě do akumulátorů. To může být například obyčejný kouřový detektor, který by měla obsahovat téměř každá novostavba.

Abstract

In modern times, when the world is powered by electronic and electrical devices such as smart phones, computers, electric vehicles and many other things, we need to provide enough electricity for these machines. This goes hand in hand with the development of storage technologies just for electrical energy, which can be stored either once in the primary electrochemical cell or repeatedly in the cell or secondary cells respectively. In this diploma thesis we will look at the problems associated with modern primary lithium-based cells. There will be specifically addressed the SEI layer created during cell operation and storage and its effects on cell state and lifetime. Although primary cells may not seem as efficient as batteries, their presence in practice has where it does not pay to invest in battery packs. This may be, for example, a common smoke detector, which should contain almost every new building.

Klíčová slova

Nyní bude uveden seznam a stručné vysvětlení pojmů, které budou používány v této práci.

- Elektrochemický zdroj – zdroj elektrické energie založený na chemických reakcích
- Primární článek – elektrochemický zdroj energie na jedno použití, nelze jej nabíjet a je po vybití určen k recyklaci popřípadě k vyhození
- Sekundární článek (akumulátor) – elektrochemický zdroj energie, který je možné opakovaně dobíjet a vybíjet nebo-li cyklovat
- Elektrolyt – část článku nebo baterie zajišťující přenos elektrického náboje mohou být tekuté (např. H_2SO_4 v případě olovených zdrojů) i pevné (např. tuhé roztoky – soli kovů v případě Lithiových článků)

Anoda a katoda v případě elektrochemických zdrojů nelze vždy říci, že Anoda je elektroda se záporným nábojem a katoda elektroda s kladným nábojem, elektrody však lze rozdělit dle následujícího:

- Anoda – elektroda, na které dochází k oxidaci (laicky řečeno nabývající elektroda)
- Katoda – elektroda, na které dochází k redukci (laicky řečeno rozpadající se elektroda)
- Separátor – součást elektrochemických zdrojů, která slouží jako izolant mezi anodou a katodou, avšak je propustný pro elektrolyt
- SEI vrstva „Solid Electrolyte Interface“ – vrstva různých chemických sloučenin tvořících se mezi anodou a elektrolytem
- TMV „Transient Minimum Voltage“ – pokles napětí elektrochemického zdroje při připojení zátěže způsobený SEI vrstvou
- Pasivace – růst SEI vrstvy/elektroda s rozvinutou SEI vrstvou
- Depasivace – dekompozice (rozklad) SEI vrstvy
- BMS „Battery Management System“ – ochranné prostředky baterií pro bezpečný provoz
- State of Charge (SoC) – úroveň nabití baterie/článku vztažená na celkovou kapacitu
- State of Depth (SoD) – úroveň vybití baterie/článku vztažená na celkovou kapacitu
- State of Health (SoH) – poukazuje na celkový stav článku/baterie na základě vnitřní impedance

- Vybíjecí proud – udává se v násobcích kapacity článku s písmenem „C“. Například máme-li článek o kapacitě 10Ah, tak vybíjecí proud 1C znamená 10A. Obdobně pro násobky tohoto proudu platí: 2C = 20A, C1 = 1A.
- Samovybíjení – stav, kdy je baterie odpojena od zátěže a článek/baterie je zatížena pouze vlivem stálých chemických reakcí probíhajících uvnitř baterie/článku způsobujících snižování kapacity (většina lithiových zdrojů má samovybíjení v řádech desetin až jednotek % kapacity dle katalogů výrobců)

OBSAH

1. Úvod	10
2. Typy elektrochemických zdrojů	11
2.1. Dělení dle konstrukce	11
2.2. Dělení dle chemického složení	11
3. Lithiové články.....	12
3.1. Úvod k lithiovým článkům	12
3.2. Pro a proti lithiového článku	13
4. Solid electrolyte interface (SEI).....	15
4.1. Princip vývoje SEI vrstvy	15
4.2. SEI u primárních a sekundárních článků	16
5. Stárnutí lithiových článků.....	17
5.1. Změny na elektrodě:.....	18
5.2. Změny aktivního materiálu.....	19
5.3. Změny kompozitních elektrod	19
5.4. Shrnutí stárnutí.....	19
5.5. Děje v článku.....	21
6. Pasivace u primárních článků.....	24
6.1. Pasivace obecně, složení	24
6.2. Projevy pasivace – transient minimum voltage „TMV“	25
7. Vzorky Lithiových článků.....	26
7.1. Základní data	26
7.2. Příprava článků k experimentům.....	27
7.3. Uložení článků připravených k experimentům.....	28
8. Možnosti měření SEI	30
8.1. Úvod k měření	30
8.2. DC Load Method – stejnosměrná metoda	31
8.3. EIS – elektrochemické impedanční spektroskopie	31
8.4. Quicksort method.....	34
8.4.1. Princip dynamického testování.....	35

9.	Návrh experimentu	36
9.1.	Předpoklady pro základní ustanovení testovacího impulsu	36
9.2.	Zapojení experimentu.....	37
10.	Výběr metody pro měření a první experiment	38
10.1.	Experiment dle kapitoly 9.2	39
10.2.	Změna způsobu testování, první poznatky z měření	41
10.3.	První změřená přechodná napětí „TMV“	43
11.	Měření a zpracování dat.....	45
11.1.	Parametry pro správné měření.....	45
11.2.	Kalendář experimentů	46
11.3.	Měření rychlosti odbourání SEI vrstvy	47
11.4.	Ověření stavu zdraví článků z pecí	48
11.5.	Měření rychlosti obnovení SEI vrstvy.....	50
12.	Vyhodnocení vlivu SEI vrstvy	52
12.1.	Možnosti vyhodnocení.....	52
12.2.	Vyhodnocení pomocí „práce do zátěže“	53
13.	Závěrečné měření a vyhodnocení	54
13.1.	Stanovení parametrů pro závěrečný test	54
13.2.	Závěrečné měření a vypočtené hodnoty pro posouzení vlivu SEI	56
14.	Závěr	59
15.	Seznam použité literatury	61
	Seznam příloh.....	62
	Příloha 1.....	63
	Příloha 2.....	64
	Příloha 3.....	65
	Příloha 4.....	66
	Příloha 5.....	67
	Příloha 6.....	68
	Příloha 7.....	69
	Příloha 8.....	70
	Příloha 9.....	71
	Příloha 10.....	72

1. Úvod

Co je SEI vrstva, jak vzniká, k čemu slouží a jaká má úskalí, to v této práci bude nastíněno na několika dalších stranách. SEI – Solid electrolyte interface neboli volně přeloženo jako „pevné rozhraní mezi elektrolytem a elektrodou“ (dále jen „SEI“ nebo „SEI vrstva“), které může vznikat v celé řadě elektrochemických zdrojů, především v článcích a akumulátorech pracujících na bázi lithia. Ale i v řadě, již několik desetiletí používaných, olovených akumulátorů. V každém z těchto případů je vrstva složena z různých chemických prvků v závislosti na samotném elektrochemickém složení daného zdroje respektive baterie, článku.

V tomto konkrétním případě se bude práce zabývat především primárními články pracujících s chemickými sloučeninami Lithia. Konkrétně články složenými z Lithia, Manganu a kyslíku, jejichž chemické označení je uváděno jako LiMnO_2 . V následující diplomové práci se bude snaha o vysvětlení a případné objasnění vzniku a vlivu výše uvedené chemické vrstvy vznikajících v těchto primárních článcích. Součástí práce bude i praktická část, jejímž účelem bude zjistit vliv SEI vrstvy na průběh „Transient Minimum Voltage“ respektive přeloženého jako: „minimální přechodné napětí“ (dále také pod zkratkou „TMV“) a dále vliv skladování na tuto vrstvu. Jev se vyznačuje poklesem napětí, při připojení zátěže k déle skladované baterii, pod mez známou jako minimální vybíjecí napětí. Především bude prozkoumán vliv skladování článků, v krajních podmínkách uváděného výrobcem, na průběh TMV při připojení zátěže.

2. Typy elektrochemických zdrojů

V dnešní době existuje mnoho různých typů elektrochemických zdrojů lze je dělit z mnoha hledisek. Může to být například dělení dle konstrukce nebo dle chemického složení článků. Tyto kategorie budou nyní okrajově uvedeny.

2.1. Dělení dle konstrukce

- Cylindrické (Cylindrical cell)

Výhodou cylindrických článků je snadná výroba a mechanická stabilita. Dále bývají tyto články vybaveny pojistným ventilem proti plynování a v případě niklových článků také PTC ochranou, která při zahřívání působí jako pojistka proti nadměrnému proudu.

- Prismatické (Prismatic cell)

Prismatické články byly vyvinuty na počátku devadesátých let na základě poptávky po článkách s nižším profilem. Oproti válcové konstrukci mají silnější stěnu kvůli nižší mechanické odolnosti.

- Knoflíkové (Button cell)

Článek vyvinutý na základě požadavků po kompaktním designu. Nemají bezpečnostní ventil a dnes se v tomto provedení vyrábí především primární články.

- Polštářkové (Pouch cells)

Články vyvinuté na konci minulého století. Jejich výhodou byla účinnost 90-95% a možnost vyššího proudového zatížení. Záporom je příliš slabá konstrukce a tvarová nestálost, kdy dochází k nafukování článku (+ 8-10% objemu) během 500 cyklů.[6]

2.2. Dělení dle chemického složení

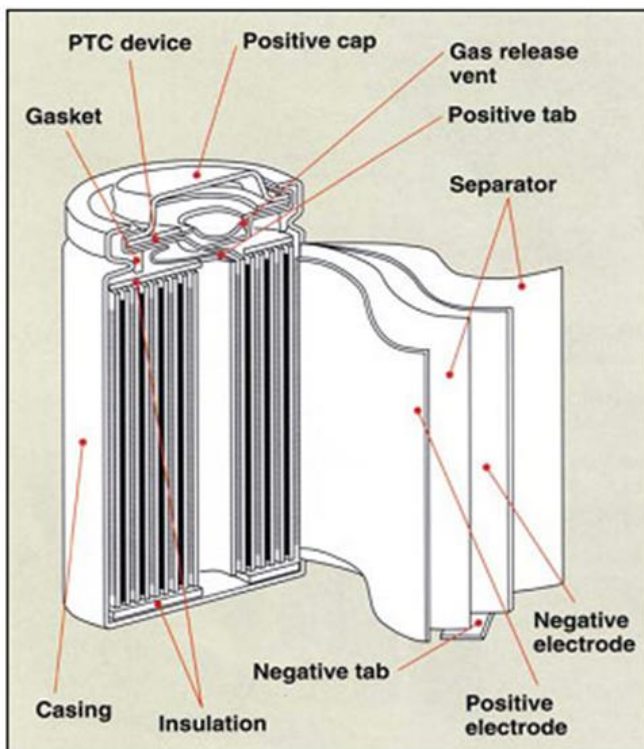
Z hlediska chemie lze články rozdělit na mnoho typů a stále jsou vyvíjeny nové. Budou proto uvedeny jen nejzákladnější typy, se kterými se v současné době běžně setkáváme. Rozdělit je lze do několika základních skupin, kterými jsou: olověné, niklové a lithiové. Momentálně asi nejrozšiřovanějším jsou právě články lithiové. Jedním z posledních objevů v této kategorii je článek LiFePO_4 , u kterého je možné očekávat slibné výkony, dlouhou životnost a v budoucnu ještě přijatelnější cenu.[1]

3. Lithiové články

V této kapitole bude seznámeno s Lithiovými články a dále bude objasněno, proč se tyto elektrochemické články uchytily v praxi a jaký je jejich vývoj. Kapitola bude tedy zaměřena na obecný přehled o této technologii.

3.1. Úvod k lithiovým článkům

Práce s Lithiovými články začaly již na počátku minulého století, ale větší výzkum byl zahájen až později a teprve v sedmdesátých letech 19. století byl na trh uveden první Lithiový primární článek. Sekundární články (akumulátory) byly ve fázi výzkumu, který kolaboval na reaktivnosti kovového Lithia. Avšak výhody lithné technologie byly značné a vývoj byl dále podporován. Pro pokračování řešení problému bude poukázáno na konstrukci článku, znázorněného na obrázku 1. Článek je složen z několika hlavních částí:



Obrázek 1 - Příklad konstrukce lithiového článku [1]

kovového obalu, anody (většinou uhlíková elektroda), separátoru (látka propustná pro elektrolyt), elektrolytu (lithná sůl), katody (oxid kovu – většinou lithia) a ventilem pro uvolnění přetlaku v případě havarijního stavu. Anoda vyrobená z uhlíku je vždy obalena měděnou fólií, která zajišťuje lepší vodivost a slouží tedy jako sběrač proudu. Opačná elektroda, katoda, je obalena hliníkovým kolektorem proudu. A elektrolytem bývají soli lithia rozpuštěné v organickém rozpouštědle. [1][7]

3.2. Pro a proti lithiového článku

Lithium je lehký kov a jeho elektrochemický potenciál je značný viz obr. 2. To z něj v kombinaci s jeho reaktivitou dělá prvek, který má vysokou (jednu z nejvyšších) energií vůči nízké hmotnosti. Nevýhodu této technologie vytváří jev známý jako růst dendritů. Dendrity jsou výrůstky na anodě a vytváří se cyklováním akumulátorů (tento jev se však netýká výlučně Li-akumulátorů) – dendrity jsou vytvořeny SEI vrstvou, se kterou bude seznámeno o něco později. Dojde-li k proražení separátoru uvnitř článku, nastává zkrat mezi elektrodami a tím lavinový efekt vývoje tepla a plynování. Vnitřních zkratů v článku respektive baterii je více, ale toto není předmětem této práce a tato problematika nebude dále rozebírána. [1][7]

V případě zkratu je však nezbytné mít ochranné opatření, které bylo uvedeno výše jako ventil pro uvolnění přetlaku. Kdyby nebyl článek tímto ventilem opatřen, došlo by k explozi a pravděpodobně následnému požáru. Kvůli tomuto problému se upustilo od používání Lithia v podobě kovu a přešlo se k používání lithných iontů (známé jako Li-ion baterie). Vysokou energetickou kapacitou se lithiové baterie vyznačují také díky vysokému napětí článku okolo 3,6V. To vyplývá i z redoxních potenciálů, kde Lithium má potenciál okolo -3,5V a Uhlík jakožto druhá elektroda má redoxní potenciál okolo +0,1V, což v absolutní hodnotě znamená přibližně 3,6V. Předchozí odvození je pouze orientační, ve skutečnosti záleží na druhu elektrolytu a následně je možné toto napětí určit z Nerstovy rovnice. Další vývoj technologie se posouvá směrem k novým materiálům záporné elektrody (anody). Především se experimentuje s křemíkem, který je schopen lépe vázat ionty lithia. To zlepšuje dvě věci, kterými jsou více energie, kterou je možné v článku skladovat, a dobu životnosti. Experimentování s elektrodovými materiály přináší do této problematiky další možná vylepšení lithiových článků, ale to s sebou nese i negativa, která souvisí například se zhoršením bezpečnosti těchto článků. Dnes je však pojem bezpečnost u lithiových článků na vysoké úrovni a vnitřní struktura včetně bezpečnostních opatření zakomponovaných v samotných článcích jako například uvolňovací ventil zajišťují vysokou úroveň zajištění proti nechtěným katastrofám, jako jsou požáry a další podobná neštěstí. Dnes baterie (také díky používání sloučenin lithia a ne lithia jako kovu) zaručují značnou odolnost i proti nevhodnému zacházení. [1][7]

Nyní bude provedeno shrnutí výhod a nevýhod používaných lithiových článků a baterií:[1][7]

Výhody:

- Vysoká energetická hustota a tedy i kapacita v člancích
- Dlouhý životní cyklus (velmi nízké samovybití)
- U akumulátorů jednoduché a rychlé nabíjení
- Dobrá účinnost
- Malý vnitřní odpor

Nevýhody:

- Při skladování ve vysokých teplotách dochází ke snížení životnosti a kapacity
- Nelze dobře nabíjet v nízkých teplotách
- Přísné předpisy pro přepravu (kvůli dřívějším problémům z bezpečností)

4. Solid electrolyte interface (SEI)

SEI vrstva vzniká, jak již název napovídá jako tuhá vrstva mezi anodou a elektrolytem. Její vznik je způsoben reakcí Li^+ iontů s touto elektrodou. Tyto reakce vytváří nepropustnou bariéru mezi již zmíněnými prvky primárního článku, ukládající se právě na anodě. Způsob vývoje této vrstvy bude objasněn v následujícím odstavci. Tento jev je také znám jako pasivace elektrod.

4.1. Princip vývoje SEI vrstvy

Pokud má být objasněn princip vzniku SEI vrstvy, je vhodné být zaměřen na větu vyjádřenou v předchozím odstavci a to konkrétně, že vznik je způsoben reakcí lithných iontů s uhlíkovou elektrodou, které k této elektrodě putují právě při průchodu proudem. Velikost procházejícího proudu značně ovlivňuje růst této nežádoucí vrstvy u Lithiových primárních článků. Vznik tohoto rozhraní mezi anodou a elektrolytem podporují malé proudy článku. Bude-li vzato v potaz výše uvedené, bude dospěno k závěru, že k růstu SEI vrstvy dochází především při skladování, respektive v době, kdy je článek namáhán pouze samovybíjením a dále v zařízeních s malým odběrovým proudem, což znamená třeba v některých typech senzorů. Aby bylo tomuto nevhodnému jevu zabráněno, jsou baterie pro tato zařízení dodávána s kondenzátorem paralelně připojeným k elektrochemickému článku, to způsobí, že senzor je v případě aktivního stavu schopen funkce díky energii z kondenzátoru. Kondenzátor je po celou dobu dobíjen článkem a je tak částečně zamezeno pasivaci elektrod, v případě aktivního stavu senzoru dojde k vybití kondenzátoru a následně k výraznému zvýšení proudu z článku a tím k rozrušení pevného rozhraní vzniklého do této doby. V případě skladování se pasivaci zamezuje parazitním odporem přidaným ke zdroji, což má za následek zvýšení samovybíjení článku a není tedy vhodným způsobem pro dlouhodobé skladování. [6][7]

4.2. SEI u primárních a sekundárních článků

U primárních článků je tato věc nežádoucí a svým způsobem článek znehodnocuje. Okrajově bude zmíněno, že jev je spojen i s Lithiovými akumulátory, ve kterých je však paradoxně vyžadován a pojí se s ním pojmy jako kapacita a délka života Lithiových akumulátorů. Tato vrstva vzniká v tomto případě především při prvním nabíjení a je zde snaha o částečnou pasivaci. Odtud vzniká požadavek na první nabíjení akumulátoru, což znamená snahu o pomalé nabíjení proudem maximálně 1C, protože SEI vrstva vzniká pomalým tempem, což je dáno chemickou reakcí pouze některých Li^+ iontů s anodou. U takových akumulátorů vrstva později brání rozpadu anody při působení odebíraných proudů z elektrochemického zdroje, zvyšuje počet cyklů a dobu života akumulátoru. [6][7]

5. Stárnutí lithiových článků

Stárnutí článku v čase zahrnuje nejrůznější možné procesy, které vedou k degradaci. Je ovlivněno mnoha faktory a často záleží i na úrovni nabití respektive vybití lithiového článku. Na stárnutí u akumulátorových článků má efekt mimo jiné mechanické namáhání elektrody s aktivním materiálem. V této kapitole bude napsáno mnoho o stárnutí primárních článků. Některá tato fakta platí také pro sekundární články, ale vzhledem k tomu, že nejsou předmětem této práce, nebude na ně brán dále zřetel. Jediným rozdílem tak zůstane cyklování elektrochemického zdroje, které u primárních článků není možné, a tedy vliv cyklování na stárnutí nebude uvažován, ale v této kapitole uveden bude. U článků s Lithiem pak může být způsobena degradace pasivační vrstvou mezi elektrodou a elektrolytem. V obou případech dochází ke spotřebě lithných iontů, které jsou nutné a potřebné k přenosu elektrické energie z článku do zátěže. V dalším případě dochází k tomuto úbytku lithných iontů i v ostatních možných jevech jako jsou vznik, růst nebo obnovování pasivační vrstvy. To jde samozřejmě ruku v ruce s úbytkem kapacity článku a změnou jeho SoC. Ztráta lithiových iontů je připisována nejčastěji právě vzniku a růstu SEI a má za následek snížení energetické kapacity článku. Avšak samotná SEI vrstva je často spojována s nárůstem impedance článku. Problémem při zjišťování a samotném zkoumání příčin stárnutí tak zůstává neschopnost zkoumat jednotlivé jevy zvlášť, jelikož se jedná o velice komplexní zařízení, ve kterém jsou mechanismy způsobující stárnutí velmi často v interakcích a samy na sobě závislé. Stárnutí se může v článku týkat několika součástí. Např.: katody, anody a elektrolytu respektive separátoru, v následujícím textu bude ujasněna základní problematika. Nejprve bude uvedeno stárnutí uhlíkových elektrod obecně. Její stárnutí je pravděpodobně nejvíce objasněným stárnutím v kategorii elektrochemických zdrojů. Čemuž napomohl fakt, že se tento materiál používá již řadu let v článkách založených právě na uhlíku. Pro její stárnutí platí mnoho faktů popsaných v literatuře a záleží i na vnitřní struktuře, zejména na nečistotách, aktivního materiálu na elektrodě a dále. Bohužel se spousta literatury zaměřovala spíše na článek jako celek a neurčovala tak jednotlivé aspekty ovlivňující stárnutí.[4]

5.1. Změny na elektrodě:

Změny na elektrodě respektive změny na rozhraní elektrody jsou způsobovány elektrochemickými reakcemi a jsou hlavním zdrojem stárnutí v tomto případě. Z mnoha literatur je obecně známo, že anody pracují s napětími, které se nacházejí mimo „elektrochemické okno“ stability, ve kterém pracují jednotlivé prvky elektrolytu. Elektrochemické okno je oblast, popřípadě rozsah, napětí (potenciálů), kde nedochází k redukci ani oxidaci dané látky. To je důvodem pro nevratný proces redukce elektrolytu, ve kterém dochází ke spotřebě lithných iontů právě na rozhraní anody a elektrolytu. Tento rozklad respektive spotřeba Li iontů zajišťuje vznik ochranných vrstev, které pokrývají elektrodu a jsou v této práci popisovány jako SEI vrstvy. Tyto spotřebovávané Li ionty reagují s dalšími látkami a vytvářejí na anodě chemické sloučeniny, které utváří vrstvy látek a budou uvedeny níže. Tyto vrstvy jsou v zásadě rozděleny na dvě kategorie, jejichž funkce je rozdílná. Na povrchu grafitové struktury dochází/nedochází ke vstřebání/vyloučení lithiových iontů. Důležité přitom je, kde vrstva fyzicky vzniká. Za prvé může vznikat na prizmatickém povrchu elektrody a v takovém případě dochází ke vstřebání respektive vyloučení lithiových kationtů. V druhém případě k tomuto jevu, čili vstřebání/vyloučení lithiových iontů nedochází. V případě prizmatického povrchu funguje tato vrstva jako ochrana pro grafitovou elektrodu s unikátní vlastností, kde je toto rozhraní propustné právě pro kationty lithia a v podstatě nepropustné pro jiné složky elektrolytu a jeho elektrony. Touto vlastností se tedy vyjasňuje, proč dochází k ochranné funkci anody a zároveň velmi nízkému samovybíjení těchto článků popřípadě baterií. V případě bazální roviny však tato funkce není stejná a tato vrstva brání dalšímu růstu rozhraní. Respektive brání dalšímu omezování reakce elektrolytu s anodou. Pokud bude na elektrochemický článek nahlíženo společně se SEI vrstvou z dlouhodobého hlediska, může docházet k pronikání SEI vrstvy i do pórů elektrody popřípadě i do pórů separátoru. Což může mít za následek snížení aktivního povrchu elektrody popřípadě v krajním případě narušení separátoru a zkrat mezi elektrodami. Vzhledem ke způsobu vzniku SEI vrstvy je nutné podotknout, že vlastnosti tohoto rozhraní velmi závisí na typu použitého elektrolytu v článku. SEI vrstva by na základě výše uvedených informací měla také zpomalit stárnutí článků. Některé prováděné kalorimetrické testy prokazují vznik samo zahřívání článku, které je spojeno s typem elektrolytu a teplotou. Tento jev obvykle nastává přibližně při 80°C. Popřípadě i 60°C pro typ elektrolytu LiBF₄. S rostoucí teplotou jsou diskutovány především

zrychlování kinetických procesů vstřebávání a vylučování lithia v článku a dále změny morfologie a složení SEI.[4]

5.2. Změny aktivního materiálu

Z pohledu stárnutí lze očekávat pouze malé vlivy změn na stárnutí článků. Nicméně v článku může docházet k odlupování materiálu z elektrod a to může mít za následek rychlejší stárnutí.

