



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY  
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**PŘÍRODNÍ GRAFIT JAKO ZÁPORNÝ ELEKTRODOVÝ  
MATERIÁL PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY**

NATURAL GRAPHITE AS NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION  
BATTERIES

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

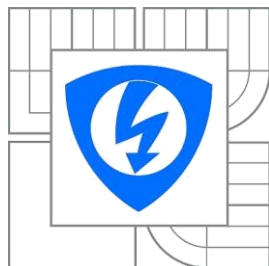
Petr Paulovics

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor  
Mikroelektronika a technologie

**Student:** Petr Paulovics

**ID:** 144909

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2015/2016

## NÁZEV TÉMATU:

**Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s lithium-iontovými akumulátory, jejich charakteristickými vlastnostmi a s operačním principem. Zaměřte se na funkci grafitu jako aktivní elektrodové hmoty. Provedte experimenty související se změnou přitlaku při lisování elektrod.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2016

**Termín odevzdání:** 2.6.2016

**Vedoucí práce:** Ing. Jiří Libich, Ph.D.

**Konzultanti bakalářské práce:**

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se věnuje problematice lithium-iontových akumulátorů. Práce je zaměřena na záporné (anodové) elektrodové materiály a zabývá se studiem jejich elektrochemických vlastností. Cílem práce bylo studium kapacitních charakteristik aktivních elektrodových materiálů na bázi přírodního grafitu. Především byl posuzován vzájemný vztah morfologie elektrodového materiálu a lisovacího tlaku vzhledem k elektrochemickým kapacitním vlastnostem elektrody. První část bakalářské práce obsahuje teoretický úvod do problematiky záporných elektrodových materiálů a soustředí se na složení a celkovou analýzu lithium-iontového článku. Druhá část bakalářské práce je zaměřená na výrobu, sestavení a měření lithium-iontových článků.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Lithium-iontový akumulátor, Grafit, Anoda, Interkalace, Uhlík, SEI vrstva.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with an issue of lithium-ion batteries. It is focused on the negative (anode) electrode materials, dealing with the study of their electrochemical properties. The aim was to study the capacity characteristics of active electrode materials based on natural graphite. Mainly it was assessed the relationship morphology electrode material and the pressing pressure due to the electrochemical properties of the capacitive electrode. The first part of the thesis contains a theoretical introduction to the negative electrode materials with focuses on the composition and overall analysis of the lithium-ion cell. The second part is focuses on the manufacture, assembly and measurement of lithium-ion cells.

## **KEYWORDS**

Lithium-ion battery, Graphite, Anode, Intercalation, Carbon, SEI layer.

PAULOVICS, P. *Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 71 s (3 příl.). Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma „Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Jířímu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování bakalářské práce.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

Úvod.....	8
1 Lithium-iontový akumulátor.....	9
1.1 Složení .....	9
1.2 Výhody.....	9
1.3 Nevýhody.....	9
1.4 Princip.....	10
1.5 Vrstva na rozhraní elektrody a elektrolytu (SEI).....	11
1.5.1 Vznik SEI vrstvy .....	11
1.5.2 Složení SEI vrstvy.....	13
1.5.3 Elektrolyty.....	14
2 Anodové materiály pro lithium iontové akumulátory.....	16
2.1 Přírodní grafit.....	17
2.1.1 Vločkový grafit .....	17
2.1.2 Žilní grafit .....	17
2.1.3 Mikrokrystalický grafit(amorfní) .....	18
2.1.4 Expandovaný grafit .....	18
2.2 Syntetický grafit.....	19
2.3 Lithium titan oxide (LTO) .....	19
2.4 Ostatní materiály.....	21
3 Kapacita akumulátorů.....	24
3.1 Srovnání různých akumulátorů .....	24
3.2 Kapacita anodových materiálů pro lithium iontové akumulátory .....	25
4 Měřicí metody a přístroje.....	27
4.1 Potenciostat.....	27
4.2 Cyklická Voltametrie(CV).....	27
4.3 Galvanostatické cyklování (GCPL) .....	28
4.4 Chronoamperometrie(CH) .....	28
4.5 Elektrochemická měřící cela.....	28
5 Příprava elektrod.....	29
5.1 Měřené materiály .....	29
5.2 Příprava elektrodové hmoty.....	32
5.3 Nanášení elektrodové hmoty .....	32

5.4 Sušení.....	33
5.5 Lisování .....	33
5.6 Dehydratace .....	33
6 Měření.....	34
6.1 Příprava.....	34
6.1.1 Složení elektrochemické cely.....	34
6.1.2 Popis a nastavení použitých technik programu EC-Lab .....	35
6.2 Vlastní měření.....	37
6.2.1 Materiál 280H .....	37
6.2.2 Materiál COND 5995 .....	47
7 Vyhodnocení výsledků .....	58
8 Závěr .....	60
Literatura.....	61
Seznam obrázků.....	63
Seznam tabulek .....	66
Seznam symbolů, veličin a zkratk.....	67
Seznam příloh .....	68

# ÚVOD

V současné době se Lithium-iontové akumulátory používají téměř v každém přenosném zařízení. Nároky na výdrž těchto zařízení se neustále zvyšují a tím i nároky kladené na Lithium-iontové akumulátory. Tyto akumulátory neslouží jen v přenosných zařízeních jako jsou mobily, tablety, přenosné počítače, záložní zdroje, ale nemalá část akumulátorů je také použita v elektromobilech a hybridních automobilech. Elektromobily začínají být velice populární, protože jejich provoz je ekologický a levnější než u běžných automobilů se spalovacím motorem. Velkým problémem elektromobilů je jejich dojezd, který záleží především na kapacitě jeho akumulátorů. Z těchto důvodů je zřejmé, že vývoj akumulátorů s lepšími vlastnostmi je velmi žádaný.