5.3. Změny kompozitních elektrod

V tomto případě dochází hlavně ke ztrátě kontaktu s elektrodou a tedy ke zvýšení impedance a lze ji tedy uvažovat pro stárnutí článku. Jeden z hlavních aspektů ztrácení kontaktu je změna objemu aktivního anodového materiálu. Typů ztrát však může být více a to konkrétně:

- mezi uhlíkovými částicemi
- mezi proudovým kolektorem a uhlíkem
- mezi pojivem a uhlíkem
- mezi pojivem a sběrníci proudu

Samozřejmě závisí také na porézности elektrody respektive elektrodového materiálu. Jelikož v takovém případě může elektroda v těchto trhlínkách korodovat, což může mít za následek další zvýšení vnitřní impedance článku.

5.4. Shrnutí stárnutí

Nyní budou shrnuty výše uvedené informace.

- Tvorba a růst SEI vrstvy vede ke zvýšení impedance a vzniká především na začátku cyklu.
- S růstem SEI dochází ke korozi Lithia v aktivním materiálu (uhlíku), což vede ke ztrátě kapacity a samovybíjení.
- Růst SEI omezuje kontakt kompozitní elektrody a tím opět dochází ke zvyšování impedance.
- Při nízkých teplotách může docházet k pokovování Lithiem.

- Stárnutí Lithiových článků silně závisí na použitých materiálech. Výše uvedené procesy platí obecně pro všechny typy, ale v jednotlivých typech článků bude probíhat stárnutí odlišně v závislosti právě na použitých materiálech.

Pro lepší přehlednost bude uvedena tabulka s jednotlivými příčinami stárnutí a parametry jak příčiny oslabit nebo opačně zesílit:

Příčina stárnutí:	Lze ji zesílit pomocí:	Účinek příčiny:	Vede k:	Lze ji omezit pomocí:
Rozklad elektrolytu na SEI	Vysokou teplotou, Vysokým SoC	Ztráta lithia, Růst impedance	Ztrátě kapacity, Ztrátě výkonu	Přísad ¹ , Cyklováním se snižuje ²
Kointerkalace rozpouštědla, vývoj plynu a tvorba trhlin v materiálu	Přebíjením	Ztráta akt. mat. Ztráta Lithia	Ztrátě kapacity	Přísad ¹ , Lepším předzpracováním uhlíku
Snížení aktivního povrchu v důsledku růstu SEI	Vysokou teplotou, Vysokým SoC	Růst impedance	Ztrátě výkonu	Přísad ¹
Změny poréznosti vyvolané změnou objemu Formování a růst SEI	Vysokou teplotou, Vysokým SoC	Růst impedance Přepětí	Ztrátě výkonu	Vnější tlakem Přísad ¹
Ztráta kontaktu s aktivním materiálem vlivem objemových změn	Velkým počtem cyklů ² Hlubokým vybíjením	Ztráta aktivního materiálu	Ztrátě kapacity	Externím tlakem
Rozklad pojiva	Vysokým SoC, Vysokou teplotou	Ztrátě Lithia, Ztrátě mech. stability	Ztrátě kapacity	Volbou pojiva
Koroze proudové sběrnice	Přebíjení, Nízkým SoC	Přepětí, Růst impedance Nehomogenní rozložení proudu a napětí	Ztrátě výkonu, Aktivuje ostatní mechanismy stárnutí	Vhodnou úpravou proudových sběrnic

Tabulka 1 - Příčiny stárnutí Lithiových článků a možnosti jejich omezení [4]

¹ Použití takových přísad v elektrolytu, které zajistí stabilní SEI vrstvu.

² Platí především pro sekundární články.

5.5. Děje v článku

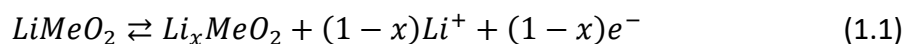
Nyní bude nahlédnuto na stárnutí katod s oxidy lithia. Chemické složení katody ovlivňuje u sekundárních článků výkon a životnost v rámci uskutečnitelných cyklů. V poslední době byly velmi rozebírány a zkoumány články s chemickými sloučeninami oxidů lithného manganu a smíšené oxidy niklu a kobaltu s lithiem (Li [Ni, Co] O₂), především v ohledu na vysokou koncentraci energie a v dalším případě kvůli nahrazení katody s oxidem kobaltu za katodu, která bude levnější a materiál potřebný k její výrobě bude dostupnější. Změny, které mohou ovlivnit stárnutí na katodě, jsou následující:

- Stárnutí aktivní látky
- Degradace a změny elektrody
- Oxidace elektrolytu respektive jeho složek
- Interakce produktů stárnutí se zápornou elektrodou

Uvedené jevy jsou vždy ve spojitosti a nelze je tedy zkoumat samostatně. Opět jsou značně závislé na materiálovém složení článku a stavu nabití. Pro popsání stárnutí katody je nutné nahlédnout do elektrochemických reakcí, které způsobují

- změny v molárním objemu materiálu
- mechanické pnutí
- deformaci oxidových částic

a tedy i stárnutí elektrody. Chemická reakce probíhající na katodě v lithium-iontovém článku, s oxidy kovů, bude uvedena nyní:



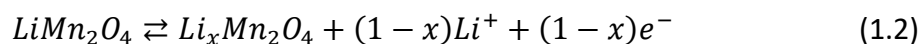
Pozornost bude soustředěna na konkrétnější typ článku, o kterém bude psáno dále. Bude to článek obsahující LiMn₂O₄. Jak bylo uvedeno výše, i v tomto případě platí, že mechanismy stárnutí jsou závislé na chemickém složení, typu aktivního materiálu a SoC. Tyto mechanismy nejsou stále zcela objasněny, ale je možné je částečně rozdělit na reakce při nízkém nabití a reakce při vysokém stavu nabití. Pro nízké SoC probíhají následující reakce:

- strukturální změny způsobené Jahn-Tellerovým zkreslením Mn³⁺
- rozklad Mn²⁺ v elektrolytu

Pro vysoký stav nabití to pak jsou reakce:

- oxidace elektrolytu
- tvorba spinelu bohatého na kyslík
- změny struktury mezi Li a Mn
- termodynamická nestabilita delithovaného oxidu LiMn

Na elektrodě pak probíhá reakce:



V případě nízkého potenciálu může lithium manganový spinel přijmout další lithium a dojde k Jahn-Tellerovu zkreslení Mn^{3+} . Úpravami ve složení článku bylo dosaženo nižšího snižování kapacity během cyklování. Pro tyto úpravy mohou být použity v zásadě dvě možnosti:

- částečné nahrazení manganových iontů trojmocnými či dvojmocnými kationty (např.: Co, Cr, Al, Mg)
- částečné nahrazení manganu přebytečným lithiem

Obě varianty vedou ke snižování změn objemu během cyklování, k cyklické stabilitě, k fixaci lithia ve struktuře hostitelské mřížky při nabitém stavu a ke snížení obsahu Mn^{3+} v případě vybitého stavu. I to jsou důvody, proč dnešní články vykazují dobrou životnost. V dnešních člancích tak nejsou strukturální změny převládajícím aspektem stárnutí. Problémem však zůstává rozpouštění manganu v elektrolytu. Je to největší problém, který probíhá zejména při vyšších teplotách a způsobuje pokles kapacity. Rozpouštění vede k poklesu aktivního materiálu a tím i kapacity. Navíc dochází ke zvýšení impedance elektrody, jelikož rozpouštěním vznikají nové sloučeniny manganu a oxidy, které se usazují na elektrodě a jsou nevodivé. V člancích tak dochází k rychlejší ztrátě kapacity, jejíž úbytek není možné připsávat pouze ztrátě aktivního materiálu, ale rozpouštěný mangan se přesouvá k záporné elektrodě, kde se začleňuje do SEI vrstvy, ale paradoxně zde elektrochemickému zdroji nepomáhá, ale naopak zde přispívá k rozkladu elektrolytu a tím podporuje samovybíjení. Právě množství manganu v elektrolytu tak do značné míry ovlivňuje časovou životnost článku. Obecně jsou známy dva hlavní mechanismy rozpouštění manganu, které jsou navíc urychlovány s rostoucí teplotou:

- rozpouštění při nízkém potenciálu
- rozpouštění urychlené kyselinou fluorovodíkovou (HF)

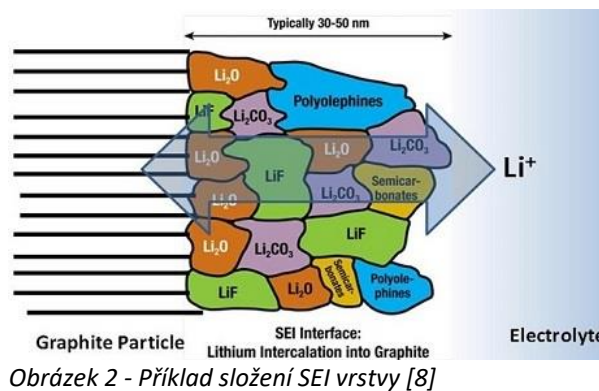
Dále by bylo možné uvádět, elektrochemické reakce pro vybitý stav článku/akumulátoru. Avšak vzhledem k tomu, že články které jsou vybité a nemají tak praktické využití, nebudou uvažovány v dalším postupu této práce.

Zajímavější bude stav, kdy je článek nabitý. V takovém případě k rozpouštění manganu do elektrolytu dochází. Tyto stavy však nejsou bohužel stále zcela objasněny, ale existují teorie popisující možné děje v takovém článku a nyní o nich bude provedena krátká zmínka. Předpokládá se, že v článku dochází k vývoji chemických látek reakcí s kyselinou fluorovodíkovou (HF). Zdrojem HF je především hydrolýza soli LiPF_6 . Hydrolýza je v tomto případě vyvolána různými nečistotami vyskytujícími se v článku. Předmětem zkoumání jsou proto přísady dodávané do elektrolytu, které snižují ztrátu kapacity. Jako vhodné se prozatím ukazují býti sloučeniny lithného manganu s oxidem lithium-niklu popřípadě oxidem lithium-kobaltu nebo dalšími látkami, které jsou imunní vůči hydrolýze. [3][4]

6. Pasivace u primárních článků

6.1. Pasivace obecně, složení

Jak již bylo zmíněno výše, SEI vrstva nevzniká jen u lithiových akumulátorů, ale i u primárních lithiových článků, které budou dále rozebírány. U těchto článků není pasivace elektrod vyžadována a vzniká při skladování, ale také při zapojení v obvodech s nízkými proudy. Příklady, jak lze těmto



Obrázek 2 - Příklad složení SEI vrstvy [8]

efektům zabránit jsou uvedeny v kapitole 3. Dále je pasivace elektrod spojena s teplotou, která celý proces urychluje, respektive jej podporuje. SEI vrstva sestává z různých chemických sloučenin. V některých případech se jedná například Li_2CO_3 , LiF , Li_2O , oligomery a polykarbonáty, což je typické složení obecně pro Lithiové baterie a je vyobrazeno v obrázku s příkladem složení SEI vrstvy.

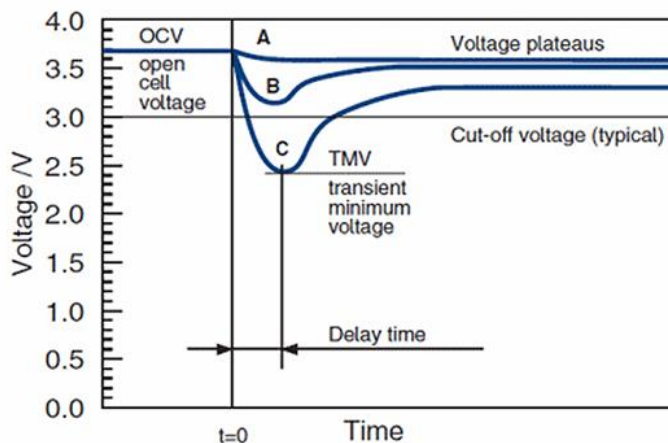
6.2. Projevy pasivace – transient minimum voltage „TMV“

Pro články (bez příslušných ochranných prostředků) s neznámou nebo delší dobou skladování je vhodné provést tzv. depasivaci elektrod. Provádí se k uvedení článku do použitelného stavu. Protože u článků s již pokročilou fází pevné vrstvy dochází po připojení zátěže k poklesu napětí pod minimální vybíjecí napětí. Jev je známý jako přechodné napěťové minimum v anglickém názvosloví „Transient Minimum Voltage“ a tento úkaz bude dalším námětem pro zkoumání v praktické části této práce. Bude vyšetřen v závislosti na typu a délce skladování. Pokles napětí může vyvolat nechtěné odpojení zdroje od zátěže z důvodu vyhodnocení BMS (Battery Management Systém) nebo logikou napájeného obvodu jako špatného, vybitého, článku. Avšak článek potřebuje pouze čas k obnovení napětí, ke kterému dojde v závislosti na depasivaci elektrody způsobenou zvýšeným odběrem proudu (narušením SEI vrstvy). Ukázka, jak celý děj probíhá, je uvedena na následujícím obrázku 3, kde je zobrazeno několik průběhů.

Tyto průběhy znázorňují děj pro různé stupně pasivace elektrody a to konkrétně pro křivku:

- A) nízká úroveň pasivace
- B) střední úroveň pasivace
- C) vysoká úroveň pasivace

V případě této práce jsou očekávány průběhy o všech úrovních pasivace. Snaha o tento



fakt byla započata způsobem,

Obrázek 3 - Přechodné napěťové minimum [6]

který je v mnoha odvětvích průmyslu používán k urychlení stárnutí různých materiálů. Jedná se o uskladnění vzorků v různých teplotních úrovních, v chladném, normálním a teplém prostředí. V obrázku 4 je znázorněn pokles napětí po připojení zátěže. Pro průběh C dojde k zmíněnému jevu poklesu napětí pod minimální vybíjecí napětí a jeho následnému obnovení na přibližně jmenovitou hodnotu článku. Pro křivky A a B ještě k poklesu pod minimální napětí nedochází a funkčnost zatěžovacího obvodu není ohrožena.[6][7]

7. Vzorky Lithiových článků

7.1. Základní data

Nyní bude provedeno seznámení se vzorky, na kterých budou probíhat výše uvedené experimenty vlivu SEI vrstvy na TMV. Data uvedená v této kapitole ohledně parametrů článku jsou vybrána z datasheetu pro článek se stejným označením od firmy GlobTek, Inc. A jsou doplněna o některá data z datasheetu od firmy GMBPOWER. Pro sloučení dat z různých



Obrázek 4 - Experimentální vzorek s připraveným očíslováním

datasheetů bylo rozhodnuto na základě procházení webu a následném zjištění, že parametry těchto článků od různých výrobců se liší pouze okrajově a chyba zanesená do případných výpočtů je zanedbatelná. Vzorky byly získány rozebráním baterií o dvou článcích. Výrobce baterie je neznámý a její označení je následující „2CR34615 6V 12Ah 2015.05“. Článek je zobrazen na obrázku 4.

7.2. Příprava článků k experimentům

Baterie byla složena z plastové fólie jako obalu, který drží sestavu v celku. Tento obal byl tedy narušen a baterie byla následně rozebrána. Byla složena z nalisovaných pásků na pólech článků, které byly vyvedeny na svorkovnici. Svorkovnice byla odstraněna. Dále byla odstraněna většina pásků. Ponechána byla jen jejich část pro případné připojení měřících přístrojů respektive naletování vývodů. Předpokládáme, že budou využity pro měření napětí z důvodu nízkého přechodového odporu. Dále byly články překlenuty diodou v závěrném směru, jejíž zpětný proud, ačkoliv nízký, by mohl ovlivňovat růst měřené SEI vrstvy a bylo tedy rozhodnuto o její demontáži také pozitivně. Nyní jsou vzorky připraveny k dalším operacím. Vzorky byly očíslovány pro pozdější identifikaci a bylo změřeno jejich napětí naprázdno. Data jsou uvedena v následující tabulce přehledu rozdělení vzorků.

Číslo sk.	Skupina A	U ₀ [V]	Skupina B	U ₀ [V]	Skupina C	U ₀ [V]
1	1	3,138	4	3,225	2	3,149
2	3	3,083	13	3,069	6	3,219
3	5	3,069	15	3,04	7	3,085
4	8	3,051	16	3,133	11	3,049
5	9	3,212	17	3,213	12	3,225
6	10	3,071	24	3,227	14	3,085
7	19	3,194	27	3,139	18	3,07
8	20	3,124	29	3,223	21	3,23
9	25	3,039	32	3,083	22	3,054
10	28	3,23	33	3,231	23	3,065
11	35	3,221	34	3,063	26	3,134
12	40	3,056	36	3,053	30	3,21
13	43	3,225	37	3,221	31	30,183
14	44	3,224	41	3,157	38	3,081
15	45	3,222	42	3,208	39	3,224
16	47	3,153	46	3,072	48	3,221

Tabulka 2 - Přehled rozdělení vzorků

7.3. Uložení článků připravených k experimentům

V tabulce 2 jsou již články rozděleny do skupin, které budou vloženy do různých teplotních podmínek. Pro určení teplotních podmínek bylo nahlédnuto do katalogu článku a dle podmínek pro skladování výrobce (-40°C až $+70^{\circ}\text{C}$) a zároveň poskytnutými možnostmi laboratoří ČVUT bylo rozhodnuto o následujících teplotních podmínkách uložení vzorků: Skladování v různých teplotních podmínkách:

- v peci vyhřáté na 60°C
- v chladu přibližně -18°C
- běžného prostředí o pokojové teplotě 22°C

Vzorky byly seřazeny do skupin dle změřeného napětí naprázdno. V každé skupině je rovnoměrně zastoupená celá škála naměřených napětí naprázdno (od 3,039V do 3,231V). Napětí byla měřena multimetrem: HP34401A za pomoci pérových kontaktů tak, aby bylo dosaženo vždy stejné přitlačné síly F . Články byly uloženy do polystyrenových boxů dle přiloženého obrázku uložení článků. Aby bylo zamezeno kontaktu jednotlivých ploch článků, byl vždy mezi dva články vložen kus lakovaného papíru. To má za následek prokazatelný důkaz o tom, že se články neovlivňují. Články by však stejně být ovlivněny mezi sebou neměly, jelikož byly srovnány vždy



Obrázek 5 - Uložení článků

záporným pólem k sobě. Základní údaje o článku jsou:

- Kapacita 12000 mAh (při vybíjení proudem 1 mA do minimálního napětí 2,0V)
- Minimální vybíjecí napětí 2,0V
- Maximální přerušovaný vybíjecí proud 3000 mA
- Maximální trvalý vybíjecí proud 2000 mA
- Rozmezí pracovní teplot ($-40 - 60^{\circ}\text{C}$)

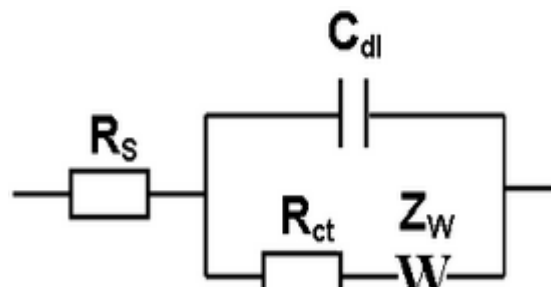
Kapacita i rozmezí pracovních teplot se však liší dle výrobce článku. Je tedy těžké určit správné hodnoty pro jednotlivé parametry, jelikož není známo o článku nic víc, než jeho označení. Kapacita je dále závislá na vybíjecím proudu a později bude v práci uvažováno o nepřekročení SoC z hlediska měření přechodného napětí na článku.

8. Možnosti měření SEI

8.1. Úvod k měření

V této kapitole budou řešeny možnosti měření různých parametrů baterií a článků. Dále bude identifikována nejlepší možná metoda pro měření vlivu SEI vrstvy v článcích. Nejprve bude objasněno, co vlastně článek obsahuje za prvky z hlediska elektrických veličin. V ideálním případě by se jednalo o zdroj elektrické energie beze ztrát. V případě reálném se však jedná o zdroj, ve kterém ke ztrátám dochází. K těmto ztrátám dochází vlivem úbytku napětí na vnitřním odporu článku. Tento vnitřní odpor je důležitým parametrem článku a lze z něj, za určitých podmínek, určit stav elektrochemického zdroje z hlediska jeho kondice. Důležité však je rozlišovat mezi dvěma typy odporů. Konkrétně je uvažován odpor stejnosměrný a odpor střídavý respektive impedance. Každá z těchto informací má jiný vypovídající charakter o stavu a kondici daného článku, na kterém byl změřen. Bude-li cílem měření stejnosměrný vnitřní odpor článku, může být změřen stejnosměrnou metodou, v anglické literatuře označovanou jako „DC load method“.

Nyní byl uveden stejnosměrný vnitřní odpor, dále bude proveden návrat k úvahám uvedeným o pár řádků výše. Každý běžný vodič či vedení má parazitní kapacitu a indukčnost, také v elektrochemických zdrojích se vyskytují vodivé prvky z obdobných materiálů jako vodiče a mají parazitní indukčnost nebo také parazitní kapacitu, která může být způsobena například separátorem, který slouží jako izolace mezi katodou a anodou. Touto úvahou bylo přihlédnuto k impedanci baterie/článku, která je složena uvedených prvků. Běžně se setkáváme s tzv. „Randlesovým modelem“, který je uveden na obrázku 6. Elektrochemický zdroj je zde modelován pomocí:



- odporového členu R_s , který reprezentuje odpor elektrolytu
- kapacity C_{dl} , reprezentující dvojistou vrstvu
- sériové kombinace R_{ct} a Z_w , kde Z_w se nazývá „Warburgova impedance“ a lze si pod ní představit další paralelní kombinace kapacit a odporů.

R_{ct} a C_{dl} v tomto modelu reprezentují odpor a rychlost přenosu náboje. Faktem zůstává, že SEI vrstva tvoří „izolační bariéru“ mezi elektrodou a elektrolytem z čehož může vyplývat, odpor pro přenos náboje na elektrodu a zároveň snížení rychlosti pro přenos náboje. Elektronky mají totiž v takovém případě po dobu rozbourávání SEI vrstvy omezené možnosti jak se dostat k anodě. Proto má tato část modelu značný vliv pro měření SEI vrstvy a nelze ji v žádném případě jakkoliv zanedbat. Právě touto částí je ovlivněn jev TMV, který je způsoben vyšším odporem a sníženou schopností přenosu náboje po dobu rozbourávání SEI vrstvy, což má za následek větší úbytek napětí.

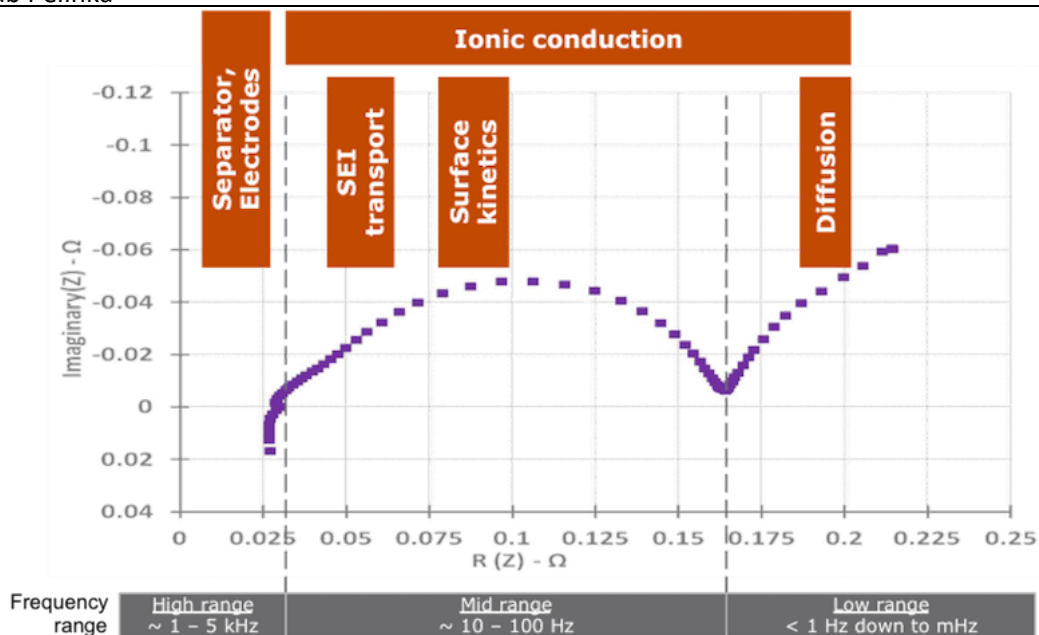
8.2. DC Load Method – stejnosměrná metoda

Průběh stejnosměrné metody je popsán v technických normách ČSN. Zjednodušeně lze říci, že měření spočívá ve dvou úrovních zatížení článku. Nejprve se článek zatíží proudem I_1 a odečte se napětí na článku U_1 . Po tomto zatížení následuje druhé s vyšším proudem I_2 a opět změřenou hodnotou napětí U_2 . Výsledný odpor se následně určí z Ohmova zákona rozdílem měření, viz rovnice:

$$R_{ss} = \left| \frac{\Delta U}{\Delta I} \right| = \frac{U_1 - U_2}{I_2 - I_1} [\Omega] \quad (1.3)$$

8.3. EIS – elektrochemická impedanční spektroskopie

Dále je s tímto uvedeným modelem často spojována elektrochemická-impedanční spektroskopie (EIS). EIS je druh měření, při kterém je měřený objekt vystaven střídavému signálu o širokém frekvenčním spektru od jednotek Hz až po kHz. Vzhledem k tomu, že EIS zahrnuje do svého modelu více parametrů než pouze stejnosměrný ohmický odpor, může nám být jasné, že tato metoda bude poskytovat mnohem lepší informace o stavu elektrochemického zdroje. Vzorové měření impedanční spektroskopii je uvedeno na dalším obrázku č. 7, který může být také znám jako Nyquistův diagram. Představuje impedanční závislost, kde na ose „x“ je reálná impedance a na ose „y“ imaginární. Frekvence je v tomto případě parametrem.[6][7]



Obrázek 7 - Vzorová data EIS [6]

Z jednotlivých sekcí na obrázku je možné sledovat různé oblasti, v nichž je impedance baterie pro různou frekvenci signálu nejvíce ovlivněna některým parametrem. SEI vrstva, která je zkoumáním této práce, nejvíce ovlivňuje impedanci v oblasti několika desítek až stovek Hz. Bude-li vznesen dotaz „proč“, odpověď může být ukryta ve vlastnostech kapacity a indukčnosti. Bude proto vycházeno z výpočtu kapacitní impedance běžně označované v elektrotechnice jako X_C a induktivní reaktance X_L :

$$X_L = 2 * \pi * f * L = \omega L [\Omega] \quad (1.4)$$

$$X_C = \frac{1}{2 * \pi * f * C} = \frac{1}{\omega C} [\Omega] \quad (1.5)$$

,kde f je frekvence měřicího signálu, L indukčnost článku v náhradním modelu a C kapacita článku v modelu. Z rovnic vyplývá, že s rostoucím kmitočtem roste i induktance, nicméně protože je indukčnost článku L velice nízká, není nárůst tak dramatický. Bude uvažováno, že SEI vrstva je další „kapacitou“ ve struktuře zdroje a skutečná kapacita zdroje tak bude vyšší, může to znamenat větší vliv kapacitní reaktance na celkovou impedanci. Což je také důvod, proč celková impedance elektrochemického zdroje klesá (X_C s rostoucí frekvencí klesá) s rostoucí frekvencí. EIS je však díky své složitosti poměrně časově náročná, důvodem jsou mimo jiné i nízké frekvence vstupního signálu, které je nutné změřit pro získání celkového

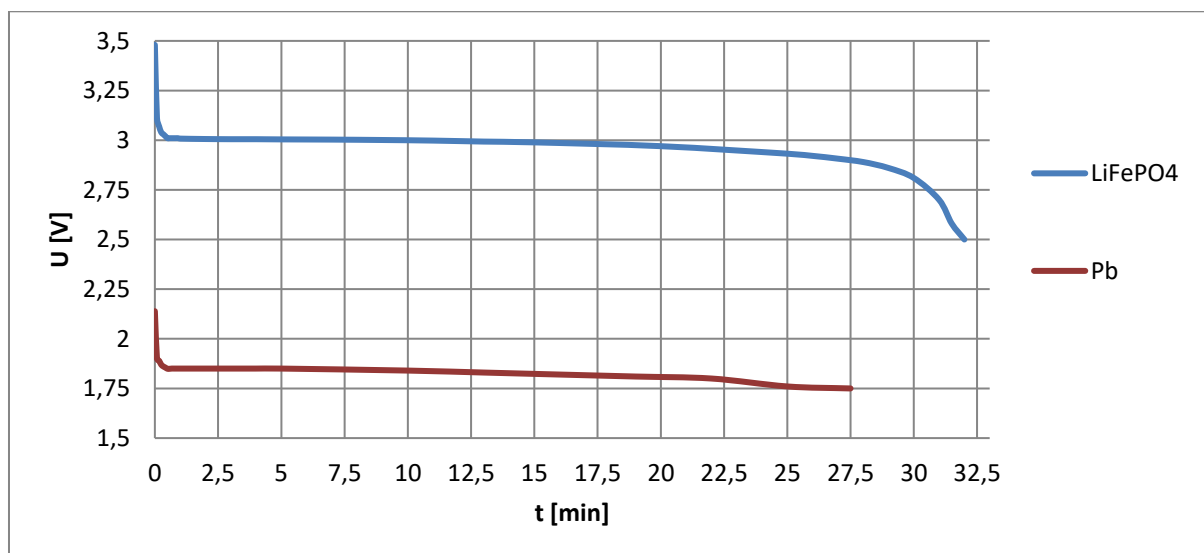
obrazu impedanční charakteristiky daného článku. To a potřeba vyškoleného personálu dělá z této metody pouze laboratorní záležitost. Jedna z možností, jak měřit EIS byla vytvořena firmou Cadex Electronics Inc. Pod názvem Spectro™.[6] Z hlediska článku se tak jedná o rychlou nedestruktivní a spolehlivou metodu, pomocí které je možné identifikovat stav článku a jeho aktuálních degradačních procesů. Impedance je spojena s výše uvedenými rovnicemi a jeden z důvodů, proč je průběh právě takový, může být způsoben právě tvarem a vnitřním uspořádáním článku, kdy článek může pro jisté frekvence připomínat právě cívku (cylindrický článek). U nízkých frekvencí pak nemusí být vypovídající hodnota impedance zcela spolehlivě spojena s jevem, který tuto hodnotu ovlivňuje, jelikož jsou hodnoty poměrně nízké a především sobě dost blízké. Při vyhodnocování je pak nutné dbát na zvýšenou pozornost u změřených dat, zejména, bude-li zkoumán vliv některých jevů na stárnutí článku, respektive, je-li snaha o zjištění těchto jevů. První cyklus tohoto měření je nejčastěji spojován s uvolněním nosičů náboje na rozhraní elektroda – elektrolyt (čili rozpouštění SEI). A dále pak s vnitřním přechodovým odporem. Druhý kapacitní cyklus je pak silně závislý na potenciálu elektrody a je přiřazován odporu přenosu náboje paralelně s kapacitou dvojrstvy – viz Randlesův model. Měření pomocí EIS pak vyžaduje mnoho dat pro správné vyhodnocení a konkrétně to mohou být údaje o cyklu, údaje elektrod a údaje o článku jako celku. Bez těchto informací je velmi obtížné ba nereálné určovat například děje probíhající v článku na základě urychleného stárnutí nebo zkoumání stárnutí článků jako celků. U měření na výkonových lithium-iontových bateriích používaných v elektromobilech byly naměřeny souvislosti se změnami v elektroimpedanční spektroskopii článku. Konkrétně se jednalo o tyto souvislosti:

- nízká změna v ohmického odporu v životním cyklu reflektující stabilitu elektrolytu
- velké změny připisovány především změnám na katodě, která v porovnání starého a nového článku ztratila mnohem více kapacity oproti anodě; tento jev byl minimalizován nahrazením kobaltu na katodě hliníkem (testované baterie LiNiCoO₂)
- závislost SoC impedance na základě teplotního stárnutí, které je popsáno následujícím obrázkem

Z těchto příkladů je prokázáno, že impedanční spektroskopie je vhodnou metodou pro objasňování některých parametrů článků respektive účinků stárnutí na jednotlivé parametry.

8.4. Quicksort method

Na základě neustálého zlepšování a vývoje všech dostupných lithiových elektrochemických zdrojů začíná být měření vnitřního odporu respektive impedance článku nedostačující. Může tak být souzeno například z běžné zatěžovací charakteristiky takového článku. Bude-li nahlíženo na tuto charakteristiku, která je uvedena na následujícím obrázku 8, je vidět, že po většinu životnosti lithiového článku nedochází k výrazné změně napětí při zatížení a tudíž se nemění výrazně ani impedance takového článku, která způsobuje právě tento pokles. (Data v grafu byla změřena na laboratorním cvičení a obrázek je použit z vypracovaného protokolu k danému cvičení.) Z toho tedy vyplývá, že vnitřní odpor není dostatečným parametrem pro určení stavu nabití popřípadě dalších parametrů.

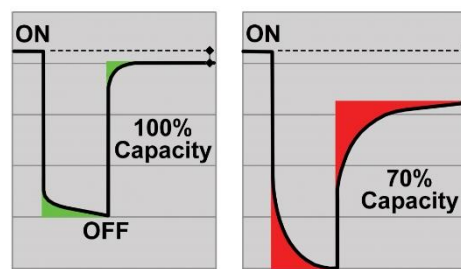


Obrázek 8 - Vybíjecí charakteristiky pro dva sekundární články[1]

Na základě těchto skutečností je stále kladen důraz na vývoj dalších měřicích metod, které budou rychlé a poskytnou dostatečnou informaci o stavu baterie či článku. Jedna z vyvinutých metod se nazývá „QuickSort™“ opět vyvinutou společností Cadex Electronics Inc. [6][7]

8.4.1. Princip dynamického testování

Jedná se o dynamické testování stavu článku a zaměřuje se na momenty, kdy je zátěž připojena a odpojena. Tento postup byl vyvinut speciálně pro testování zdrojů založenými na chemických reakcích s lithiem. Celý proces je vyobrazen na obrázku 9 a je popsán níže. Z obrázku je názorně vidět, o jakých



Obrázek 9 - Princip vyhodnocení SoH[6]

částech dynamické charakteristiky je diskutováno. Jsou zde jasně vidět momenty, ve kterých dochází k rozdílným průběhům na základě stavu nabití článku. V kapitole 6: „Pasivace primárních článků“ byl uveden jev zvaný TMV. Při porovnání s tímto druhem měření bylo dospěno k závěru, že průběh TMV je také dynamický a je tedy tato metoda pro jeho ověření vhodná. Dalším faktorem, který je pro tento způsob měření vhodný i v tomto případě je fakt, že lze na základě zotavování usoudit i stav nabití. Na rozvoji této metody Cadex Eletronics Inc. stále pracuje a slibuje si od ní lepší vyhodnocování kapacity a tedy i stavu baterie respektive článku.[6][7]

9. Návrh experimentu

Pro přezkoumání výše zmíněného úkazu je nutné sestavit experiment, kterým bude možné přezkoumat parametry a vlastnosti chování přechodného napětí TMV. Je tedy nutné se zamyslet nad celým dějem, aby měření bylo průkazné a bylo jej možné použít jako výplň této práce.

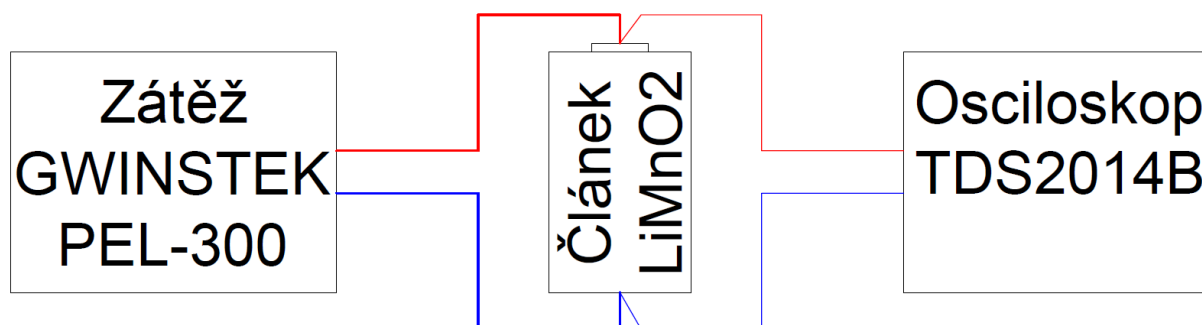
Nejdříve budou navrženy možnosti, jak zajistit vznik nebo alespoň částečné rozšíření SEI vrstvy. Bude proto přihlédnuto ke kapitole o pasivaci primárních článků. Je jasné, že pro různé stupně pasivace mohou být použity různé teploty při skladování. Typy skladování s teplotami jsou uvedeny v kapitole „vzorky lithiových článků“.

9.1. Předpoklady pro základní ustanovení testovacího impulsu

Jsou-li připraveny vzorky, může být provedena diagnostika vhodného způsobu měření poklesu napětí po připojení k zátěži. Z obrázku průběhu TMV lze předpokládat, že jev bude probíhat v rámci krátkých časových úseků a nebude jej možné změřit za pomoci běžného voltmetru tak, bylo možné časově zaznamenat průběh napětí v dostatečném rozlišení. Rychlost a hloubka poklesu bude jistě záviset na velikosti odebíraného proudu. Dle [6] je vhodným vybíjecím proudem velikost 1C – 3C jmenovité hodnoty depasivovaného článku. Vzhledem k tomu, že není znám výrobce baterie, ani její skutečný datasheet, vyvstává částečný problém u měření a to jaký zvolit vybíjecí proud. Označení baterie 12Ah je pravděpodobně jmenovitá kapacita článku to znamená vybíjecí proud 1C = 12000mA, katalogy v příloze udávají 10000mAh – 12000mAh a dále max. pulzní vybíjecí proud 3000mAh. Vzhledem k uvedeným hodnotám byl stanoven depasivační proud předběžně na 3000mA. tj. 3A. Měřicím přístrojem, který zajistí odběr takového proudu (čili přístroj umožňující řízenou zátěž) byl zvolen: GWINSTEK PEL-300.

9.2. Zapojení experimentu

Průběh napětí bude zachycen osciloskopem s užitím napěťové sondy. Nyní tedy může být přistoupeno k sestavení měřicí aparatury. Konkrétně je uvedena v následujícím blokovém schématu zapojení.



Obrázek 10 - Zapojení měřících přístrojů

Pro optimalizaci experimentu, možnost srovnávání a vyhodnocení musí být zajištěny stejné podmínky pro všechny měřené skupiny článků uvedené v tabulce přehledu rozdělení vzorků. Vzhledem k teplotním závislostem mnoha parametrů elektrochemických zdrojů, mezi které patří mimo jiné například kapacita a napětí naprázdno, musí být vždy pro měření nastaveny stejné podmínky. Vzhledem k tomu, že články byly měřeny při pokojové teplotě, musí být tedy články pro další měření vždy ponechány k ustálení na pokojové podmínky. V opačném případě by měření nemuselo být průkazné a závěry vyvozené z naměřených dat by byly nepoužitelné.

10. Výběr metody pro měření a první experiment

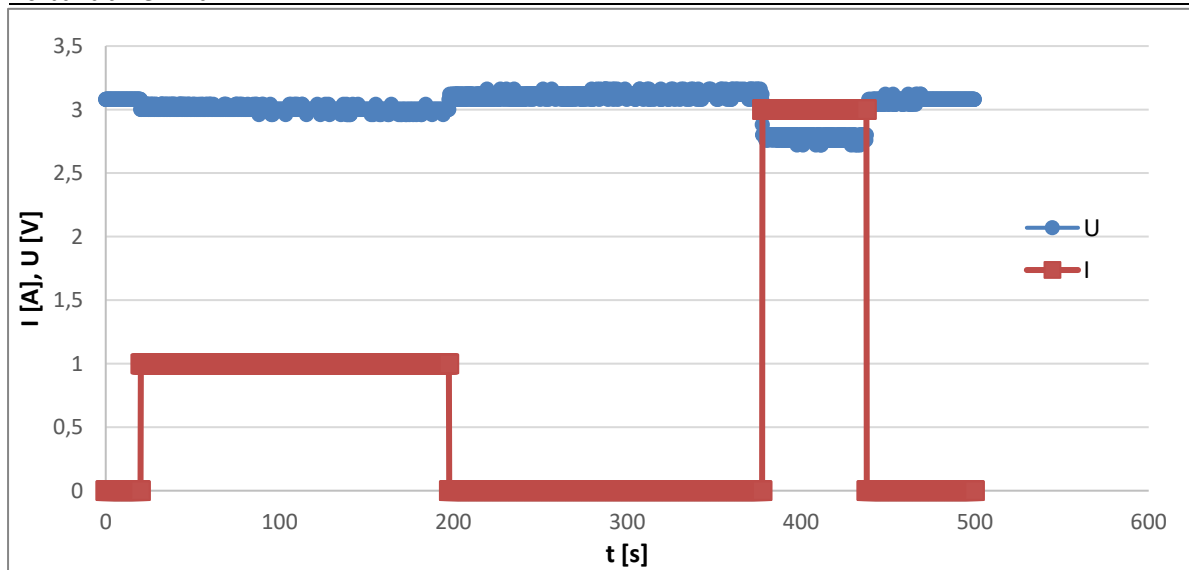
Bude-li brána v potaz kapitola 9 a dále průběhy TMV, na základě kterých bude pravděpodobně nejlepší vyhodnotit vznik a následné důsledky SEI vrstvy na článku, je rozhodnuto, že nejlepším možným měřením bude právě měření dynamických parametrů, čili obdobná metoda pro výše uvedený „QuickSort“. Volba metody samozřejmě závisí i na vybavení laboratoře, která umožňuje poměrně jednoduše měřit dynamické parametry a hůře například impedanční spektroskopii, která by byla pravděpodobně nejlepší volbou. Na základě úseků po připojení a odpojení zátěže bude pravděpodobně nejvhodnější vyhodnotit vliv stárnutí na SEI vrstvu a tedy i na TMV. Neznámou je v tomto případě čas vzniku SEI vrstvy a dále doba rušení SEI vrstvy. Dva velice důležité parametry pro provedení experimentu, aby nedošlo ke změně stavu SoC a způsob měření tak byl vypovídající. Dle pí prof. P. B. Balbueny z Teaxas AM University dochází k tvorbě SEI vrstvy během několika dní [10], což znamená odpověď na první část neznámých. Druhá neznámá byla ověřena během několika prvních experimentů s lithiovými vzorky uvedenými v přehledu rozdělení vzorků. Měřeními byl zjištěn rozpad vrstvy během několika málo jednotek až desítek vteřin. Rozpad i jednotlivé postupy při experimentech budou popsány níže.

10.1. Experiment dle kapitoly 9.2

Skupiny baterií dle tabulky byly rozmístěny do jednotlivých prostředí, kde byly ponechány ke stárnutí. Skupina A byla umístěna do normálního prostředí o pokojové teplotě 23°C. Skupina B do chladného prostředí o teplotě -18°C a skupina C do pece o teplotě 60°C. Všechny vzorky byly rozmístěny v jeden den a to konkrétně 5. 12. 2017. Po 85 dnech tj. 28. 2. 2018 byl vyndán z pece vzorek 48 a byl ponechán několik hodin v nečinnosti kvůli vychladnutí. Následně byly provedeny první pokusy s osciloskopem a proměnnou zátěží. Pro první cyklus měření byl zvolen cyklus vycházející z normy pro zjišťování vnitřního odporu, ale s ohledem na datasheet článku byl postup modifikován, avšak původní myšlenka byla zachována. Cyklus byl následující:

- 1 minuta bez zátěže s měřením napětí naprázdno U_0
- 3 minuty měření s odběrem proudu 1,0A (třetinové zatížení)
- 3 minuty relaxace
- 1 minuta s odběrem 3,0A (maximální zatížení)

Pro tento cyklus byl náhodně zvolen první vzorek ze vzorků umístěných v normálním prostředí. Konkrétně se jednalo o vzorek č.: 19. Před připojením vzorku k testovacímu zařízení dle schématu pro měření byl vzorek nahrazen akumulátorem z důvodu správného nastavení osciloskopu, jelikož existuje předpoklad, že změřením při velkém proudu dojde k úplnému rozrušení vrstvy SEI a na měření je tedy pouze jeden pokus s každým vzorkem. Po vhodném nastavení osciloskopu a připravení měření do obvodu byl zapojen vzorek. Čas je měřen pomocí digitálních hodinek. Vzhledem k délce měření si můžeme dovolit drobné nepřesnosti ve spínání jednotlivých časových úseků (spínáním je myšleno sepnutí řízené zátěže nejdříve pro 1,0A a poté 3,0A). Data zaznamenaná osciloskopem jsou uvedena v grafu níže.