Lithium je nejlehčí známý kov, jehož další důležitou vlastností je elektropozitivita. Nejzápornější standardní elektrodový potenciál lithia je  $E^0 = -3,04$  V. Díky těmto vlastnostem mají Li-ion akumulátory největší energetickou hustotu vztaženou na jednotku objemu a hmotnosti. Hlavní nevýhody při použití samotného lithia v Li-ion akumulátorech jsou růst dendritů, které způsobují zkratování článku. Další nevýhodou je nebezpečnost použití čistého lithia v akumulátoru.

Počátkem 70. let se začaly vyrábět primární lithium iontové články, které obsahovaly kovové lithium jako  $\text{Li-MnO}_2$ ,  $\text{Li-TiS}_2$  a jiné. Tyto články se komerčně vyráběly do hodinek, kalkulačků a dalších aplikací. Sekundární lithium-iontové články jsou založeny především na objevu J. O. Besenharda, který v roce 1970 prezentoval reversibilní interkalaci atomů jiného prvku do grafitu. V roce 1977 S. Basu vytvořil funkční interkalaci lithných iontů do grafitu za vzniku sloučeniny  $\text{LiC}_6$ . Během dalších let probíhal výzkum především vhodných aprotických elektrolytů, které by nezpůsobovaly dekompozici grafitu. V roce 1991 se dostal na trh první lithium-iontový akumulátor se zápornou elektrodou tvořenou grafitem a kladnou tvořenou  $\text{LiCoO}_2$ . Grafitový materiál pro zápornou elektrodu se udržel na trhu až do současnosti. Produkce Lithium-iontových akumulátorů se neustále zvětšuje. Předpovědi pro rok 2020 říkají, že bude vyrobeno více než 6 miliard článků.



# 1 LITHIUM-IONTOVÝ AKUMULÁTOR

Lithium-iontové akumulátory jsou běžně používané ve spotřební elektronice. V současné době jsou nejoblíbenějším typem, protože mají nejlepší poměr uchované energie k hmotnosti. Jsou bez paměťového efektu a mají pomalé samovybíjení.

## 1.1 Složení

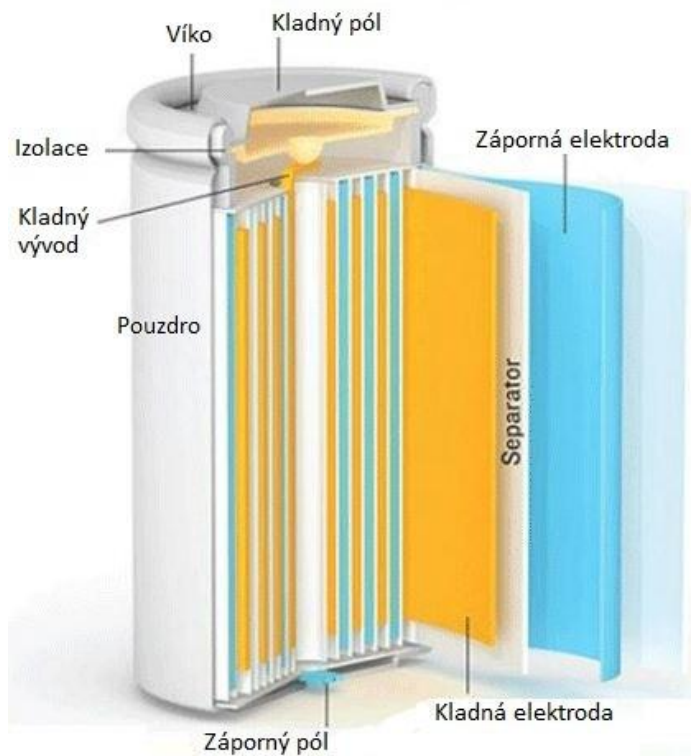
U nízko energetických zařízení se akumulátor skládá jen z jednoho článku. U energeticky náročnějších aplikací se často skládá z více článků, které se skládají do modulů a ty tvoří akumulátor. Nejrozšířenějším typem článku je válcový typ viz Obr. 1. Válcový typ je nejvíce rozšířen díky tomu, že jeho tvar mu zajišťuje dobrou mechanickou stabilitu. Základní části článku jsou záporná elektroda, kladná elektroda, separátor a elektrolyt.

## 1.2 Výhody

- mohou být vyráběny v různých tvarech a velikostech, tím šetří místo v zařízení
- jejich hmotnost je nižší než hmotnost akumulátorů v jiné technologii
- nemají paměťový efekt
- samovybíjení je jen přibližně 5 % kapacity za měsíc
- vysoké pracovní napětí článku
- neobsahují toxické prvky

## 1.3 Nevýhody

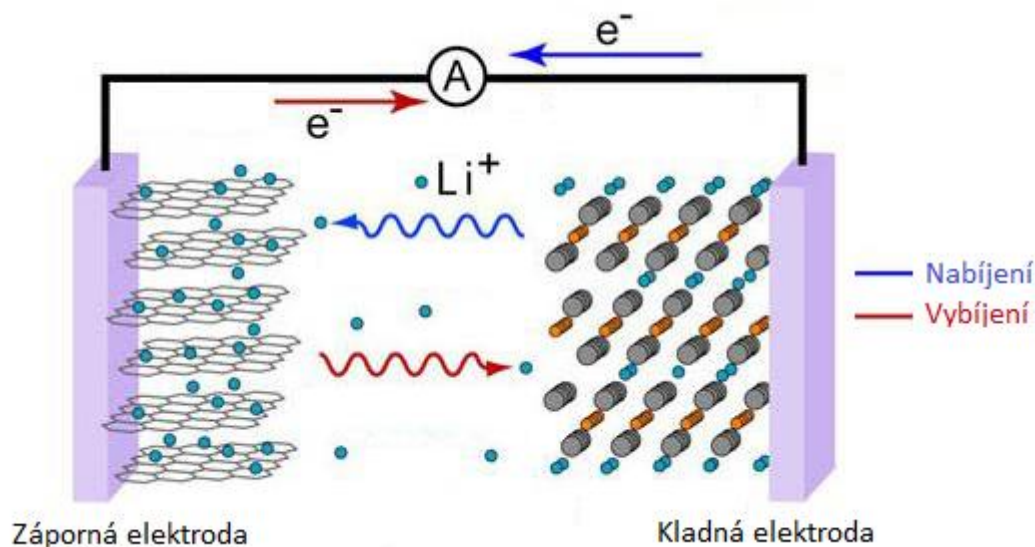
- stárnutí baterie (stárne od okamžiku výroby)
- když je nabitá na 100 % po dlouhou dobu, tak nevratně ztratí asi 20 % kapacity za rok
- vysoká minimální pracovní teplota ( -20 °C)
- musí mít elektroniku, která hlídá přebíjení nebo podvybíjení, při podvybíjení pod povolenou mez dojde k poškození akumulátoru
- nejsou tak odolné jak ostatní typy
- jejich maximální vybíjecí proud může být jen asi dvojnásobkem jejich kapacity



Obr. 1: Válcový typ článku[1]

## 1.4 Princip

Kladná i záporná elektroda je tvořena kolektorem, na kterém je nanesena interkalační sloučenina, která je schopna do své struktury přijmout ionty lithia. Záporná elektroda je u všech komerčních článků tvořena kolektorem, na kterém je nalisovaný grafit nebo LTO (lithium titan oxid). Kolektor záporné elektrody je tvořen mědí, protože elektrochemický potenciál mědi je vysoký (0,337 V). Pro kolektor kladné elektrody se používá hliník, protože má nízký elektrochemický potenciál (-1,66 V). Volba kolektorového materiálu záleží na napětí, které bude na elektrodách. Volba materiálu kolektoru se provádí podle Beketovy řady standardních elektrochemických potenciálů. Při volbě špatného materiálu se bude materiál rozpouštět (oxidovat). Během vybíjení se ionty lithia přesouvají ze záporné elektrody (anody) do struktury kladné elektrody (katody). Při nabíjení se tento děj otočí. Ionty lithia se z kladné elektrody přesouvají zpět do struktury záporné elektrody viz Obr. 2. Při tomto elektrochemickém procesu je také velmi důležitá funkce SEI vrstvy, která je popsána níže.



Obr. 2: Princip Li-ion článku [2]

Chemické děje pro kladný elektrodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  a záporný  $\text{C}_6$ .

Při nabíjení na kladné elektrodě dochází k oxidaci(1) a na záporné dochází k redukci(2).



Při vybíjení na kladné elektrodě probíhá redukce(3) a na záporné oxidace(4).

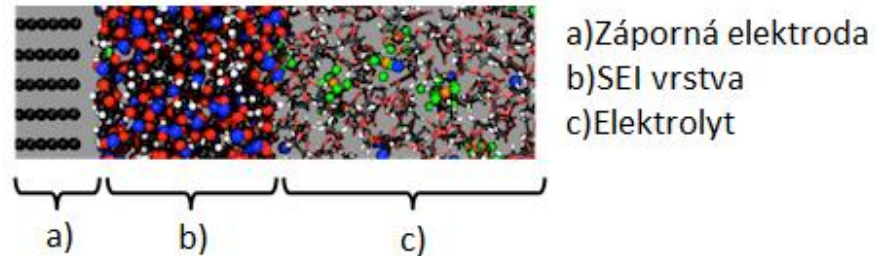


## 1.5 Vrstva na rozhraní elektrody a elektrolytu (SEI)

### 1.5.1 Vznik SEI vrstvy

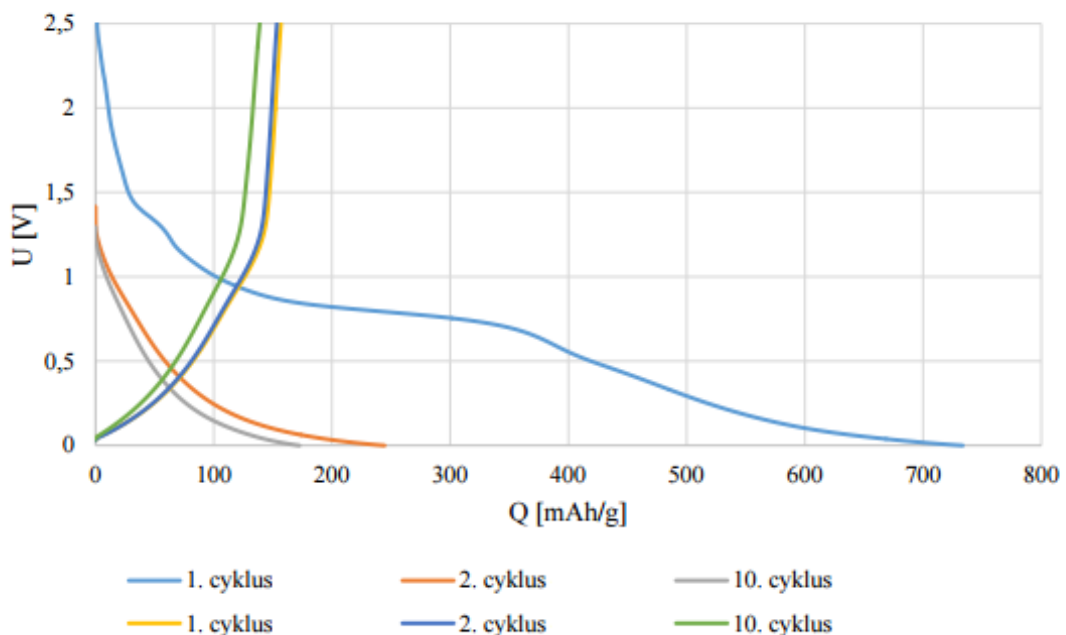
Solid electrolyte interface (SEI) je vrstva, která se tvoří na rozhraní elektrody a elektrolytu viz Obr. 3. Tvoří se jak na záporné elektrodě, tak i na kladné a velmi důležitá pro funkci lithium iontových akumulátorů. Přes SEI vrstvu mohou procházet lithiové ionty, ale elektrony touto vrstvou projít nemohou. Její chemické a fyzikální vlastnosti se liší v závislosti na pracovním potenciálu elektrod. Tato vrstva vzniká při reakci elektrolytu s elektrodou při prvním nabíjecím a vybíjecím cyklu. Tento proces se nazývá formátování. SEI vrstva vzniká na povrchu elektrody rozkladem elektrolytu a elektrody. Vytvořením této vrstvy se spotřebuje asi 15 až 45 % celkové kapacity