Obrázek 11 - Průběh napětí a proudu prvního cyklu

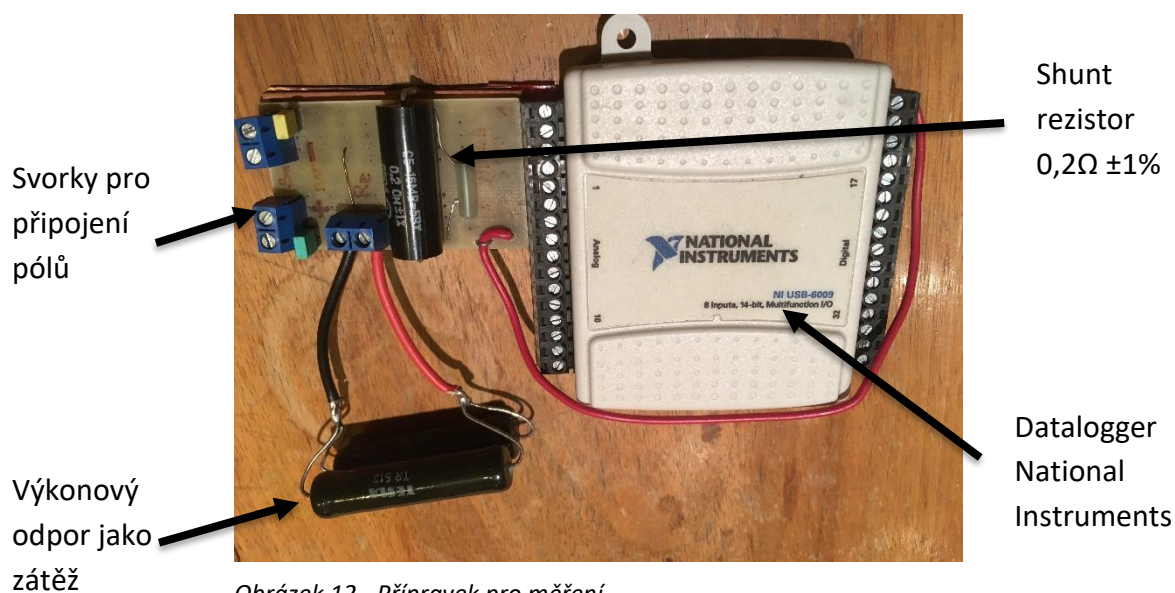
Z něj vyplývá, že nedošlo k jevu přechodného napětí a je tedy možných několik variant, které toto mohli způsobit. Bude-li vyloučena nevhodná manipulace se vzorkem, kde by mohlo dojít ke krátkodobému kontaktu pólů článku, pak je nejpravděpodobnější příliš velký proudový impulz, během kterého by mohlo dojít k rychlému rozrušení SEI vrstvy, která by se teoreticky projevila pouze změnou strmosti respektive derivace průběhu. Vzhledem k tomu, že osciloskop byl nastaven s největší možnou časovou základnou a zaznamenával tak pouze s frekvencí 0,2s a z uvedené teorie není zcela jasné, jak dlouho má trvat přechodné minimální napětí, je možné, že k jevu došlo rychleji. Navíc z naměřených dat je podezřelé, že hodnoty napětí jsou v podstatě v daných „napěťových“ pásech, které jsou zřejmě dány AD převodníkem v osciloskopu. Budou vyzkoušeny jiné proudové impulsy s jinými nastavenými rozsahy na osciloskopu:

- 3 minuty s odběrem 0,3A
- 1minuta s odběrem 0,9A

Relaxační doba byla zachována stejná. Data, která byla opět zaznamenána osciloskopem a nepotvrdila očekávaný jev poklesu a obnovení napětí Testovaný vzorek v tomto případě byl označen č. 20. První pokusy tedy nedopadly zcela dle očekávání a SEI vrstvu se nepodařilo ověřit a tedy ani kalibrovat měření pro ostatní vzorky. Na základě těchto dvou měření bylo rozhodnuto o změně přístroje za jiný typ, s vyšší rozlišovací schopností a vyšší vzorkovací frekvencí.

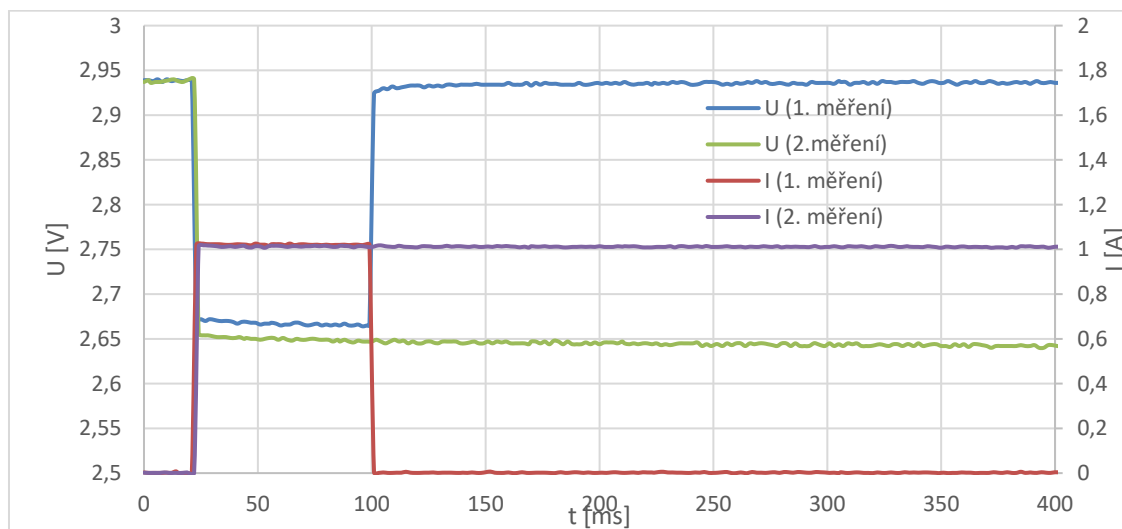
10.2. Změna způsobu testování, první poznatky z měření

Novým měřicím přístrojem byl zvolen datalogger od National Instruments NI-USB-6009 s programovatelným uživatelským prostředím od LabVIEW a měřicí přípravek umožňující změnu proudu výměnou odporu. Tento přípravek dále umožňuje měřit také proud díky zařazenému „shunt“ rezistoru. V rámci tepelných závislostí odporů se však musíme zamyslet nad tím, zda je měření s takovým odporem správné. Vzhledem k velikosti proudu, napětí, časovému intervalu měření, které stačí v rámci desítek vteřin a ploše odporu (výkonový odpor) lze teplotní závislost odporu zanedbat a lze říci, že se jedná o vhodnou zátěž pro měření, kterou můžeme změnit právě výměnou odporu. Přípravek bude popsán na následujícím obrázku.



S tímto přípravkem a pokusným akumulátorem byla ověřena funkčnost přípravku a dále byly vyzkoušeny různé možnosti nastavení. Díky programu LabVIEW jsou možnosti nastavení tohoto zařízení značně rozšířenější oproti osciloskopu. V programu je možné nastavit frekvenci vzorkování a po drobných úpravách základního programu poskytnutého laboratoří ČVUT bylo možné i cyklování s nastavitelnými časy zapnutí, vypnutí popřípadě času relaxace článku. Zařízení je během měření propojeno s PC pomocí rozhraní USB. Nyní lze tedy uvažovat další test s novým vzorkem. Po ověření funkčnosti bylo přistoupeno k měření dalšího vzorku. Nyní však byly vybrány vzorky č. 19, 20, 48, na kterých proběhly první testy. Měření na všech třech člancích nepřinesla žádné očekávané výsledky až na jedno důležité zjištění. U některých měření pro stejnou zátěž došlo k rozdílnému poklesu napětí na článku. To bylo

vedoucím poznatkem k tomu, že v článku muselo dojít ke změnám minimálně vnitřní impedance tedy i pravděpodobně rozpadu SEI vrstvy, ačkoliv se jí nepodařilo při měření zachytit. Rozdílný pokles napětí pro stejnou zátěž je uveden v následujícím grafu. Pokles napětí byl v řádech desítek mV, avšak i to je poměrně značný rozdíl, pokud bude uvažována vybíjecí charakteristiku lithiového článku, která je po značnou dobu vybíjení téměř konstantní.



Obrázek 13 - Rozdíl napětí při stejné zátěži

Pravděpodobně je tedy nutné se na efekt přechodného minimálního napětí podívat z většího časového úseku v rámci jednotek až desítek sekund, nikoliv desítek až stovek milisekund. Opět budou měněny parametry simulace. Tentokrát bude otestován impuls o velikosti odpovídající velikosti odporu 100Ω. Orientační velikost proudu lze vypočítat na základě Ohmova zákona uvedeného v následující rovnici 1.6.

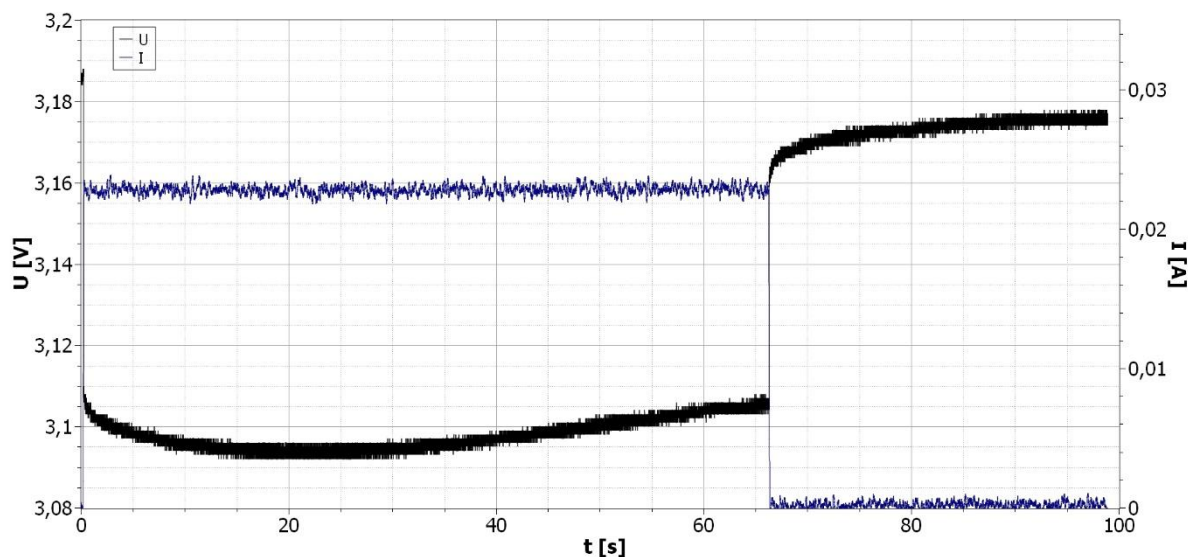
$$R = \frac{U}{I} [\Omega] \quad (1.6)$$

Dosažením za „U“ operační napětí článku cca 3V a za R hodnotu odporu 100Ω, bude získána orientační hodnota pulzu $I=0,03A$. To znamená, velice nízký proud z hlediska kapacity článku, ale později budou vyzkoušeny i silnější pulzy.

V krátkém návratu ohledně porovnání měření mezi osciloskopem (obrázek 11) a měřícím přípravkem se záznamem dat (obrázek 13), bude rozhodnuto, že nová metoda je přesnější. Nedochozí totiž k pravděpodobně nevhodnému převodu dat AD převodníkem v osciloskopu, jelikož zde není nastavováno měřítko mřížky, což poskytuje značnou výhodu, protože na osciloskopu by musela být pravděpodobně v mnoha případech přenastavena vždy měřítko tak, aby se trefila do správného záznamu.

10.3. První změřená přechodná napětí „TMV“

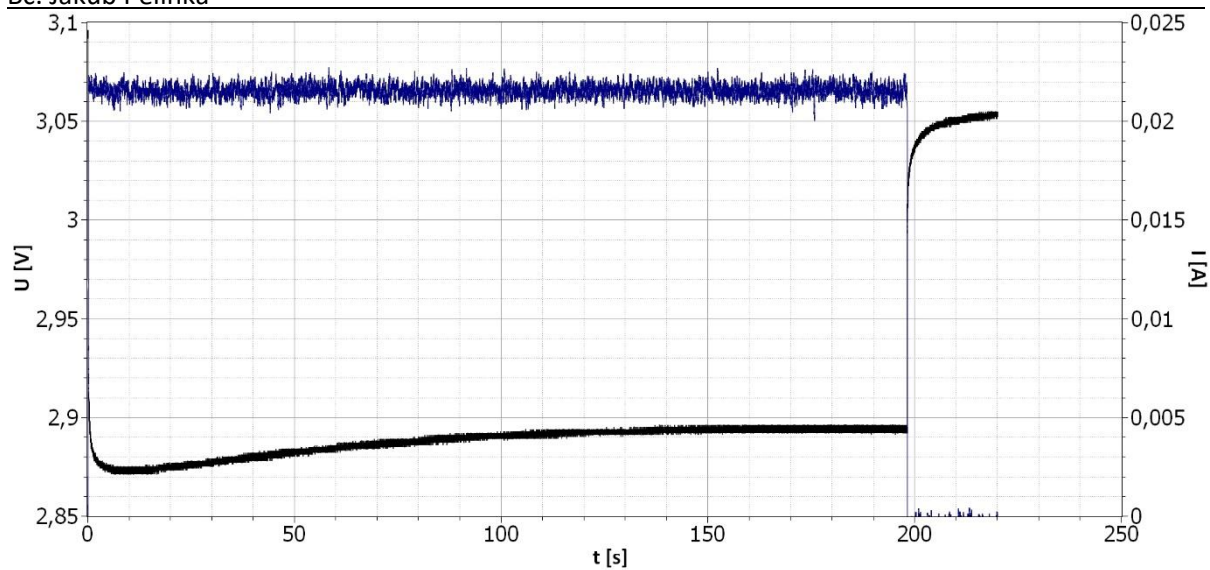
Nyní bude proveden návrat zpět k pokusu s impulzem, kde by teoreticky mělo přibližně platit $I=0,03A$. Pro tyto testy byly nově vybrány další vzorky, konkrétně se jedná o články č. 03 a 38. Jeden z normálního prostředí, druhý z prostředí o teplotě 60°C.



Obrázek 14 - Vzorek 38, 100 Ohm (napětí – černá, proud - modrá)

V grafu je vidět, pokles napětí po připojení zátěže a následně jeho obnovování. Lze tedy usoudit, že přípravek je nastaven správně a lze takto SEI vrstvu v článku ověřit. Data jsou změřena na vzorku č.: 38 – zvýšená teplota skladování. Proud odpovídá přibližně předpokládané hodnotě 0,03A, z grafu je patrné, že jeho maximální hodnota odpovídá asi 0,023A. Data proudu jsou výrazně zašuměna i po jejich filtraci, je to dáno právě velmi nízkou měřenou hodnotou a nepřesnostmi měřicího přístroje. Dalším poznatkem je, že napětí v tomto případě mělo před odpojením zátěže tendenci stoupat a můžeme tvrdit, že SEI vrstva nebyla v tomto případě rozrušena kompletně. Nicméně v dalších měřeních bude doba prodloužena. Pro některé z dalších měření také nebude předpokládána takto nízká zátěž.

Hodnoty pro vzorek z normálního prostředí budou uvedeny nyní. Jedná se o vzorek 03. Zde byla prodloužena délka trvání impulsu a je již vidět, že došlo k ustálení napětí při připojení zátěže. Dále je vhodné zmínit, že při obou testech byla hodnota proudu z článku téměř stejná, ačkoli ustálené napětí článků by bylo rozdílné. Bude to znamenat pravděpodobně rozdílný stav nabití článků.



Obrázek 15 - Vzorek 03, 100 Ohm (napětí - černá, proud – modrá)

Nyní je připraven experiment, který lze použít k vyhodnocení a určení parametrů SEI vrstvy. Vyhodnocení těchto dat bude určeno na základě dalších měření a teorií.

11. Měření a zpracování dat

11.1. Parametry pro správné měření

Pro správný postup dalších měření a zachování všech předpokladů pro správné měření, je nutné nepřekročit SoC článku během jednoho vybíjecího impulsu. To znamená, že nebude v tomto pulsu překročena hodnota náboje odebraného z článku o velikosti 120 mC, avšak tato hodnota dle datasheetu odpovídá pouze pro odebíraný proud 1mA, pro který platí nominální kapacita 12 Ah a což určitě nebude naším případem. Bude tedy uvedena tabulka s danými hodnotami, vypočtenými na základě odebíraných proudů. Náboj lze vypočítat jako:

$$Q = It [A, s] \quad (1.7)$$

, kde I je proud do zátěže a t je čas připojení zátěže.

Nominální kapacita [Ah]	Nominální kapacita [As]	Pro odebíraný proud [A]	Maximální odebraný náboj Q [C] (1%SoC)	Max. čas t [s] pro daný proud
12	43 200	0,001	432	432 000
11	39 600	0,01	396	39600
9	32 400	0,2	324	1620
8,5	30 600	0,5	306	612

Tabulka 3 - Shrnutí hodnot pro nepřekročení SoC

Dle uvedené tabulky 3 se lze dále orientovat při volbě časů zatěžovacích impulsů. V tabulce je uvedena nominální kapacita pro různé odebírané proudy z datasheetu článku, odebíraný proud, pro který byla změřena kapacita a v neposlední řadě odvozený maximální náboj k odebrání z článku a čas za který bude tento náboj odebrán v případě zatěžovacího pulsu o velikosti uvedeného proudu. V rámci těchto dat bude vhodné vytvořit tabulku dostupných rezistorů pro použití a předpokládané hodnoty odebíraných proudů a nábojů. Jelikož sérioparalelní kombinace odporů, a tedy vytváření různých zátěží, jsou nekonečné, uvedeme pouze některé pro lepší orientaci ve volbách časů a zátěží.

R [Ω]	I [A]	Nominální kapacita [As]	Q _{max} [C]	t _{max} [s]
100	0,03	≈39 000	≈390	≈13 000
32,5	0,09	≈36 000	≈360	≈4 000
10,3	0,29	≈31 800	≈318	≈1 097
4,6	0,65	≈30 000	≈300	≈461

Tabulka 4 - Orientační maximální časy pro danou zátěž

11.2. Kalendář experimentů

Z hodnot vypočtených a odvozených v tabulce 4 vyplývá, že když v kterémkoliv případě zátěže nebude překročen čas 5 minut, nemůže v žádném případě dojít k překročení SoC. Dále bude uveden zjednodušený kalendář měření, který byl aplikován na jednotlivé články. Data z většiny těchto měření budou uvedena a popsána níže.

Začátek stárnutí:						
05.12.2018						
Datum	Dny	Vzorky	Poznámka	Zátěž	Doba zatížení	
1. 28.02.2018	85	19, 20, 48	Kalibrace pro měření na ostatních vzorcích, pokusné experimenty pro osciloskop	xxx	xxx	
2. 07.03.2018	92	03, 38	Vyrušení SEI vrstvy	100Ω	180	
3. 11.03.2018	4	03, 38	Vyrušení SEI vrstvy II	32,5Ω	180	
4. 15.03.2018	4	03, 38	Experiment s cyklem	32,5Ω	60	
5. 15.03.2018	100	10, 11	Vyrušení SEI vrstvy	10,3Ω	60	
6. 18.03.2018	3	10, 11	Vyrušení SEI vrstvy II	10,3Ω	60	
7. 19.03.2018	104	21, 23, 30	Měření změny napětí po vyjmutí z pece po dobu týdne při 25°C	xxx	xxx	
8. 22.03.2018	4	10	Vyrušení SEI vrstvy III	32,5Ω	60	
9. 22.03.2018	4	11	Vyrušení SEI vrstvy III	100Ω	60	
10. 26.03.2018	104+7	21, 23, 30	Vyrušení SEI vsrtvy	6,8Ω	60	
11. 09.04.2018	121	01, 04, 06	Vyrušení SEI vsrtvy	6,8Ω	60	
12. 09.04.2018	121	13, 22, 25	Vyrušení SEI vsrtvy	22Ω	60	
13. 09.04.2018	121	26, 41, 43	Vyrušení SEI vsrtvy	22Ω	120	
14. 12.04.2018	2	21, 23, 30	Test obnovy SEI (2dny)	6,8Ω	60	
15. 13.04.2018	10/24	21, 23, 30	Test obnovy SEI (10 hodin)	6,8Ω	60	
16. 21.04.2018	133	ostatní	Vyrušení SEI vrstvy	11,7Ω	120	
17. 25.04.2018	4	ostatní	Vyrušení SEI vrstvy II	11,7Ω	120	

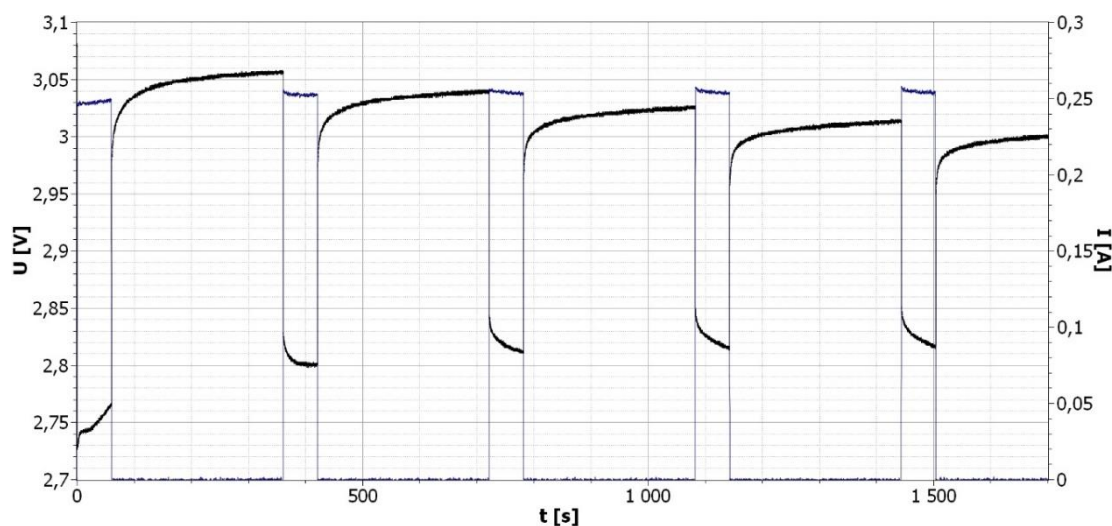
Tabulka 5 - Kalendář experimentů

11.3. Měření rychlosti odbourání SEI vrstvy

První experimenty byly popsány již výše a nebude jim nyní věnována pozornost. V následující části experimentu bude testováno a měřeno obnovení SEI vrstvy a ověření teoretické znalosti, že SEI vrstva se obnoví v rámci několika dní.[10]

Prvním měřeným pokusem bylo, jak rychle dochází ke zničení SEI vrstvy, respektive, zda k rozrušení dochází i v době, kdy je článek připojen ke krátkému proudovému pulzu a následně odpojen. Měření na článkách bylo provedeno pomocí cyklů s parametry:

- 1 minuta impuls do zátěže $10,3\Omega$
- 5 minut relaxace

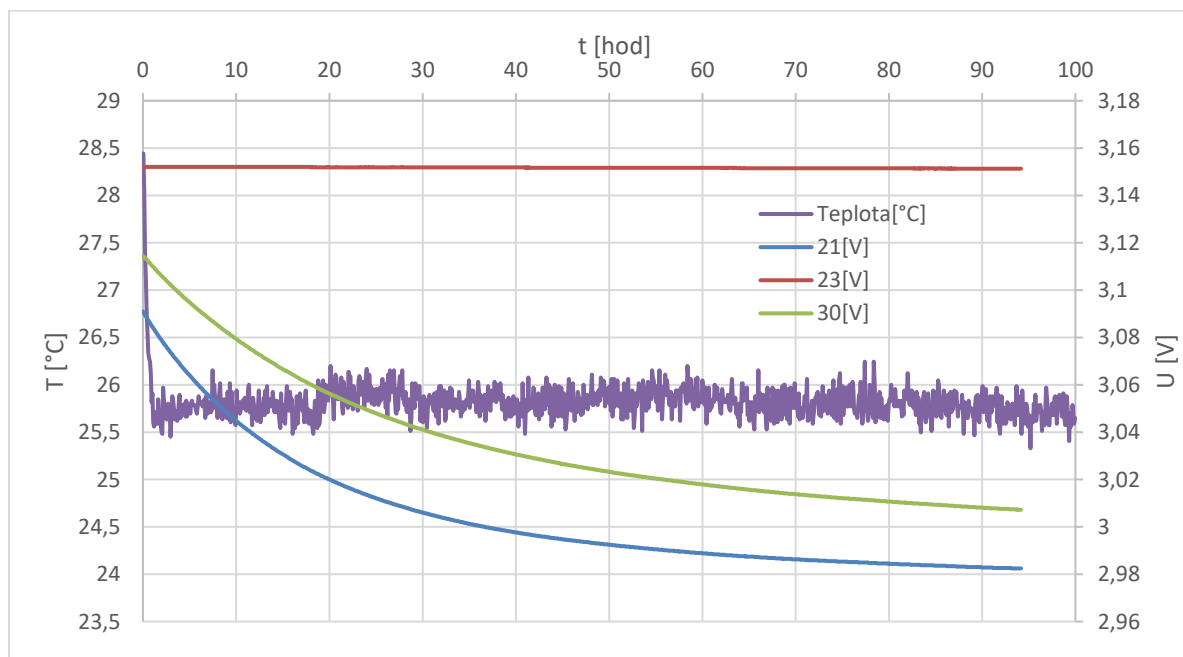


Obrázek 16 - Vzorek 10, cyklování 1/5 minut, $10,3\Omega$, černá - napětí, modrá - proud

Z obrázku 16 není zcela patrné, zda během 1. relaxace docházelo k dalšímu rozpouštění SEI vrstvy, avšak bude-li předmětem zkoumání změna v dalších cyklech, může být prohlášeno, že v době prvního připojení zátěže došlo ke značnému narušení SEI vrstvy, která již v dalším cyklu připojení nebyla natolik silná, aby výrazně ovlivnila pokles napětí. Lze z toho částečně vyvodit, že SEI vrstva jistě souvisí s velikostí vnitřního odporu, na kterém dochází k úbytku napětí, který se projevuje právě poklesem napětí na zátěži. Tvar poklesu napětí ve druhém připojení zátěže je více k pravému úhlu a SEI vrstva zde ještě nějaký podíl jistě má. V dalších připojeních zátěže, dochází ke stejnému poklesu napětí a je možné zde vliv SEI vyloučit. V případě dalších průběhů napětí, je zaznamenán schůdkovitý pokles napětí při relaxačních dobách. Jev se bohužel nepodařilo objasnit, ale bylo z jeho hlediska přistoupeno na test článků z pece, zda jsou v pořádku.

11.4. Ověření stavu zdraví článků z pecí

Bylo připraveno měřicí pracoviště pro měření změny napětí článku po vyjmutí z pece po dobu jeho chladnutí. Na měřené vzorky 21, 23 a 30 byly bezprostředně po vyjmutí naletovány vývody pro záznam napětí, spojeny s teploměry a byly umístěny do komory o konstantní teplotě 25°C. Pro záznam dat byl použit laboratorní osciloskop. Vynesená data do grafu jsou znázorněna obrázkem 17.



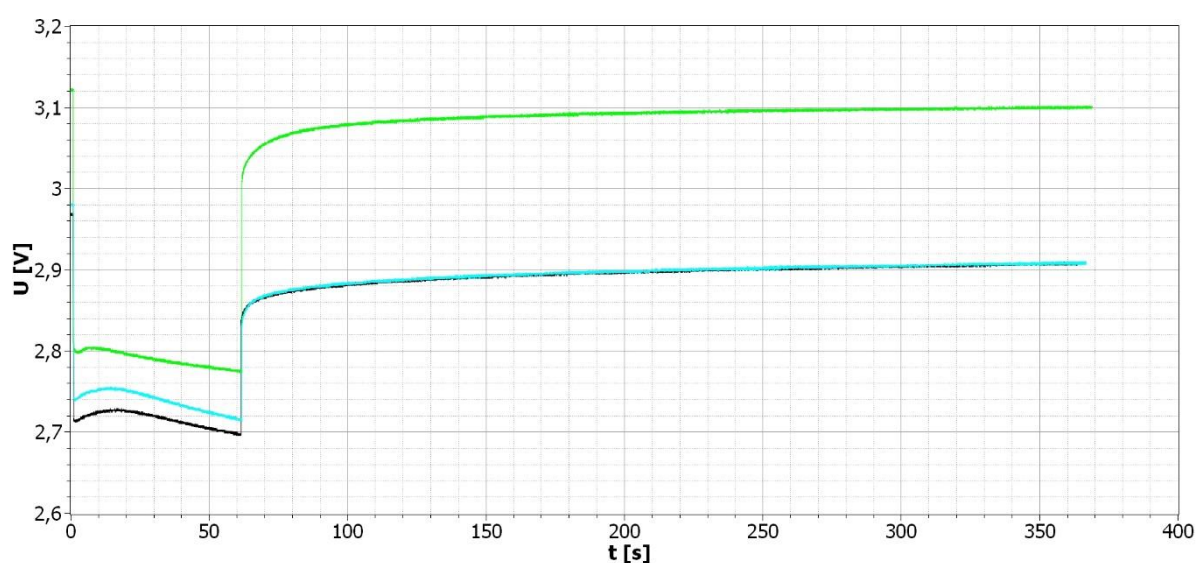
Obrázek 17 - Relaxace napětí naprázdno článků po vyjmutí z pece

U 2 ze 3 měřených vzorků lze pozorovat odlišné chování, konkrétně jim značně klesá napětí do ustáleného stavu značně odlišného od napětí naprázdno uvedeného v tabulce 2. Nejpravděpodobnějším vysvětlením proč tomu tak je, může být stav, kdy došlo ke značnému poškození vnitřní struktury článku. Je možné se v tomto případě opřít o kapitolu 5, kde bylo uvedeno, že vyšší teplota vede k rozpouštění manganu v elektrolytu a ztrátě kapacity.[4] Vyšší teplota tedy vede ke ztrátě kapacity, což by mohl být tento případ. Zajímavé je, že napětí článku č. 23 se téměř nezměnilo. To lze odůvodnit neznámou historií článků.

Na základě těchto informací se můžeme zkusit podívat na SEI vrstvu, která by v těchto případech měla být odlišná. Články byly změřeny pro zatížení s parametry:

- 1 minuta zatížení do zátěže 6,8Ω

Graf je znázorněn na obrázku 18 a může z něj vyplývat, proč v tomto případě došlo k rozdílnému chování změny napětí při odpočinku mimo pec. Z průběhu napětí bylo usouzeno, že k parametrům poklesu a obnovení napětí pro vzorky 21 a 30 došlo k výraznějšímu rozdílu napětí mezi dvěma časy, a je možné vydedukovat, že SEI vrstva byla v tomto případě větší. Důvodem, který k tomu vede, jsou dva momenty v průběhu napětí. Konkrétně se jedná o bezprostřední okamžik minimální hodnoty napětí po připojení zátěže a okamžik, kdy došlo k obnovení (odbourání SEI vrstvy) napětí na maximální úroveň během připojení zátěže. Lze k tomu přistoupit ze dvou důvodů: za prvé, doba trvání odbourávání SEI je značně vyšší oproti vzorku 23 a za druhé, rozdíl v hodnotě absolutní velikosti napětí je také vyšší.



Obrázek 18- Změření SEI vrstvy článků (21 - černá, 23 - zelená, 30 – azurová) po 104 dnech v peci

Konkrétně lze odečíst hodnoty pro pokles mezi udávanými body cca 20mV pro vzorek 21 a 30 a přibližně 10mV pro vzorek 23. S odbouráváním SEI lze pozorovat časy cca 15s pro 21 a 30 oproti vzorku 23, pro který trvalo rozrušení SEI asi 7s. Z toho lze vyvodit, že na článku 30 byla SEI vrstva rozšířenější, avšak proč tomu tak bylo, není možné jasně určit kvůli neznámé historii článku před vložením do pece.

Je možné přistoupit k teorii, která je založena na vzniku SEI vrstvy. SEI vrstva vzniká reakcí lithných iontů a jejich spotřebováním. [5]

To znamená, že silnější SEI vrstva, spotřebuje ke svému vzniku více Li iontů. Což může mít za následek snížení potenciálu článku a především úbytek nosičů náboje a snížení kapacity. Důležité tedy je, že s přihlédnutím k této myšlence je každý další rozvoj SEI vrstvy v tomto článku nežádoucí, protože svým růstem spotřebovává nosiče potřebné k přenosu náboje pryč z článku.

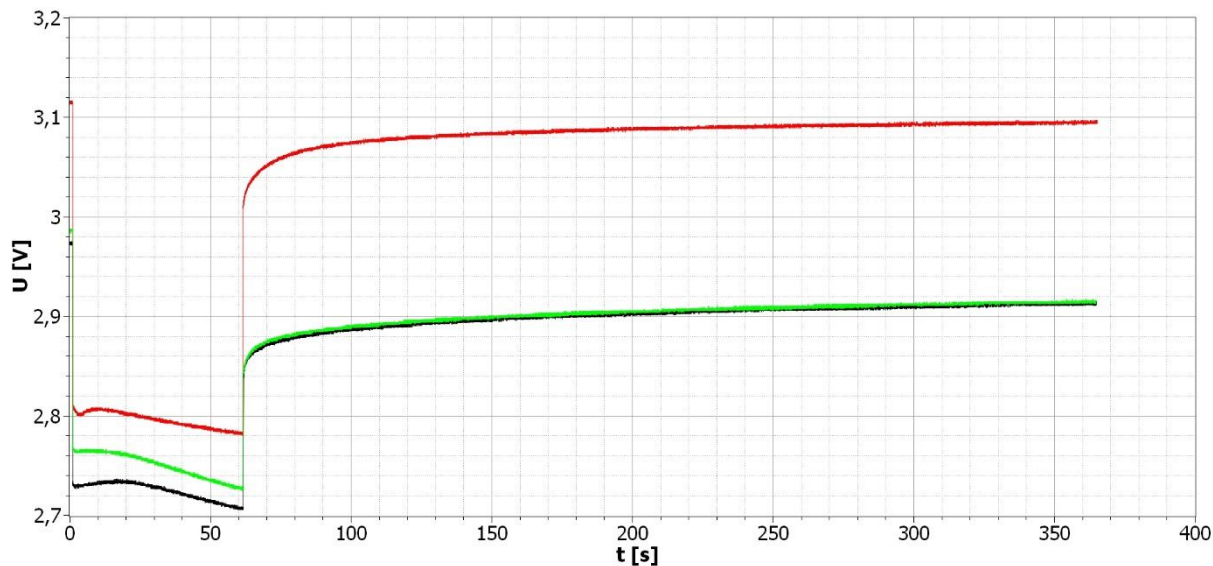
11.5. Měření rychlosti obnovy SEI vrstvy

Snaha bude tedy zaměřena k dalšímu testu, který opět pomůže s celkovým hodnocením vrstvy SEI. Vzhledem k situacím, kdy záleželo nebo alespoň nebylo možné opomenout historii článku, bylo rozhodnuto o vyrušení SEI vrstvy na některém z použitých vzorků a zjištění její obnovy. Bylo tak učiněno opět v rámci vzorků 21, 23 a 30. Tím bude mimo jiné ověřeno, zda rychlost tvorby SEI záleží na úrovni nabití.

Po vyrušení SEI vrstvy na člancích byly na 48 hodin uloženy do místnosti a přibližně konstantní pokojové teplotě, aby bylo vliv teploty možné zanedbat. Po 48 hodinách byly články změřeny opět impulsem s parametry:

- 1 minuta zatížení do zátěže $6,8\Omega$

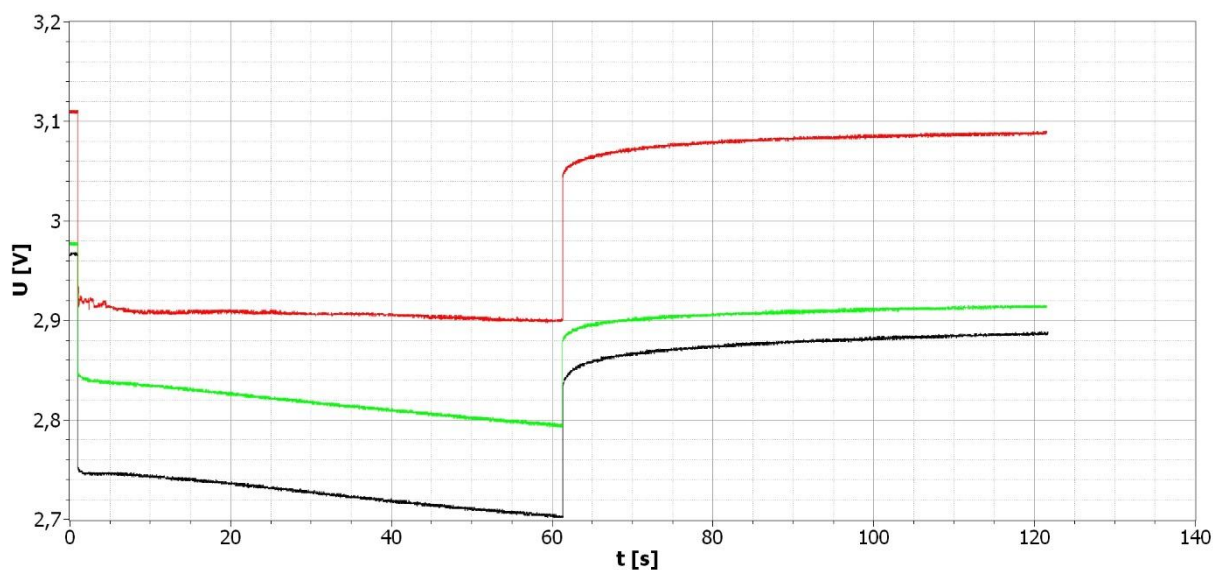
Změřená data byla opět vynesena do grafu na obrázku 19. Z uvedených průběhů lze ověřit tvrzení, že SEI vrstva vzniká během několika dní.[10] Dále je možné z průběhů vyčíst, že v každém článku byla SEI vrstva obnovena do jiné míry na základě tvaru průběhu. To bude souviset s různým SoC (jiný počet lithných iontů, které jsou potřeba k pasivaci elektrod).



Obrázek 19 - Měření obnovy SEI vrstvy po 2 dnech (21 - černá, 23 - červená, 30 - zelená), 1min/6,8Ω

Obnovu SEI vrstvy však ještě nebude opuštěno, nyní bude testování zaměřeno na případnou rychlejší tvorbu SEI a to konkrétně po 10 hodinách od posledního měření a odbourání pasivace. Vzorky 21, 23 a 30 tedy byly podrobeny dalšímu testu se stejnými parametry jako u testu po 2 dnech. Výsledky měření jsou zaznamenány na dalším grafu v obrázku 20. Pro lepší přehlednost byla zkrácena doba záznamu relaxace článku. Ze záznamu

je patrné, že k obnově pasivační vrstvy dochází už po několika hodinách od měření. K tvorbě SEI vrstvy i zde dochází v různých mírách, což nasvědčuje různému stavu nabití článků. Plyne z toho však další záležitost týkající se použití článků a jejich skladování v praxi. Budou-li články přerušovaně zatěžovány a bude tak umožněna opakovaná pasivace a depasivace elektrody v článku, bude probíhat spotřeba lithných iontů potřebných k přenosu náboje do zátěže, což může značně snížit životnost článku. Je však uvažováno o větších proudech (stovek mA), které budou v relativně krátkém časovém intervalu schopny dostatečně rozrušit SEI, aby byla umožněna její obnova.



Obrázek 20 - Měření obnovy SEI vrstvy po 10 hodinách (21 - černá, 23 - červená, 30 - zelená), 1min/6,8Ω

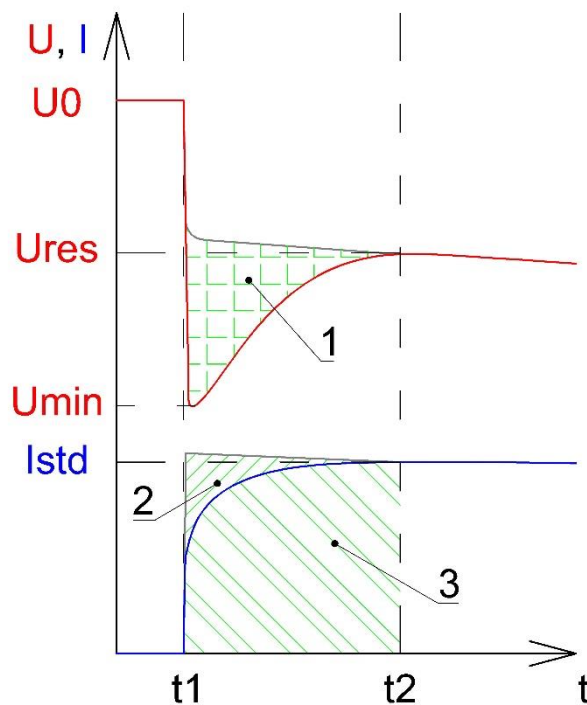
Dalším podnětem k testování vzniku SEI by mohlo být zatížení malým proudem v řádech jednotek mA.

12. Vyhodnocení vlivu SEI vrstvy

Nyní bude uvažována teorie, jak správně vyhodnotit vznik, míru a parametry SEI vrstvy. Přístupů k této problematice může být více. Jedním z nich může být vyhodnocení přes pokles napětí během přechodné doby, problémem v této oblasti by mohly být různé stavy SoC článků. Navrácením se k obrázku 13 uvedenému dříve, lze pozorovat, že ačkoliv napětí byla o pár desítek mV rozdílná, u proudu k tomuto rozdílu nedochází. To vede k dalšímu možnému vyhodnocení a to přes proudy.

12.1. Možnosti vyhodnocení

V tomto případě může být použita matematika. Konkrétně bude uvažována rovnice (1.7), kde je počítán náboj. Nyní bude postup obdobný. Ale nejdříve bude vysvětlen postup



Obrázek 21 - Princip vyhodnocení SEI vrstvy (červená - napětí, modrá - proud)

pomocí obrázku 21. Na obrázku jsou znázorněny orientační průběhy napětí a proudu pro články bez SEI vrstvy (šedé průběhy) a se SEI vrstvou. Rozdíl je patrný na první pohled. V okamžiku připojení (t_1) zátěže dojde k poklesu napětí do úrovně U_{min} , která souvisí se stavem článku (dle průběhů uvedených v předchozí kapitole). Ale také s tloušťkou SEI vrstvy, která ovlivňuje vnitřní odpor.[6] Následuje

odbourání SEI vrstvy do doby t_2 a následně ustálení na vybíjecí křivce platné pro daný článek. Pro proud platí, že narůstá kvůli zvýšenému vnitřnímu odporu pomaleji, než v případě bez SEI vrstvy. V obrázku 21 vidíme označené oblasti 1 – 3. Oblast 1 souvisí s vyhodnocením na základě poklesu napětí, kde by byla získána pseudo hodnota o velikosti odpovídající vrstvě SEI. Pokud bude zaměření orientováno na oblast proudu, může být v celku spolehlivě vypočítána hodnota potřebného náboje k odbourání vrstvy. Jedná se o oblast 2. Bylo uvažováno takto: Oblast č. 3 je náboj odcházející z článku do zátěže. V momentě, kdy se jedná o článek bez SEI, odchází

veškerý náboj pryč do vnějšího obvodu připojeného k článku. V okamžiku, kdy je článek pasivován, je nárůst proudu zpomalen vlivem odbourávání pasivační vrstvy, která část náboje pojme k restrukturalizaci. Je uvažováno, že tento náboj bude roven doplňku do průběhu proudu bez SEI vrstvy, bude se tedy jednat o oblast 2. Při vyhodnocení a výpočtu se dopustíme drobné chyby, jelikož nebude znám přesný průběh proudu bez pasivace. Chyba bude spočívat v tom, že bude uvažováno s průběhem proudu, kdy v době t_1 dojde k nárůstu proudu na hodnotu ustáleného proudu I_{std} . Vzhledem k průběhu proudu, který byl měřeními dokázán, jako přibližně konstantní, se touto myšlenkou dopustíme pouze zanedbatelné chyby.[11]

12.2. Vyhodnocení pomoci „práce do zátěže“

Pokud bude vzata v potaz varianta proudu i napětí, obrátíme se na výpočet výkonu. Respektive musí být zahrnut také čas, který je pro různé články rozdílný, a tím je dosaženo práce potřebné k odbourání SEI. Myšlenku je objasněna následující rovnicí pro výpočet výkonu a práce.

$$P(t) = U(t) * I(t) [W] \quad (1.8)$$

$$W(t) \cong P(t) * \Delta t [J] \quad (1.9)$$

Dále pak lze vypočítat celkovou práci jako součet jednotlivých elementů.

$$W = \sum_{i=1}^n W_i(t) \quad (1.10)$$

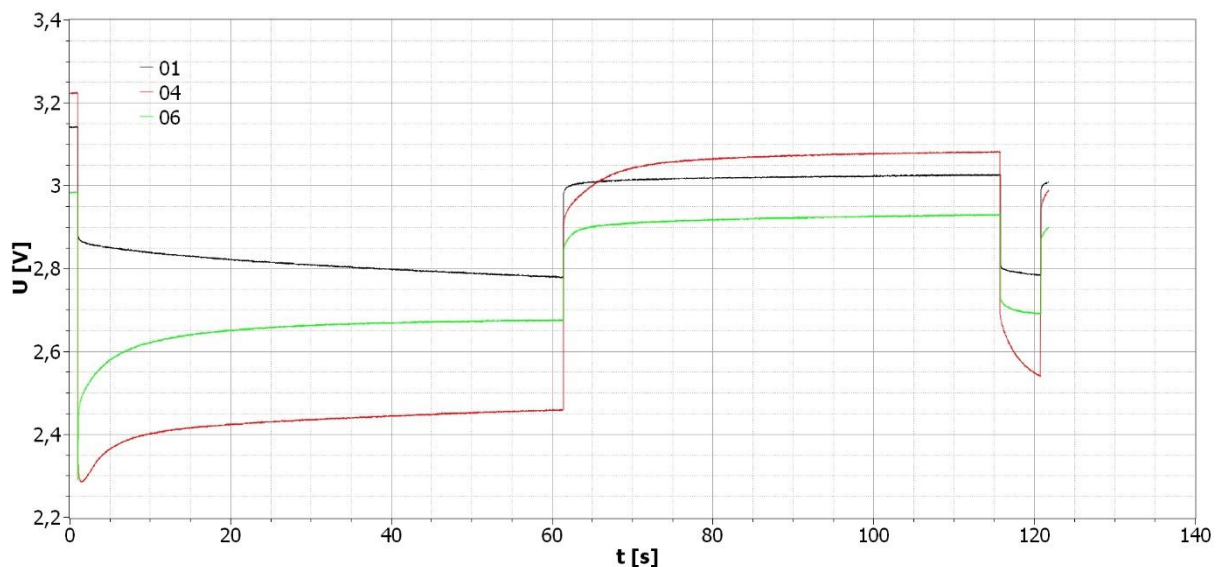
Postup bude v tomto případě následující. Budou změřeny průběhy U a I všech zbývajících článků a následně bude vypočtena práce, kterou vykonaly. K tomu bude vypočtena práce, kterou by vykonaly bez pasivační vrstvy (z aproximovaných průběhů U a I). Následně budou tyto dvě hodnoty práce od sebe odečteny a získáme práci potřebnou k odbourání SEI vrstvy.