akumulátoru. Kolik kapacity se spotřebuje na vytvoření SEI vrstvy závisí na ploše mezi elektrodou a elektrolytem. Čím větší je tato plocha, tím větší musí být plocha SEI vrstvy, a tím je i větší spotřeba kapacity na její vytvoření.



Obr. 3: SEI vrstva [13]

Vlastnosti SEI vrstvy jako jsou složení, morfologie, hustota a tloušťka mají velký vliv na kapacitu lithium iontového článku. Vliv na kapacitu má i poškození této vrstvy. Při namáhání elektrody může dojít k popraskání této vrstvy. Na poškozených místech se vrstva opět obnoví, ale spotřebuje při tom další ionty lithia, a tím se kapacita článku sníží. Kapacita akumulátoru se snižuje s časem, protože tloušťka SEI vrstvy s časem roste. Složení SEI vrstvy je závislé na rozpouštědlech, které jsou použita v elektrolytu a na použité lithiové soli. Do elektrolytu je možné přidat přísady, které ovlivní tloušťku a stabilitu SEI vrstvy. V grafu na Obr. 4 je vidět pokles kapacity během formovacího cyklu (1. cyklus).

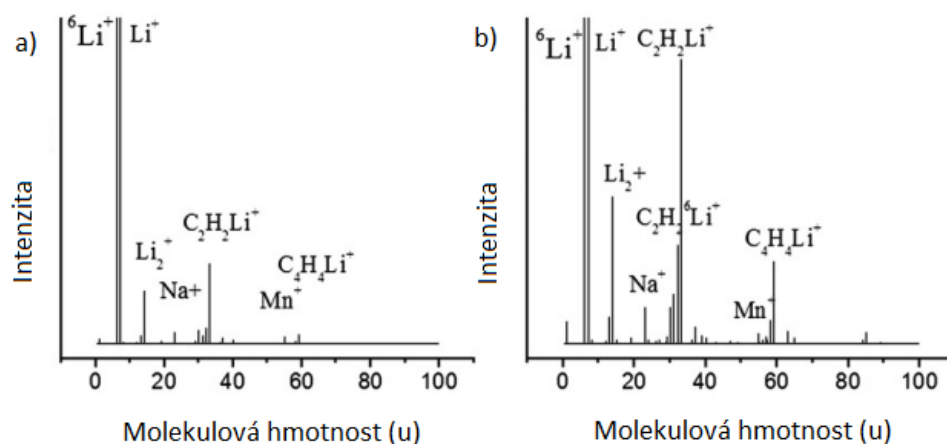


Obr. 4: Velké ztráty kapacity při formování SEI způsobené velkým měrným povrchem materiálu elektrody [14]

## 1.5.2 Složení SEI vrstvy

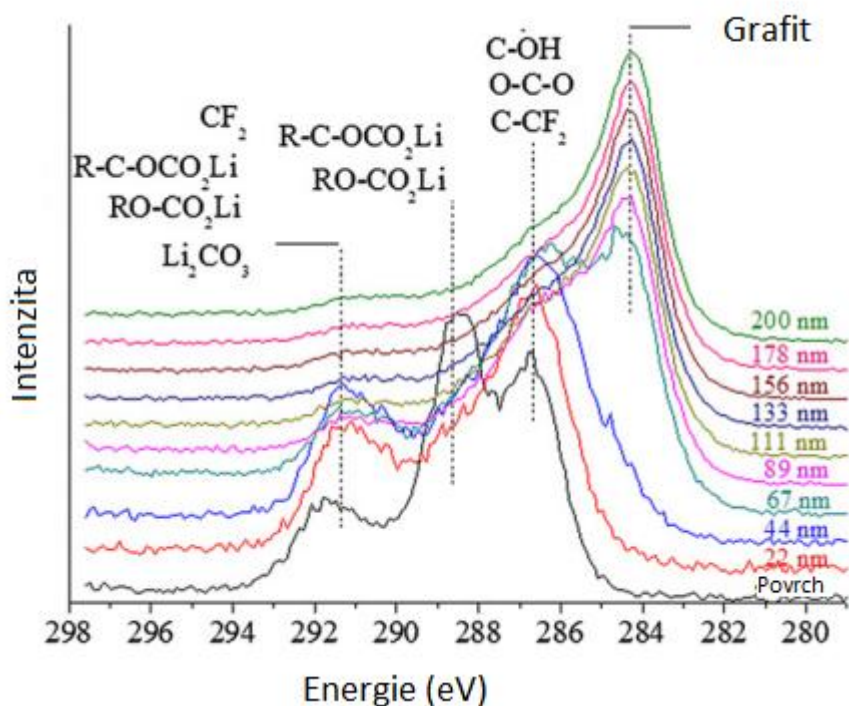
Formace, složení, vlastnosti a stabilita SEI vrstvy je velmi důležitý proces vedoucí k prodloužení životnosti a cyklické stabilitě lithium iontových akumulátorů. Proto byly použity nejrůznější techniky pro výzkum této vrstvy jako SEM (rastrovací elektronová mikroskopie), FTIR (Fourierova transformace infračervené spektroskopie). FTIR metodou se zjistilo, že SEI vrstva se z hlavní části skládá z  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$  obsahující  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a z  $\text{LiF}$ , a to u elektrolytů založených na bázi ethylen karbonátu (EC). U elektrolytů založených na bázi propylen karbonátu (PC) je hlavní složka SEI vrstvy  $\text{R-C-OCO}_2\text{Li}$ . Kompozice SEI vrstvy je ovlivněna rozkladem soli  $\text{LiPF}_6$ , která je obsažena ve všech komerčních lithium iontových akumulátorech. [16]