13. Závěrečné měření a vyhodnocení

Pro finální experiment budou určeny parametry měření. Určeny budou díky náhodně vybraným vzorkům, které budou změřeny pro různé parametry. Na základě změřených průběhů bude dále rozhodnuto, jaká délka impulzu a zátěže bude nejvhodnější pro odbourání SEI a následný výpočet jejich parametrů.

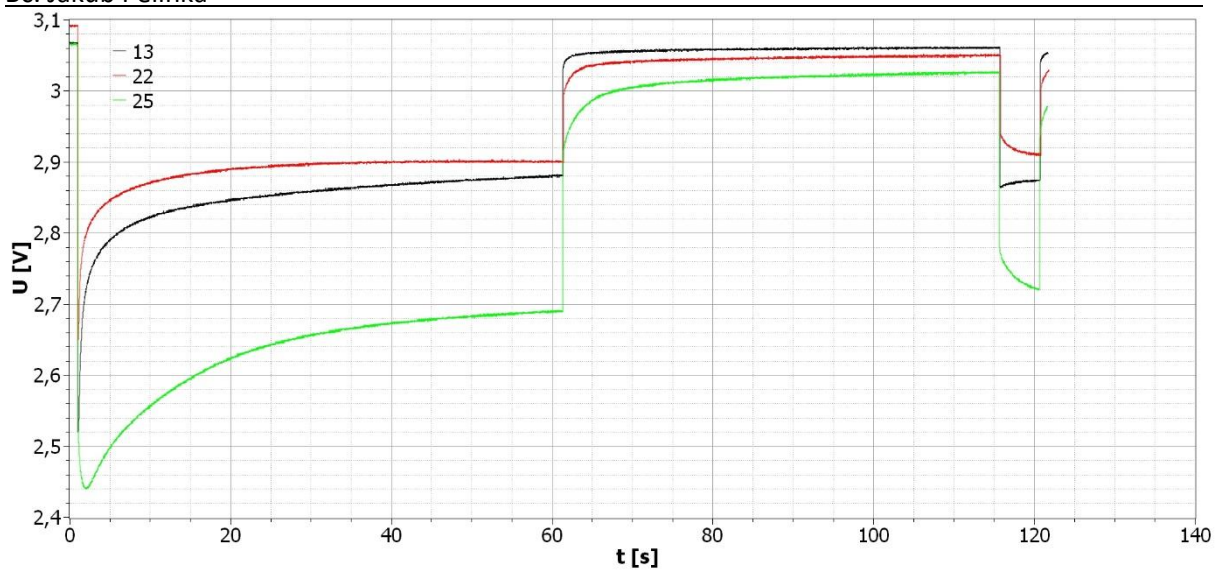
13.1. Stanovení parametrů pro závěrečný test

Náhodně vybrané vzorky jsou následující a jsou vždy zastoupeny 3 články z každého prostředí: 01, 04, 06, 13, 22, 25, 26, 41, 43. Vzorky byly změřeny pomocí impulzů dle tabulky 5. Výsledky měření jsou znázorněny v obrázku 24, 25 a 26.



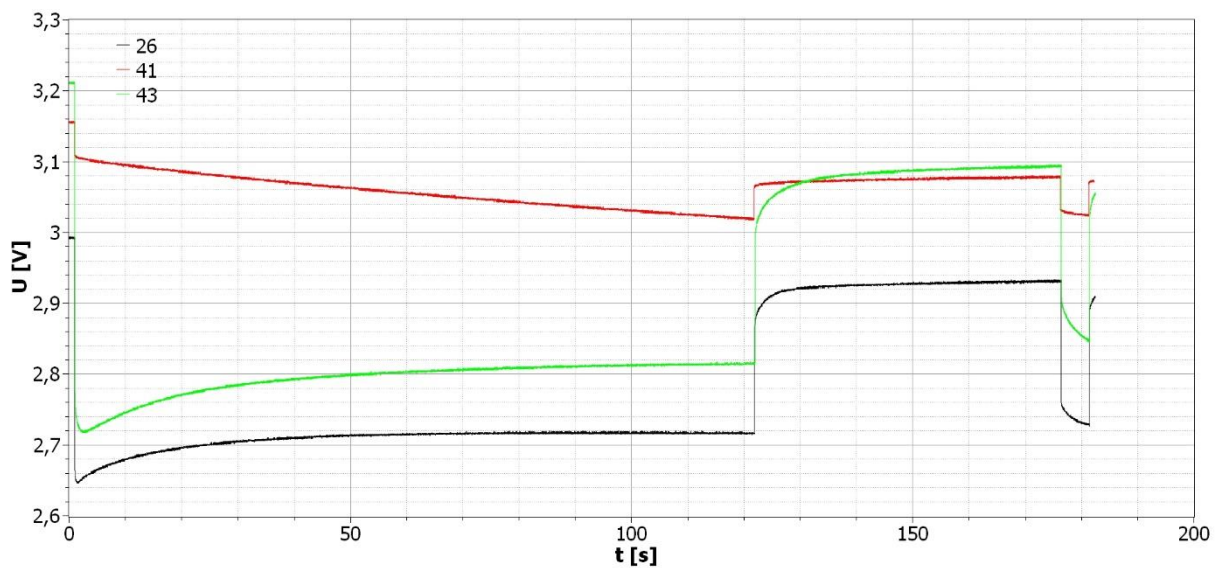
Obrázek 22 - Vzorky 01, 04 a 06, 1min/6,8 Ω

Pro impuls 1 minuta do zátěže 6,8 Ω jsou průběhy napětí zobrazeny v obrázku 22. Vzhledem k vývoji napětí je tento impuls nedostačující a nedochází ke zcela jasnému odbourání SEI vrstvy. Pro následující obrázek 23 platí obdobně. Impuls 1 minuty zatížení do zátěže 22 Ω jednoznačně SEI vrstvu nerozruší.



Obrázek 23 - Vzorky 13, 22 a 25, 1min/22Ω

Pro následující obrázek 24 a impuls 2 minutové zátěže 22Ω dochází dle tvaru napětí k nejlepšímu rozrušení, ale stále nedostačujícímu pro další vyhodnocování.



Obrázek 24 - Vzorky 26, 41 a 46, 2min/22Ω

13.2. Závěrečné měření a vypočtené hodnoty pro posouzení vlivu SEI

Na základě experimentů uvedených v předchozí podkapitole bylo rozhodnuto o následujících parametrech k dostatečnému vyhodnocení vrstvy SEI:

- 2 minuty zatížení do zátěže o velikosti 11Ω

Zátěž byla v tomto případě docílena paralelní kombinací dvou výkonových rezistorů o hodnotě 22Ω . Po tomto rozhodnutí byly vyjmuty z pece poslední vzorky článků, které byly následně po 5 dnech změřeny. V několika případech se nepodařilo SEI vrstvu změřit špatně zadaným měřením. Tyto špatně naměřené vzorky jsou z následujících uváděných dat vyloučeny.

Dále nebyla na některých vzorcích SEI vrstva prokázána. Bude dále uvažováno, že důvodem, proč tomu tak je, jsou neznámé historie článků a neznámé stavy SoC.

Grafy k těmto měřením jsou vzhledem ke své obsáhlosti uvedeny v přílohách této práce. Jedná se o přílohy 1 – 10. Zde budou nyní uvedeny spočtené práce respektive náboje pro depasivaci elektrod dle postupu uvedeného výše s použitím rovnic 1.8 – 1.10.

Vypočtené hodnoty práce potřebné pro depasivaci						
Normální prostředí						
č. vzorku	Po 133 dnech			Po 4 dnech		
	Práce do zátěže při SEI W [J]	Práce do zátěže bez SEI W [J]	Práce potřebná k depasivaci W [J]	Práce do zátěže při SEI W [J]	Práce do zátěže bez SEI W [J]	Práce potřebná k depasivaci W [J]
5	57,15	57,37	0,22	78,27	78,43	0,16
8	59,12	60,26	1,14	79,88	80,67	0,79
28	65,47	66,05	0,58	x	x	x
35	72,81	73,22	0,41	x	x	x
40	81,87	83,03	1,16	81,82	82,86	1,04
44	63,4	64,75	1,35	x	x	x
45	61,31	63,15	1,84	x	x	x

Tabulka 6 - Práce potřebné k depasivaci - část 1. normální prostředí

Z dat v tabulce 6 je patrné, že neznalost historie jednotlivých článků je do značné míry problémem, který zanáší do měření chybu. Vzorky měly být před uložením do normálního prostředí a před započítáním stárnutí depasivovány proudovým pulzem. Vzhledem ke špatnému naplánování experimentu nelze z těchto hodnot udělat kvalitní závěr. Hodnoty jsou v širokém

rozmezí a nelze přesně určit, zda jsou něčím ovlivněny. Podíváme-li se na část, která byla změřena po 5 dnech v běžném prostředí, pozorujeme široké rozmezí také. Tomu by bylo možné přisoudit různý stav Soc článků. Nyní bude probрана další část vypočtených hodnot.

V následujícím případě na základě hodnot uvedených v tabulce 7 je možné usoudit, že všechny hodnoty potřebné k odbourání SEI vrstvy jsou obdobné velikosti kolem 1,1J. Je možné, že tyto hodnoty lze porovnat na základě toho, že teplo vyrovnalo rozdíly mezi jednotlivými stavy nabití článků. Lze to vyvozovat i na základě velmi podobných prací získaných z článků. Na rozdíl od normálního prostředí, kde byla práce do zátěže v intervalu $\approx 15J$.

Vypočtené hodnoty práce potřebné pro depasivaci						
Teplé prostředí +60°C						
č. vzorku	Po 133 dnech			Po 4 dnech		
	Práce do zátěže při SEI W [J]	Práce do zátěže bez SEI W [J]	Práce potřebná k depasivaci W [J]	Práce do zátěže při SEI W [J]	Práce do zátěže bez SEI W [J]	Práce potřebná k depasivaci W [J]
7	68,13	69,85	1,72	75,25	75,59	0,34
12	75,78	76,83	1,05	77,43	77,78	0,35
14	71,57	72,71	1,14	x	x	x
31	75,32	76,33	1,01	x	x	x
39	75,01	75,94	0,93	78,25	78,64	0,39

Tabulka 7 - Práce potřebné k depasivaci - část 2. teplé prostředí +60°C

I po 4 dnech, kdy vzorky byly umístěny v běžném prostředí a poté odbourání SEI znovu změřeno, jsou práce v minimálním rozestupu. Lze tedy předpokládat, že teplo dodávané při skladování maže rozdíly mezi jednotlivými články. Avšak je nutné uvažovat také v tom, že teplé prostředí pravděpodobně strukturu článků narušuje, důkazem toho je obrázek 17, kdy došlo ke značnému poklesu napětí oproti původnímu stavu před vložením do pece.

Posledním měřením byly vzorky uloženy v chladu. Uvedeny jsou v tabulce 8.

Vypočtené hodnoty práce potřebné pro depasivaci						
Chladné prostředí -18°C						
č. vzorku	Po 133 dnech			Po 4 dnech		
	Práce do zátěže při SEI W [J]	Práce do zátěže bez SEI W [J]	Práce potřebná k depasivaci W [J]	Práce do zátěže při SEI W [J]	Práce do zátěže bez SEI W [J]	Práce potřebná k depasivaci W [J]
16	79,14	79,46	0,32	79,69	79,99	0,3
17	66,22	66,76	0,54	x	x	x
24	77,11	77,67	0,56	x	x	x
29	72,94	73,52	0,58	x	x	x
32	78,51	79,39	0,88	80,12	80,39	0,27
33	85,15	85,85	0,7	x	x	x
34	80,65	81,51	0,86	80,23	80,51	0,28
36	80,65	81,28	0,63	81,27	81,63	0,36
37	69,79	70,28	0,49	x	x	x
46	71,62	72,75	1,13	75,5	75,73	0,23

Tabulka 8 - Práce potřebné k depasivaci - část 3. chladné prostředí -18°C

V tomto případě mohou být sledovány výrazně nižší hodnoty prací potřebných k depasivaci oproti předchozí situaci. Znamená to do jisté míry, že chlad procesy tvorby SEI vrstvy pravděpodobně zastavuje, popřípadě je do značné míry omezuje, což odpovídá i běžným úkazům pozorovatelným v přírodě, kdy například v zimním období dochází všeobecně k útlumu aktivit prvků života. Po odpočinku a opětovném změření po 4 dnech jsou hodnoty, u kterých bylo možné zaznamenat pasivaci, obdobné jako v předchozím případě.

U všech třech uvedených případů v tabulkách 1-3 nebylo možné u některých vzorků naměřit pasivaci, pravděpodobně se jedná o moment, kdy se pasivační vrstva u těchto článků ještě nestihla vytvořit.

14. Závěr

V práci byly podrobně popsány principy vzniku pevného elektrolytického rozhraní mezi elektrolytem a elektrodou a její chování na základě odborné literatury. Dále zde byly uvedeny možnosti měření, na základě kterých bylo možné vyhodnotit vznik SEI vrstvy v člancích. Byla navržena měřicí metoda, která byla upravována na základě několika měření, která prokázala nevhodnost zvolených přístrojů a záznamu dat. Po změně měřících přístrojů bylo vše uvedeno do stavu, kdy bylo možné měřit přechodné minimální napětí a dále vyhodnotit vliv SEI vrstvy. Připravené vzorky byly změřeny z mnoha ohledů.

Jedním z důležitých poznatků je rychlost opakované pasivace měřených vzorků. Tento poznatek přineslo měření, které poukázalo na obnovení SEI vrstvy již v řádu jednotek až desítek hodin. To může způsobit problémy při nepravidelné zátěži, kdy dochází k odbourání a opětovné tvorbě SEI vrstvy v případě odpojení zátěže. V důsledku to znamená ztrátu nosičů náboje a tak ztrátu kapacity. Ztrátu bohužel z naměřených dat nelze vyjádřit, k tomu by bylo potřeba komplexnější měření zahrnující nové články a měření celkové kapacity při přerušované zátěži.

Pro možnost lepšího vyhodnocení všech naměřených dat by bylo vhodné vzít zcela nové články, které budou vyrobeny z jedné elektrolytné směsi a budou mít tedy stejné parametry. V našem případě proběhla chyba, že vzorky nebyly před uložením do jednotlivých prostředí depasivovány proudovým impulsem, který by zajistil stejný počáteční stav všech článků.

Měření vzorků z jednotlivých prostředí uložení však prokázalo následující poznatky. V případě vzorků uložených v teplém prostředí došlo k vyrovnání parametrů SEI vrstev všech článků na základě vypočtené práce potřebné k jejich depasivaci, která činí přibližně 1,1J. V případě obnovení SEI vrstvy, která byla naměřena u části vzorků, u kterých již bylo možné zaznamenat po čtyřech dnech pasivaci, byla vypočtena práce potřebná k depasivaci na hodnotu přibližně 0,3J.

Pro vzorky uložené v chladném prostředí je možné na základě vypočtených prací potřebných k odbourání SEI říci, že chladné prostředí utlumuje procesy tvorby SEI vrstvy v článku. Velikost prací potřebné k depasivaci v těchto případech je kolem 0,6J. Tedy přibližně poloviční. V případě testu po čtyřech dnech je velikost potřebné práce stejná jako

v předchozím případě, to znamená, že ve vzorkách dochází k přibližně stejné rychlosti tvorby SEI.

Další vlivy na tvorbu SEI vrstvy a objasnění jejího rozpadu by mohlo být námětem pro další zkoumání v oblasti lithiových článků, ke kterému by bylo možné použít zjištěné informace v této práci.

15. Seznam použité literatury

[1] přednášky a cvičení předmětu B0M13AEZ

[3] Elektronická učebnice: ELUC [online]. Olomoucký kraj: MŠMT, 2015 [cit. 2018-05-17].
Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/>

[4] *Journal of Power Sources: the International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems*. Amsterdam: Elsevier B.V. ISSN 0378-7753.

[5] *Journal of industrial and engineering chemistry*. Easton: American Chemical Society, 1922.

[6] Battery University. *Battery University* [online]. Richmond: Cadex, c2003 [cit. 2018-05-08].
Dostupné z: <http://batteryuniversity.com/>

[7] LINDEN, David. a Thomas B. REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0071359788.

[8] University of Liverpool: Research: Department of Chemistry [online]. Liverpool: Department of Chemistry, University of Liverpool, 2018 [cit. 2018-05-17]. Dostupné z: <https://www.liverpool.ac.uk/chemistry/research/hardwick-group/research/>

[9] Randles circuit. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-05-17]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Randles_circuit

[10] BALBUENA, Perla B. First Principles Modeling of SEI Formation on Bare and Surface/Additive Modified Silicon Anodes. *U.S. DEPARTMENT OF ENERGY* [online]. Washington DC 20585: 1000 Independence Ave. SW Washington DC 20585, 2015, 2015 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/06/f23/es214_balbuena_2015_o.pdf

[11] dle ústních konzultací s Ing. Tomášem Reichlem a Ing. Pavlem Hrzinou (zaměstnanci ČVUT, Technická 2, Praha 6 – Dejvice) v datech 20. 02., 27. 02., 06. 03., 13. 03., 20. 03., 27. 03., 03. 04., 10. 04., 17. 04., 24. 04., 14. 05. 2018.

Seznam příloh

Příloha 1 – Vzorky 05, 08, 09, 19, 20 z normálního prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 133 dnech

Příloha 2 – Vzorky 05, 08, 09, 19, 20 z normálního prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 5 dnech odpočinku

Příloha 3 – Vzorky 28, 35, 40, 44, 45, 47 z normálního prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 133 dnech

Příloha 4 – Vzorky 28, 35, 40, 44, 45, 47 z normálního prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 5 dnech odpočinku

Příloha 5 – Vzorky 02, 07, 12, 14, 18, 31, 39 z teplého prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 133 dnech

Příloha 6 – Vzorky 02, 07, 12, 14, 18, 31, 39 z teplého prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 5 dnech odpočinku

Příloha 7 – Vzorky 15, 16, 17, 24, 27, 29 z chladného prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 133 dnech

Příloha 8 – Vzorky 15, 16, 17, 24, 27, 29 z chladného prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 5 dnech odpočinku

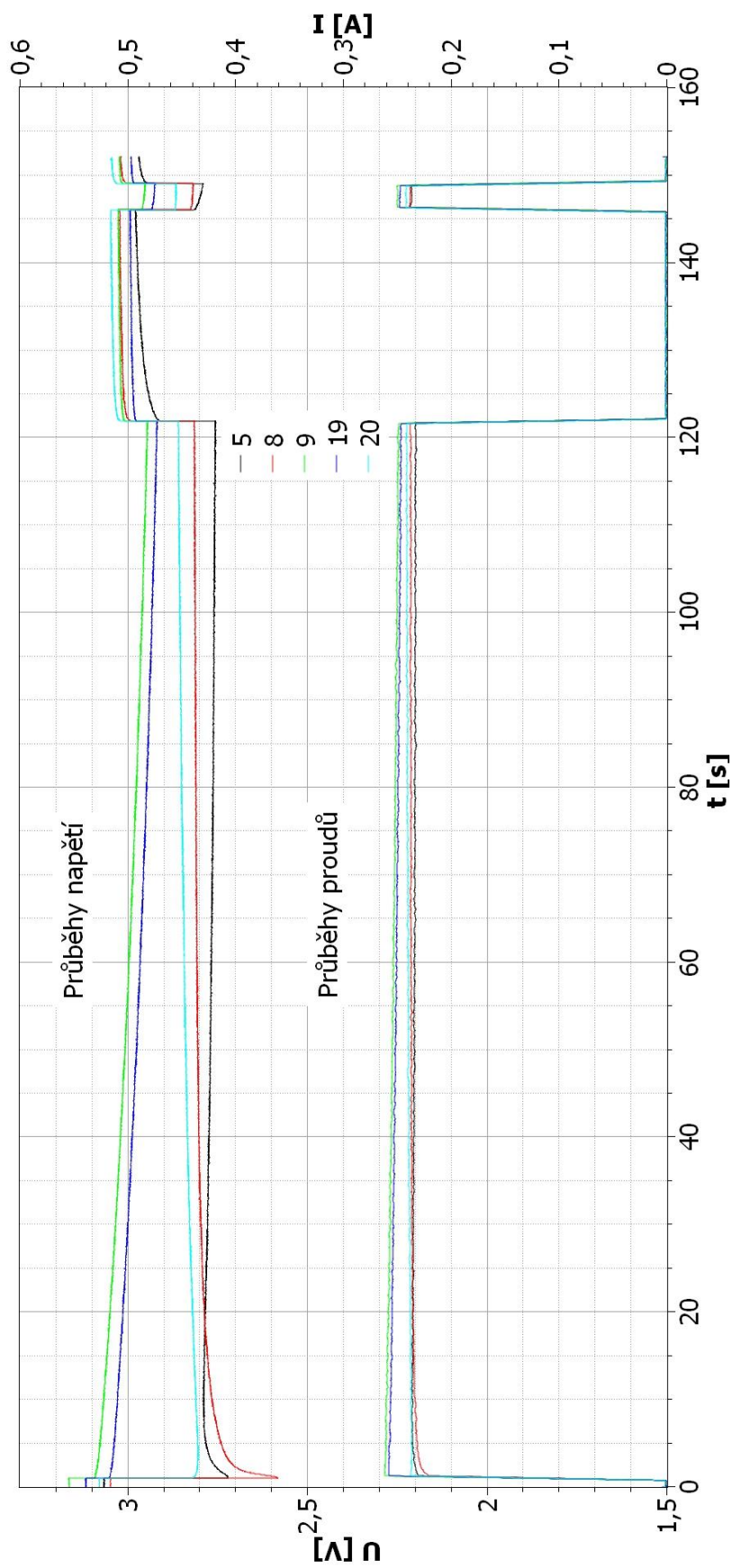
Příloha 9 – Vzorky 32, 33, 34, 36, 37, 42, 46 z chladného prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 133 dnech

Příloha 10 – Vzorky 32, 33, 34, 36, 37, 42, 46 z chladného prostředí; Impuls měření 2min/11Ω
po 5 dnech odpočinku

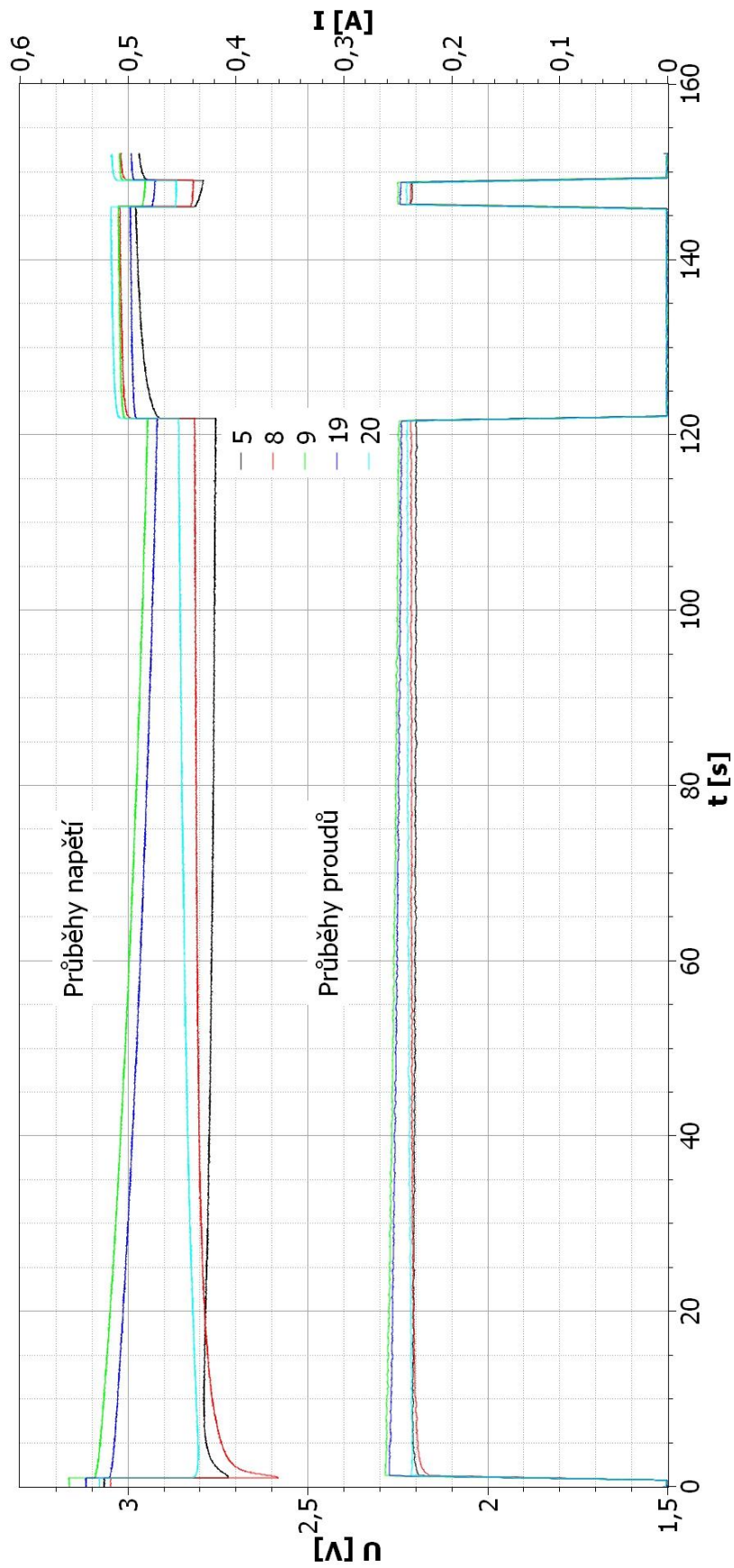
Příloha 11 – Datasheet článku firmy GlobTek, Inc.