Složení SEI vrstvy závisí také na opotřebením akumulátoru. U komerčně prodáváného akumulátoru se zápornou elektrodou tvořenou grafitem, kladnou elektrodou tvořenou  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  a elektrolytem se složením  $\text{LiPF}_6$ -EC:PC:DEC bylo pomocí statické TOF-SIMS zjištěno složení SEI vrstvy viz Obr. 5 .



Obr. 5: Složení SEI vrstvy a) neopotřebovaný akumulátor , b) opotřebovaný akumulátor [15]

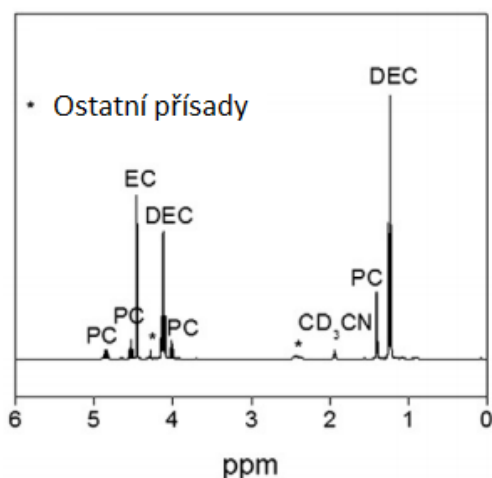
Na obrázku 5 je vidět rozdíl mezi složením SEI vrstvy na záporné elektrodě opotřebovaného a nového akumulátoru, který byl pouze naformátován. U obrázku 5 b) je vidět zvýšená intenzita  $\text{Li}_2^+$  po cyklování akumulátoru, která znamená růst  $\text{LiF}$  v SEI vrstvě. SEI vrstva je tvořena různými sloučeninami, které jsou na sebe vrstveny. To znamená, že složení SEI vrstvy se mění v závislosti na její tloušťce. Obr. 6 zobrazuje složení SEI vrstvy záporné elektrody neopotřebovaného akumulátoru v závislosti na hloubce zkoumané oblasti.



Obr. 6: Složení SEI vrstvy v různých hloubkách[15]

### 1.5.3 Elektrolyty

Jako elektrolyt pro komerční lithium iontové akumulátory se používá Lithium-hexafluorofosforečnan ( $\text{LiPF}_6$ ). Tato sůl má vysokou rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Rozpouštědla mají velký vliv na formování SEI vrstvy a tak i na výslednou kapacitu akumulátoru. U rozpouštědel jsou nejdůležitějšími vlastnostmi rozpustnost, viskozita, těkavé vlastnosti, elektrická vodivost, polarita, schopnost vázat vodík, rozpustnost ve vodě a ekologie. U komerčně prodáváného článku, byly zjištěny rozpouštědla EC:PC:DEC a to v poměru 1:1:3 viz Obr. 7.



Obr. 7: Rozpouštědla použitá v elektrolytu[15]

### **Ethylenkarbonát (EC)**

Ethylenkarbonát je organická sloučenina se vzorcem  $(\text{CH}_2\text{O})_2$ . Je velice polární (dipólový moment 5,53D). Vyrábí se reakcí oxidu uhličitého a ethylenoxidu. Ethylenkarbonát je ekologický materiál s výbornou rozpustností. Má vysoký bod tuhnutí a je rozpustný ve vodě. Používá se jako rozpouštědlo v elektrolytech.[17,18]

### **Propylenkarbonát (PC)**

Propylenkarbonát je organická sloučenina se vzorcem  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CO}$ . Jeho dipólový moment je 4,92 D. Propylenkarbonát se používá jako rozpouštědlo pro aplikace s vysokým napětím nebo v kondenzátorech v elektronickém průmyslu.[17,18]

### **Diethylkarbonát (DEC)**

Diethylkarbonát je uhličitán, konkrétně ester kyseliny uhličité a ethanolu. Jeho vzorec je  $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ . Používá se jako rozpouštědlo a je jednou z hlavních složek elektrolytů v lithium iontových člancích.[17,18]

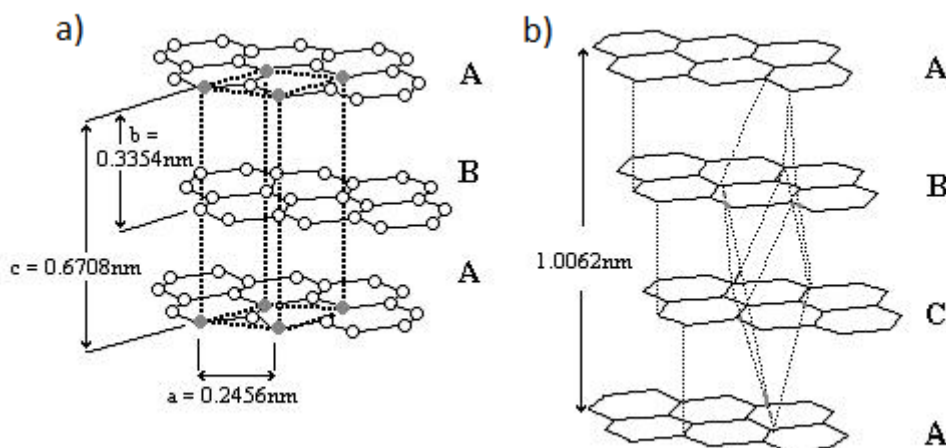
## 2 ANODOVÉ MATERIÁLY PRO LITHIUM IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Záporný elektrodový materiál musí poskytovat vysokou kapacitu pro ukládání lithiových iontů a usnadnit šíření do struktury materiálu. Musí vydržet co nejvíce nabíjecích a vybíjecích cyklů, musí mít co největší kapacitu na jednotku hmotnosti, musí mít co největší proudovou zatížitelnost a musí být cenově dostupný a bezpečný.

### Grafit

V současnosti se pro anody používá grafit. Důvodem jsou jeho vlastnosti jako velmi dobrá tepelná i elektrická vodivost, odolnost vůči vysokým teplotám, chemická odolnost a při interkalaci lithia do jeho struktury se jeho objem zvětší jen asi o 4-12 %. Grafit můžeme rozdělit na syntetický a přírodní. Velkou výhodou přírodního grafitu oproti syntetickému je jeho nízká cena. Ta je způsobena tím, že proces čištění je mnohem jednodušší než výroba syntetického grafitu. V současnosti je nejvíce saturovaná stabilní fáze grafitu  $\text{LiC}_6$ . Z toho lze spočítat viz rovnice(9), že teoretická kapacita grafitu je  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

Grafit je složen z jednotlivých rovin grafenu, které jsou na sebe vrstveny v různých uspořádáních. Jednotlivé grafenové vrstvy jsou označeny indexy A, B nebo C. Tyto indexy představují roviny, které jsou od sebe posunuty v ose z o  $0,3354 \text{ nm}$ . Na Obr. 8 a) je vidět uspořádání typu A-B-A, toto uspořádání je hexagonální. Grafenové vrstvy jsou vždy přes jednu přesně nad sebou. Na Obr. 8 b) je pak vidět uspořádání typu A-B-C-A. Mezi jednotlivými typy struktur lze přecházet posunutím grafenových vrstev. Můžeme tak získat struktury typu A-A-A, A-B-A, A-B-C-A



Obr. 8: Uspořádání grafenových vrstev a) Hexagonální uspořádání, b) Klecová struktura [20]



## 2.1 Přírodní grafit

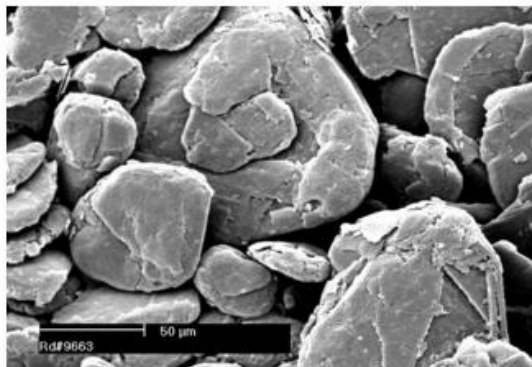
Přírodní grafit je grafit vytvořený přirozeně. Je významným průmyslovým minerálem, a má širokou oblast použití, například v elektronice, při zpracování kovů, maziva atd. Vyskytuje se po celém světě ve třech základních formách.

- Vločkový grafit
- Žilní grafit
- Mikrokrystalický (amorfní) grafit

Vysoká teplota a tlak jsou hlavní předpoklady pro tvorbu krystalického grafitu z uhlíku.

### 2.1.1 Vločkový grafit

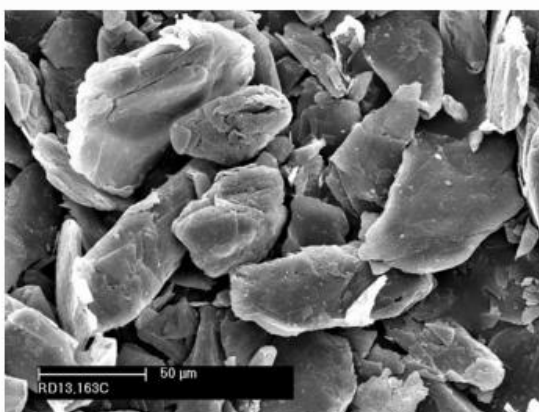
Vločkový grafit je nejznámějším typem přírodního grafitu a tvoří asi 40 % trhu z grafitem. Tento grafit má obsah čistého grafitu 80-98 %. Jak název napovídá vločkový grafit má vločkovou strukturu přirozeně se vyskytující na grafitu. Vločky jsou v rozmezí od velikosti 2  $\mu\text{m}$  do 800  $\mu\text{m}$ . Velikost vloček je velmi důležitým parametrem, ovlivňující vlastnosti materiálu. Vhodným postupem lze vyrábět malé vločky z velkých, ale z malých vloček už velké vyrobit nejdou. [5]



Obr. 9: Vločkový grafit [6]

### 2.1.2 Žilní grafit

Nejvzácnější a nejcennější formou grafitu je žilní grafit. Tento grafit má největší čistotu a největší zastoupení krystalické struktury v materiálu. Žilní grafit se těží především na Srí Lance. Tento grafit je velice ceněný a vyhledávaný, protože jeho čistota je klíčovým parametrem, který snižuje náklady na jeho další zpracování. [5]