Příloha 12 – Datasheet článku od firmy GMBPOWER

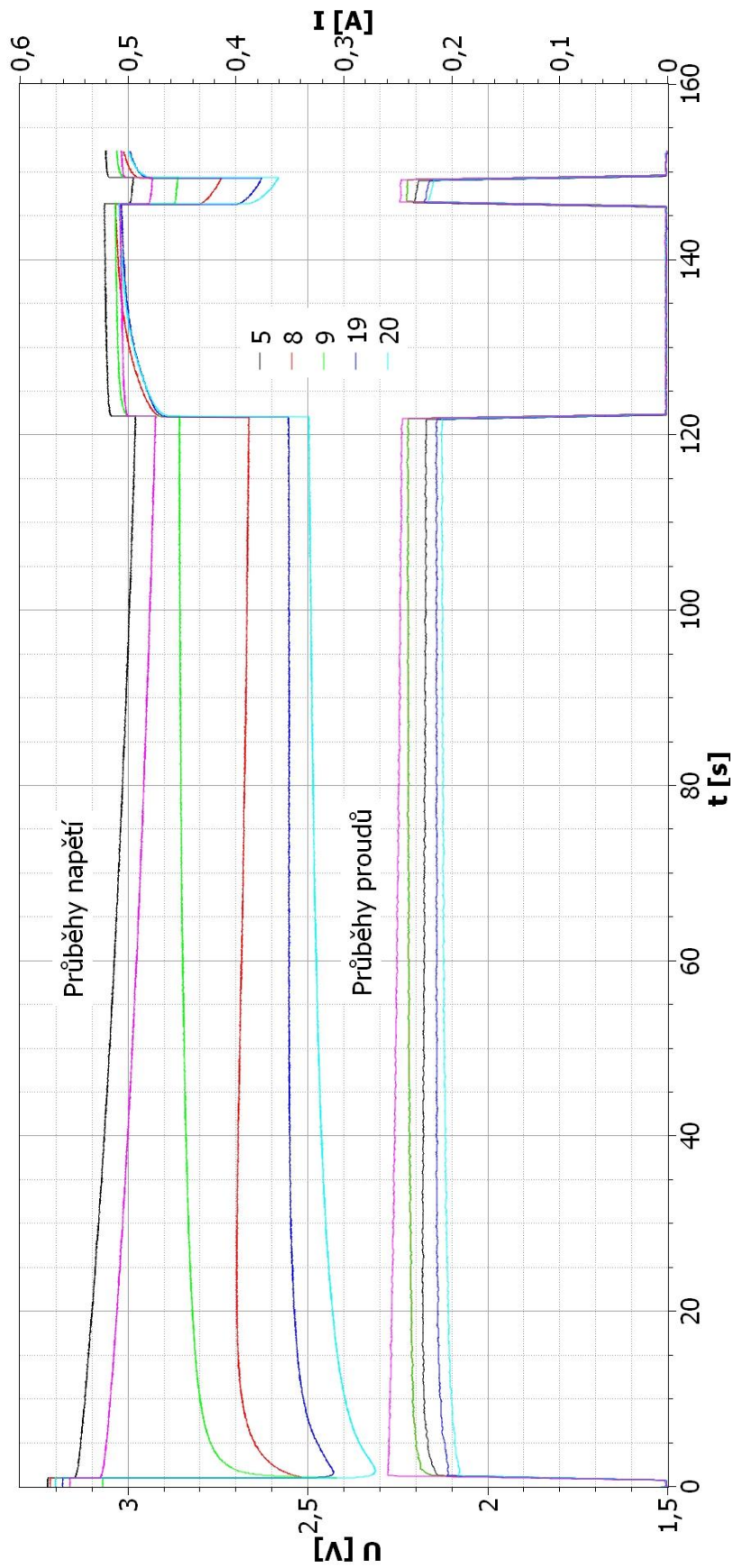
Příloha 1



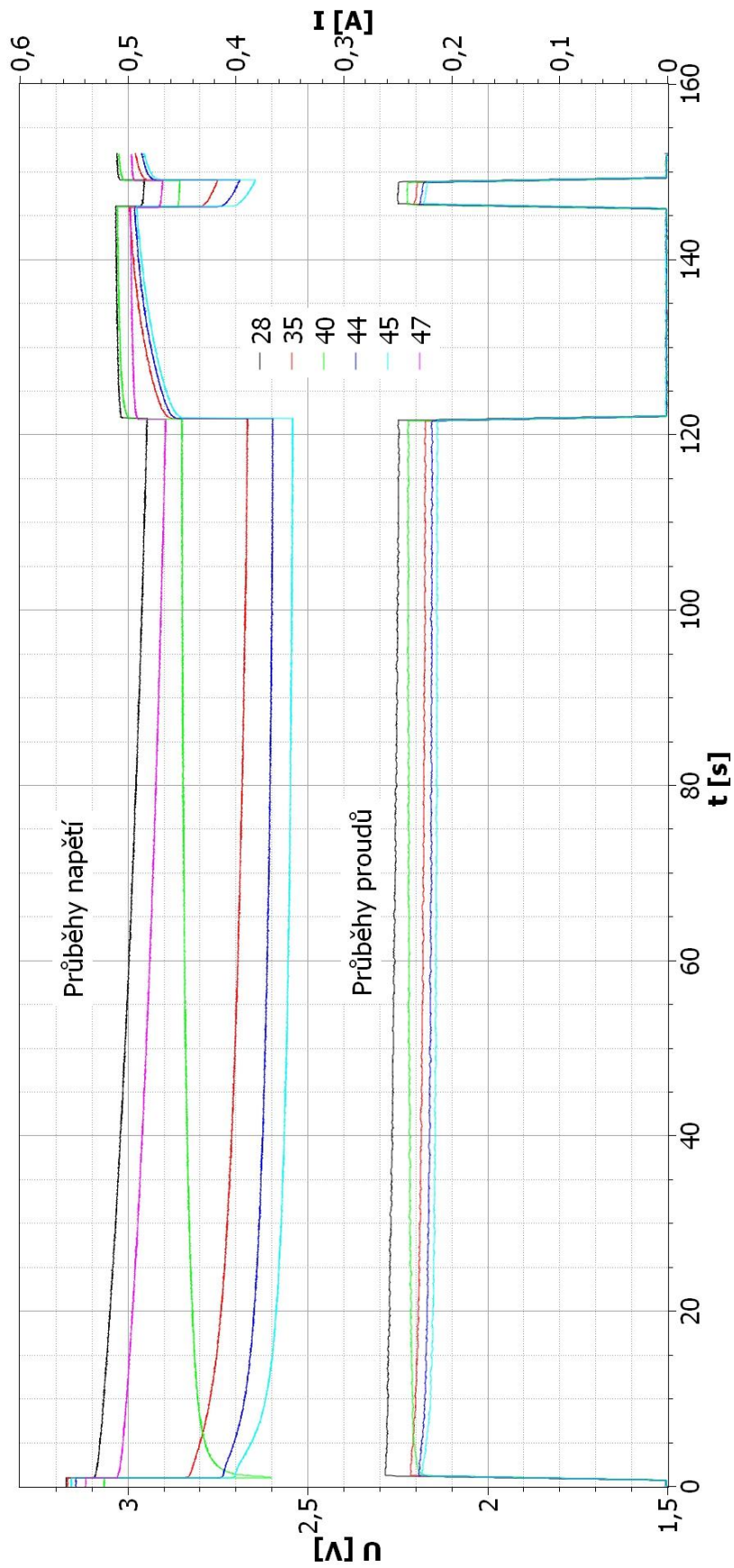
Příloha 2



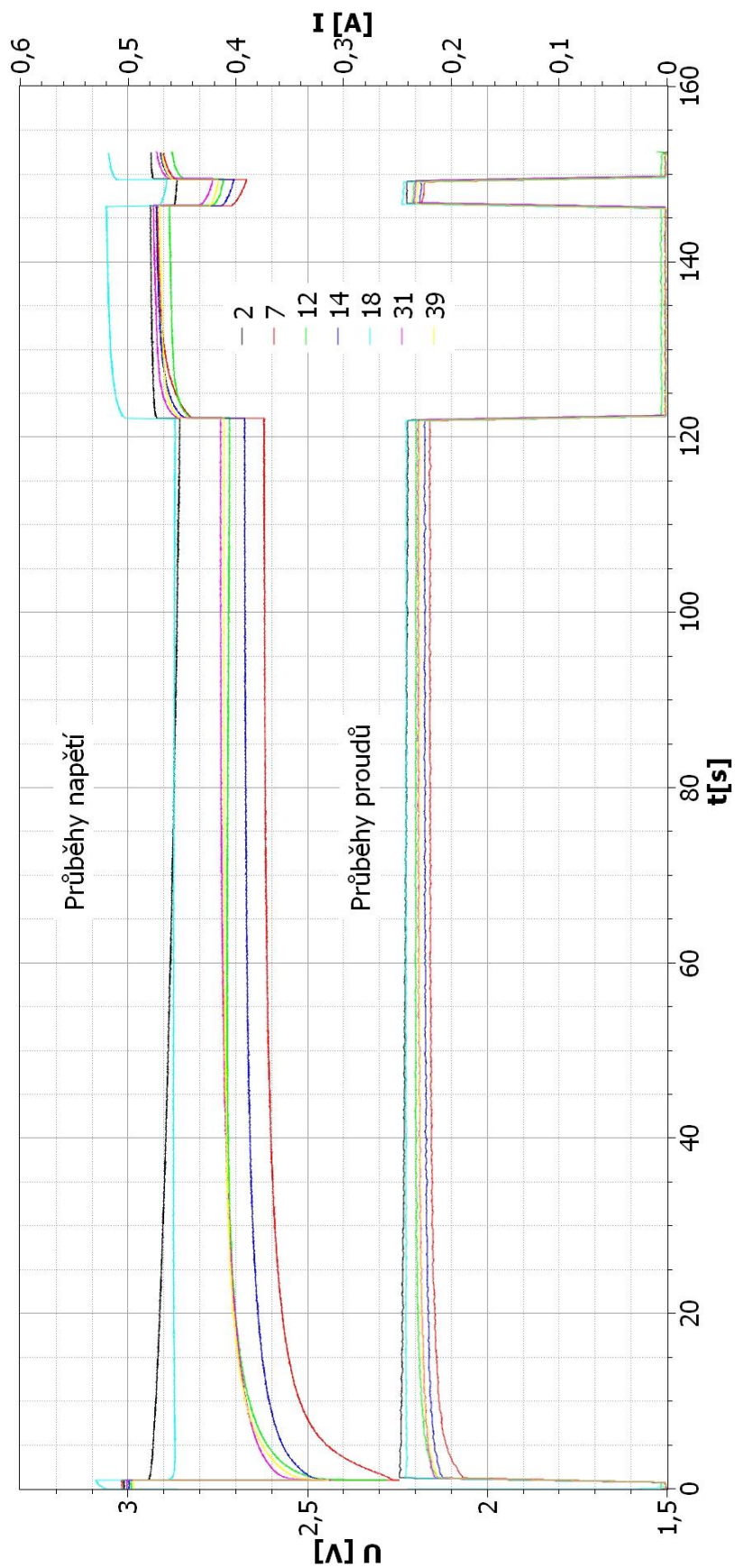
Příloha 3



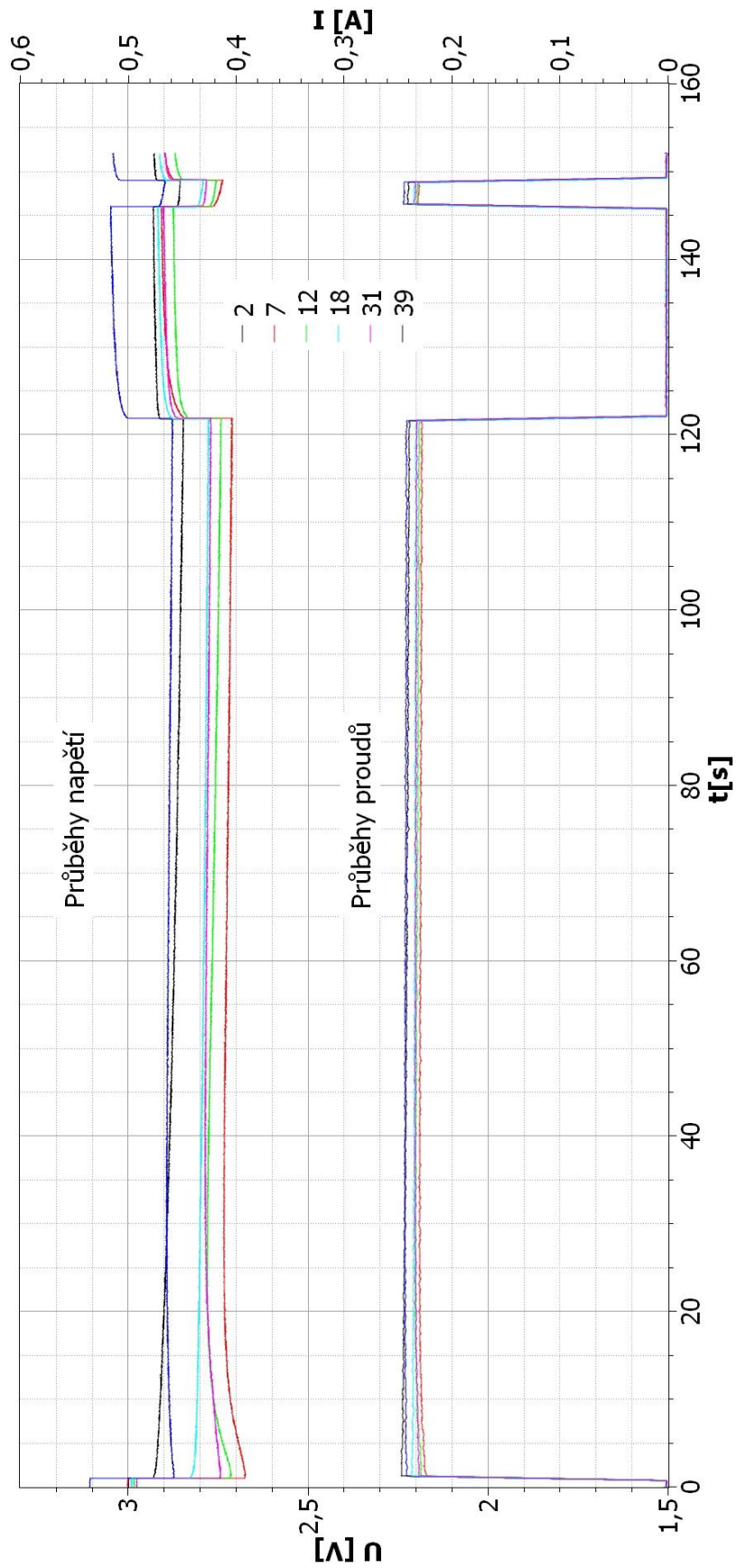
Příloha 4



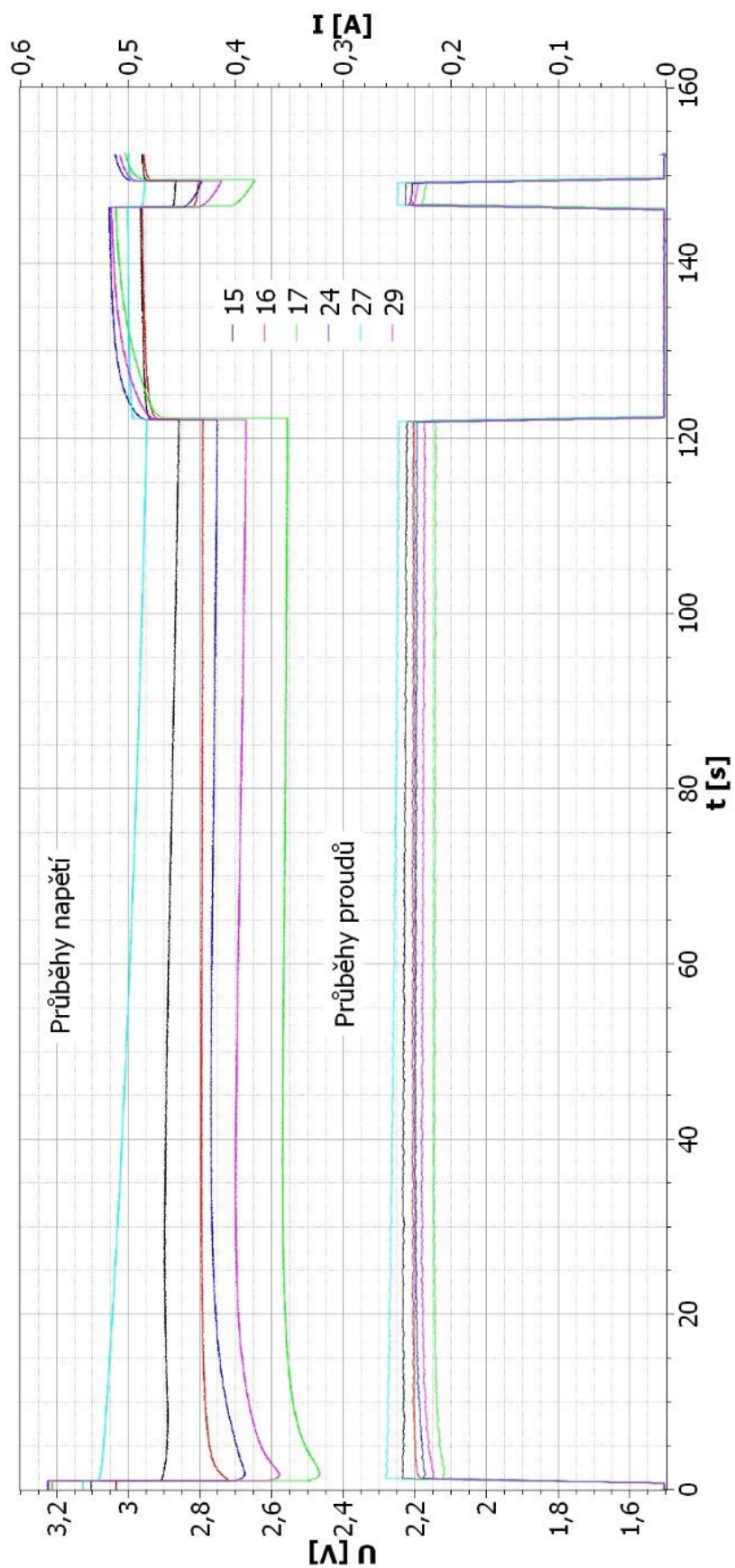
Příloha 5



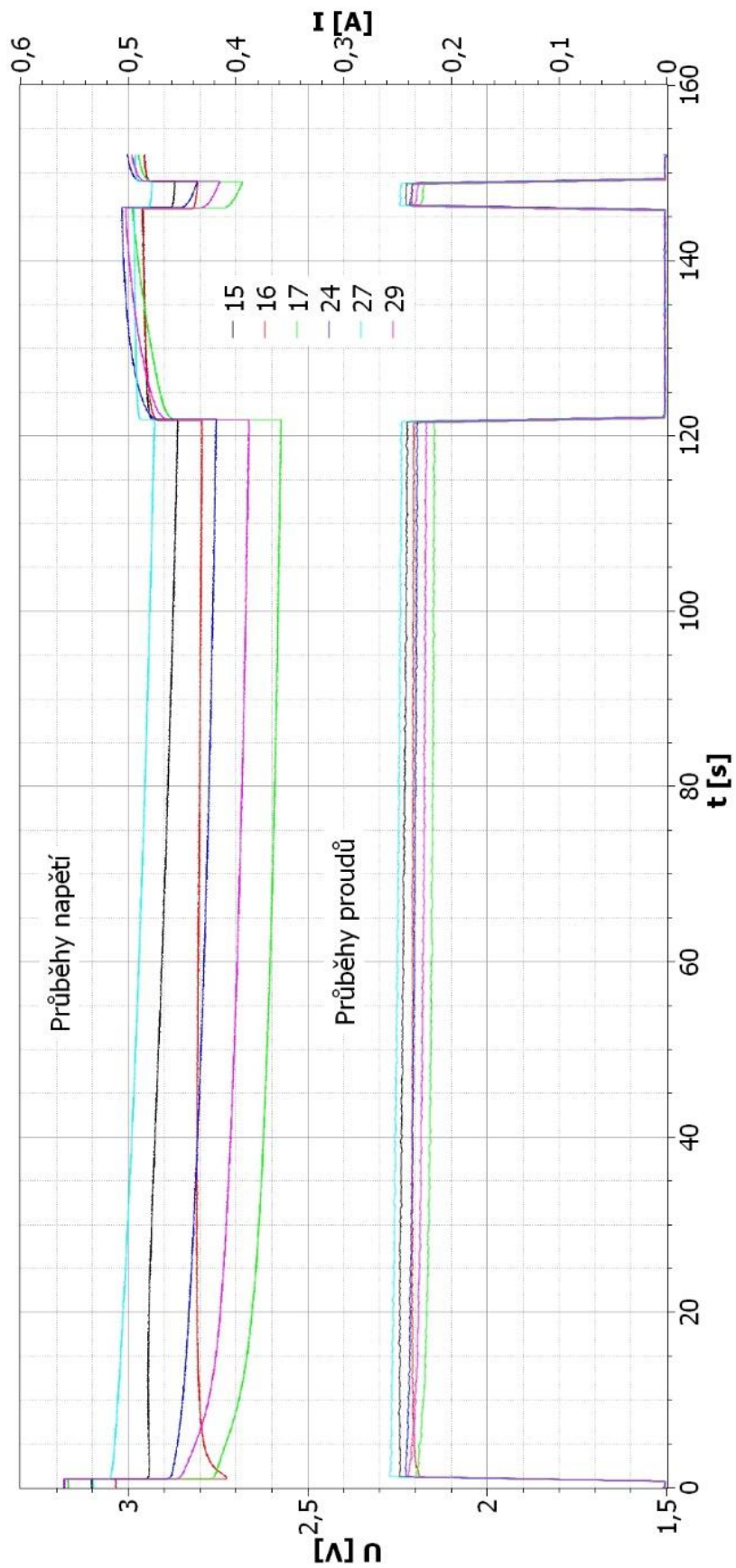
Příloha 6



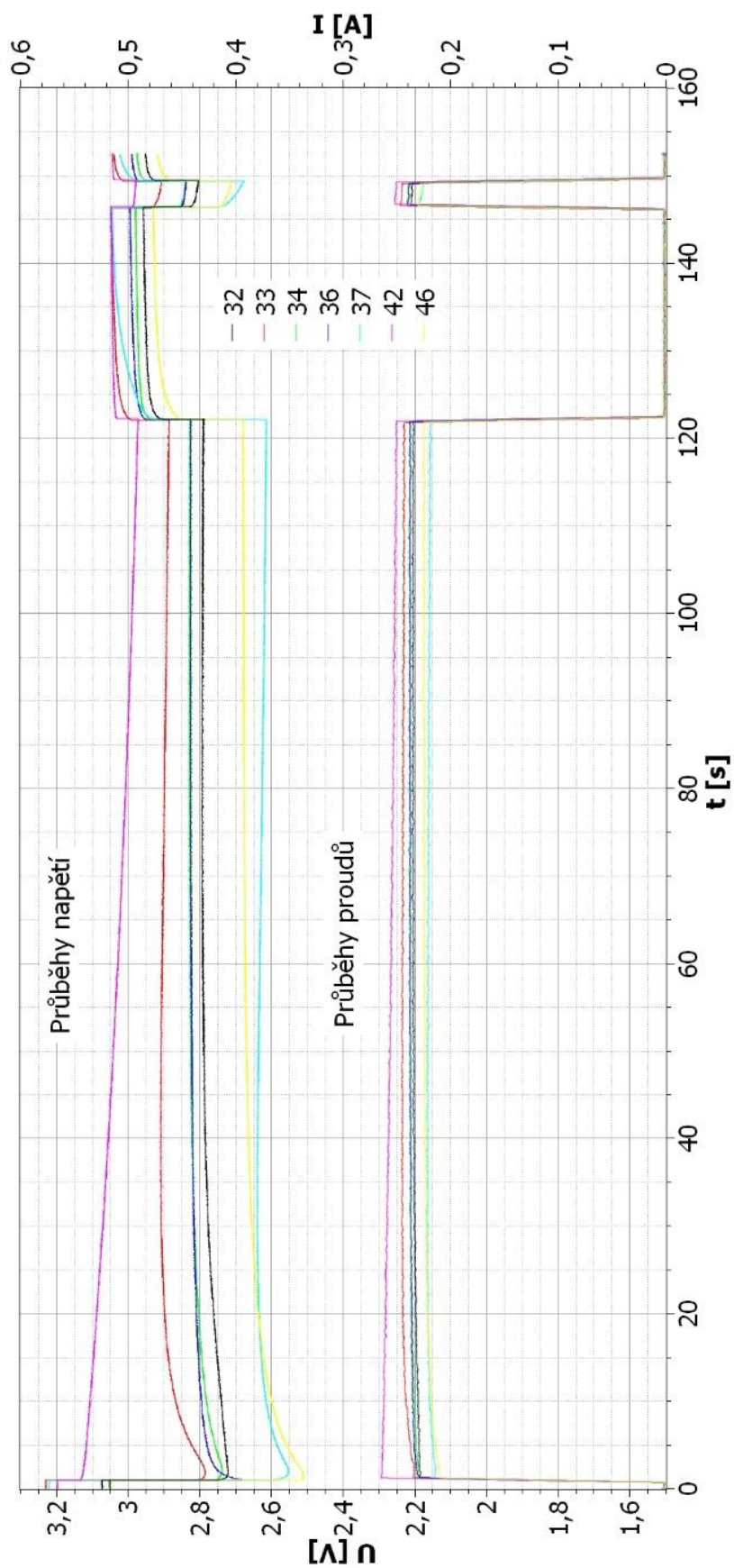
Příloha 7



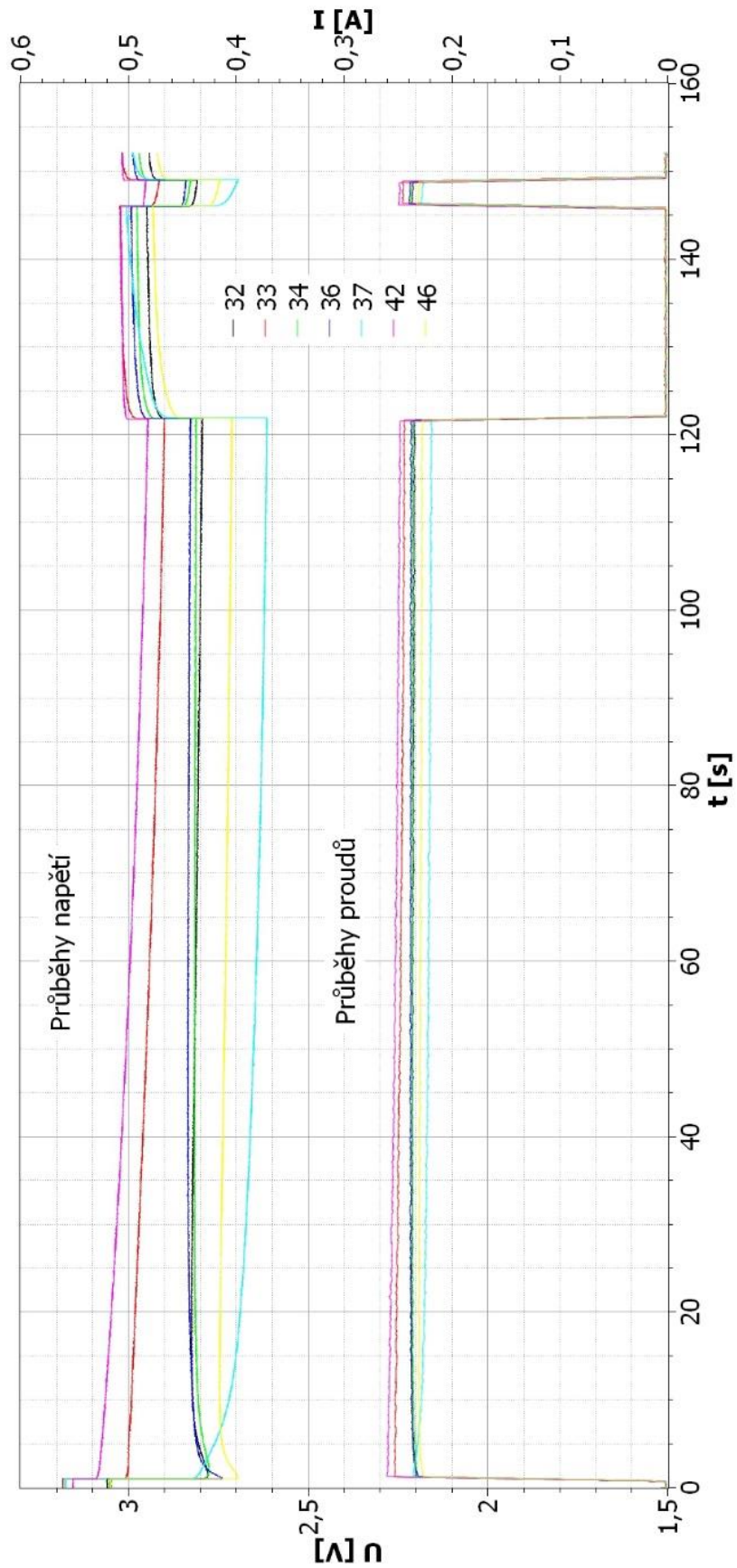
Příloha 8



Příloha 9



Příloha 10



Key Characteristics

High and stable operating voltage

Low self-discharge rate (less than 3% after 1 year storage at 25°C)

Operating temperature (-40°C ~ +60°C)

Hermetic glass-to-metal sealing

Nickel-plated steel container

Organic electrolyte

Spiral type

UL (MH48131), CE

http://database.ul.com/cgi-bin/XYV/template/LISEXT/1FRAME/showpage.html?name=BBCV2.MH48131&ccnshorttitle=Lithium+Batteries+-+Component&objid=1081630466&cfgid=1073741824&version=versionless&parent_id=1073747351&sequence=1

ISO9001:2008 approved

Warning

Fire, explosion and severe burn hazard.

Do not recharge, crush, disassemble, heat, above 212 F (100°C), incinerate, short circuit or expose contents to water.

Do not reverse the positive and negative pole of battery while using it.

Do not solder directly on the battery.

Dispose of used batteries promptly.

Please see latest guidelines, cautions and MSDS online:

<http://en.globtek.com/safety-cautions/>

Characteristics

Chemistry: Lithium Thionyl Chloride Li₂Socl₂ Batteries

Nominal capacity (1mA-2.0v) 12000mAh

Nominal voltage 3.0v

Max. constant current 2000mA

Max. pulse current 3000mA

Weight 125g

Volume 34.0 X 61.5mm

Workable temperature -40 ~ +60°C



Main Applications

Utility meters (electricity meters, water meters, gas meters.

Security systems (door lockers, smoke alarm sensors, detectors)

CMOS memory and RTC backup

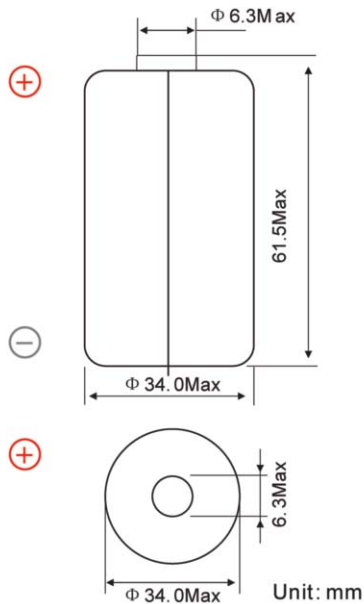
Vehicle tracking

Industrial clocks

Sea buoys, remote monitoring systems, industrial clocks

Military electronics

Note: Any information here is for reference only. Information is also dependent on actual conditions of use does not guarantee future performance. And subject to change.

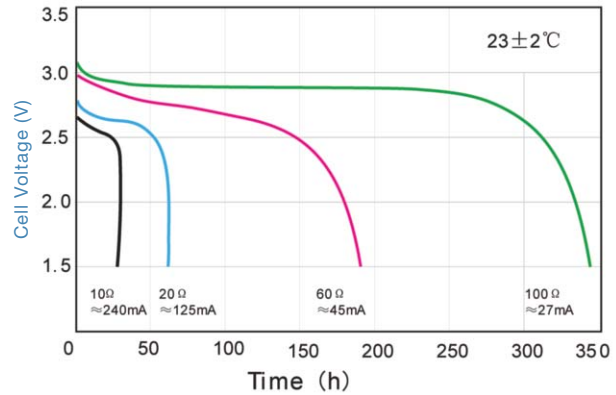


Available terminations:

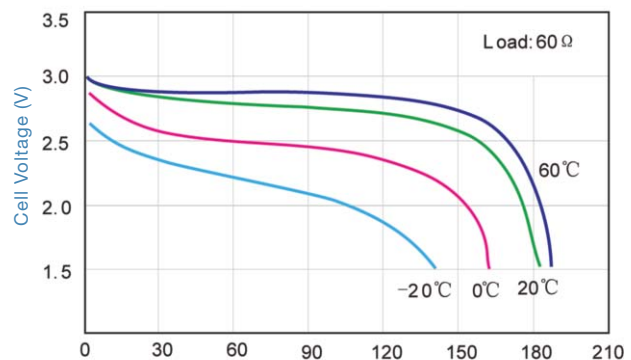
- /P axial pins
- T/PT2 radial pins
- /PT/TP polarized tabs

Available terminations can be made as requested.

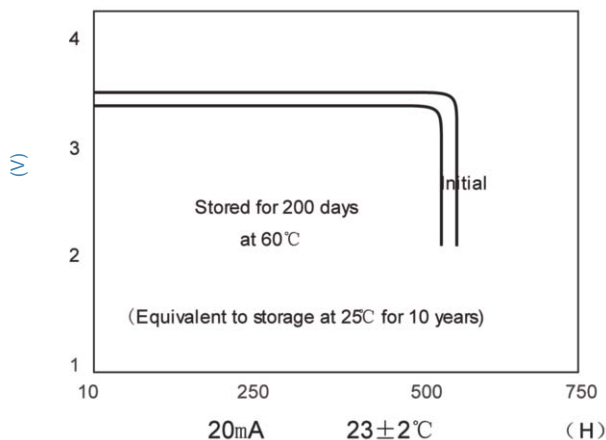
Voltage vs Temperature



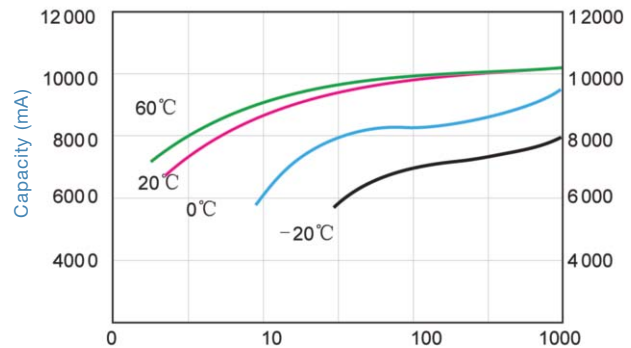
Discharge Characteristics



Storage Characteristics



Capacity vs Current



Note: Any information here is for reference only. Information is also dependent on actual conditions of use does not guarantee future performance. And subject to change.

LITHIUM BATTERIES



CR 34615
3.0V 11Ah

lithium-manganese dioxide batteries

Electrical characteristics

(Stored for one year or less)

◉ Nominal Capacity (10mA to 2.0V, at 25°C)	11Ah
◉ Nominal voltage	3.0V
◉ Max continuous discharge current	2000mA
◉ Max. Pulse current Current value is obtaining 2.0V cell voltage when pulse is applied for 15 seconds at 50% discharge depth at 25°C	3000mA
◉ Storage temperature	20°C ~ 30°C
◉ Operating temperature	-40°C ~ 60°C
◉ Weight(approx)	125g

WARNING:

Fire, explosion and severe burn hazard. Do not recharge, crush, disassemble, heat above 100°C, incinerate or expose contents to water.

Key features

- High and stable operating voltage
- Low self-discharge rate
Less than 1% after 1 year of storage at 20°C
- Stainless steel container
- Hermetic glass-to-metal sealing
- Non-flammable electrolyte
- Compliant with IEC 86-4 safety standard
- Non-restricted for transport

UL Component Recognition
File Number MH 45782

Main applications

- TPMS
- Alarms and security system
- Memory back-up
- Tracking system
- Automotive electronics
- Professional electronics
- Computer real-time clocks

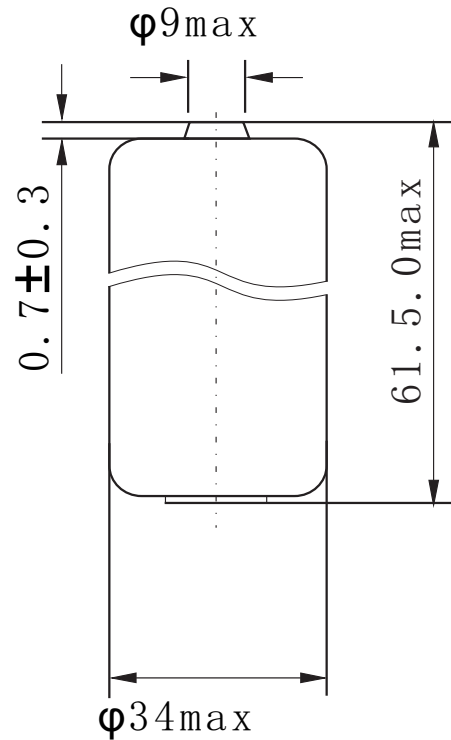
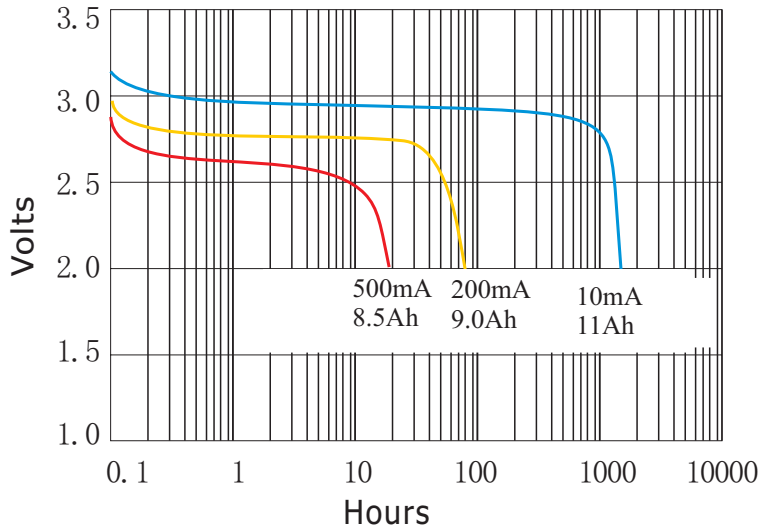
.....

LITHIUM BATTERIES

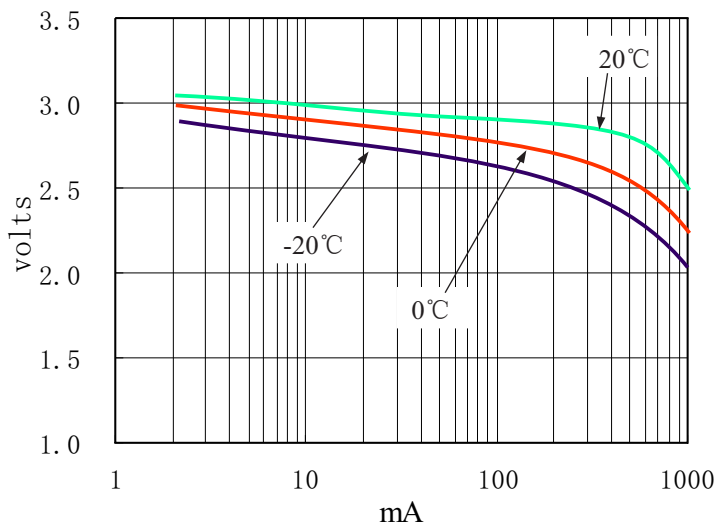
CR 34615

lithium-manganese dioxide batteries

Typical discharge at 25°C



Voltage plateau versus Current and Temperature



Unit: mm

Available Terminations	
-/P	Axial Pin
-/T /PT2	Radial Pin
-/PT /TP	Polarized Tab