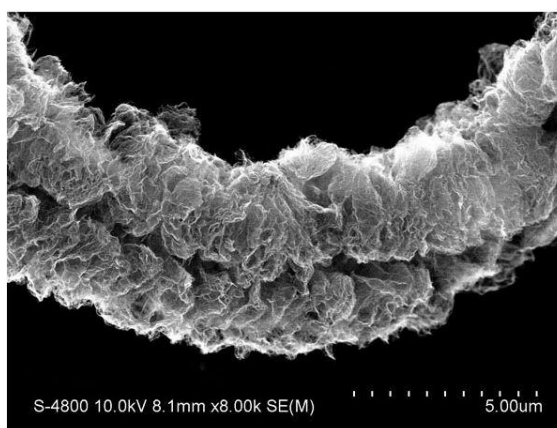
Obr. 10: Žilní grafit[7]

### 2.1.3 Mikrokrytalický grafit(amorfní)

Amorfní forma grafitu je nejméně ceněná, ale nejvíce se vyskytující forma grafitu a tvoří asi 60 % trhu s grafitem. Obsahuje mnohem více popelu než jiné formy grafitu. Amorfní grafit obsahuje asi 70-75 % uhlíku a je používán jako mazivo, při výrobě těsnění nebo při výrobě oceli. [5]

### 2.1.4 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit je vločkový grafit, který zvětšil svůj objem. Toho lze dosáhnou zvětšením vzdálenosti mezi jednotlivými grafenovými vrstvami. Pro expandování vločkového grafitu se používá interkalát ( $H_2SO_4$ ). Aby navázal do struktury grafitu, používá se oxidační činidlo, které způsobí odebrání elektronu uhlíku z povrchových vrstev. Tím vytváří vhodné podmínky pro interkalaci mezi jednotlivé vrstvy grafenu. Po prudkém zahřátí (kolem  $800^{\circ}C$ ) molekuly interkalátu přejdou do plynného skupenství a tím zvětší svůj objem asi tisíckrát. Síla tvořená tímto plynem stačí k odtlačení jednotlivých grafenových vrstev od sebe. Tímto procesem zvětší grafit svůj povrch asi desetkrát. Velikost expanze ovlivňují faktory jako jsou velikost vloček grafitu, teplota a rychlost změny teploty.



Obr. 11: Expandovaný grafit [8]

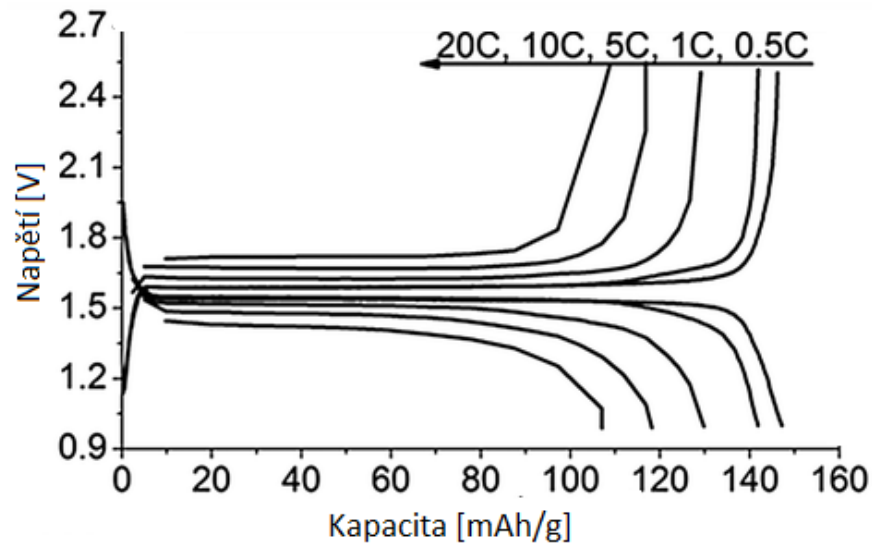
## 2.2 Syntetický grafit

Syntetický grafit je člověkem vyrobená látka vzniklá zpracováním amorfních uhlíkových materiálů za pomoci vysoké teploty. Pro zpracování se používají různé materiály, které mohou být na bázi ropy, uhlí nebo jiných přírodních nebo syntetických materiálů. V některých případech lze grafit vyrobit i pyrolýzou uhlíkatého plynu jako je acetylen. Hlavním kritériem je, že materiál pro výrobu grafitu musí obsahovat uhlík. Grafit je specifická forma uhlíku, která může být vyrobena jen z látek obsahující uhlík.[9]

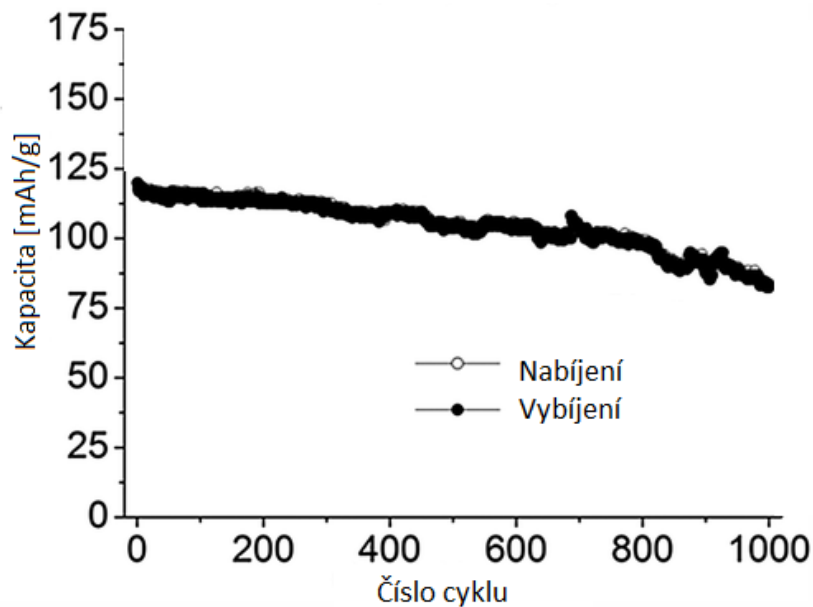
Abychom z uhlíku udělali grafit musí uhlík projít procesem grafitalizace. Grafitalizace je teplotní úprava uhlíkatých materiálů. Přírodní grafit se tvořil v teplotách kolem 750 °C a tlaku 75 000 psi po miliony let. Tento proces urychlíme, když grafitalizace proběhne za teplot asi od 2300 do 3000 °C. Vysoká teplota je potřeba, aby se atomy uhlíku mohly uspořádat do grafitové krystalové mřížky. Ne každý druh uhlíku je vhodný pro výrobu grafitu. Grafitalizace dovoluje jen omezený pohyb atomů uhlíku. Proto dělíme uhlík na „tvrdý“ a „měkký“. Tvrdý uhlík lze jen obtížně grafitalizovat, protože jeho krystalické části jsou orientovány nahodile a chemická spojení mezi nimi jsou dosti silná aby grafitalizaci odolala.

## 2.3 Lithium titan oxide (LTO)

LTO se jako elektrodový materiál pro běžné použití používá jen málo a to především pro jeho vyšší cenu oproti grafitovým materiálům. Akumulátory s elektrodovým materiálem LTO mají významné výhody oproti akumulátorům s jiným elektrodovým materiálem. Mezi hlavní výhody patří vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. To je způsobeno tím, že při nabíjení a vybíjení LTO je jen velmi malá změna objemu (2-3 %). Další podstatná výhoda je, že akumulátor s LTO má podstatně větší proudovou zatížitelnost, která je kolem 10 C. Proto se dá vybíjet a nabíjet velmi rychle. Na Obr. 12 jsou nakresleny vybíjecí charakteristiky pro různé vybíjecí proudy. Tyto akumulátory jsou ekologičtější, bezpečnější a mají nízkou minimální pracovní teplotu ( -30 °C). Na Obr. 13 je potom vynesena závislost kapacity na počtu provedených nabíjecích a vybíjecích cyklů. Po tisíci cyklech (10 C) klesne kapacita LTO materiálu asi o 30 %.



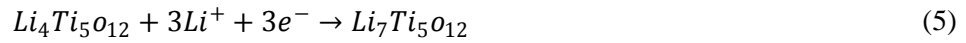
Obr. 12: Vybíjecí charakteristika LTO materiálu [11]



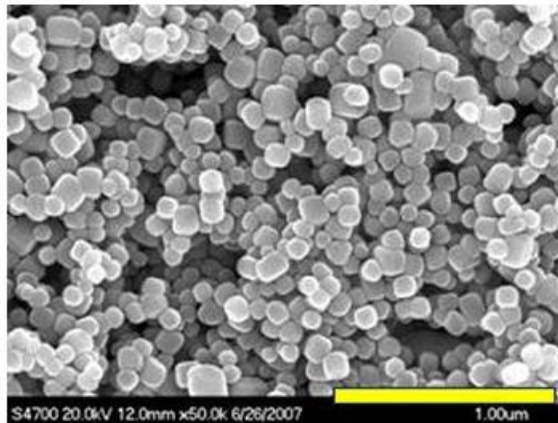
Obr. 13: Vliv počtu cyklů na kapacitu [11]

Oproti grafitu nemá LTO vrstvenou strukturu, ale strukturu spinelovou. Krystalizuje v krychlové soustavě. Jako nejvhodnější materiál na bázi oxidu titaničitého je považován spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Plochy těchto krystalů jsou tvořeny pravidelnými osmistěny v případě nabitého materiálu a čtyřstěny v případě vybitého viz Obr. 15. V průběhu interkalačního procesu zůstane struktura LTO téměř beze změny. Tento materiál má vysoký pracovní potenciál, který je 1,55 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Díky vysokému potenciálu je omezen výskyt dendritů. Důležitým parametrem je teoretická kapacita, která je u LTO jen 175 mAh/g. To je jen přibližně polovina než u grafitových materiálů. Povrchová plocha LTO je přibližně  $100\text{m}^2/\text{g}$ , to je způsobeno jeho nanostrukturou, která je na Obr. 14.

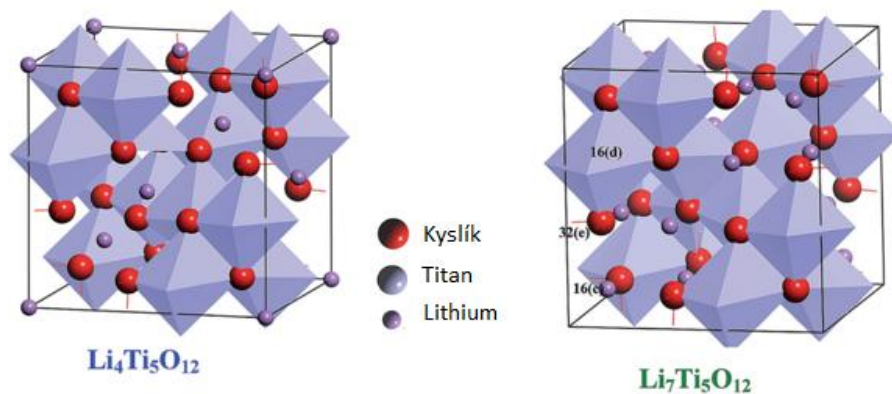
Při nabíjení Lithium iontového akumulátoru se zápornou elektrodou tvořenou materiálem  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dochází na této elektrodě k redukci viz. elektrochemická rovnice (5). Jeden mol tohoto LTO materiálu může přijmout tři moly  $\text{Li}^+$ .



Při vybíjení dochází na záporné elektrodě k oxidaci viz elektrochemická rovnice (6)



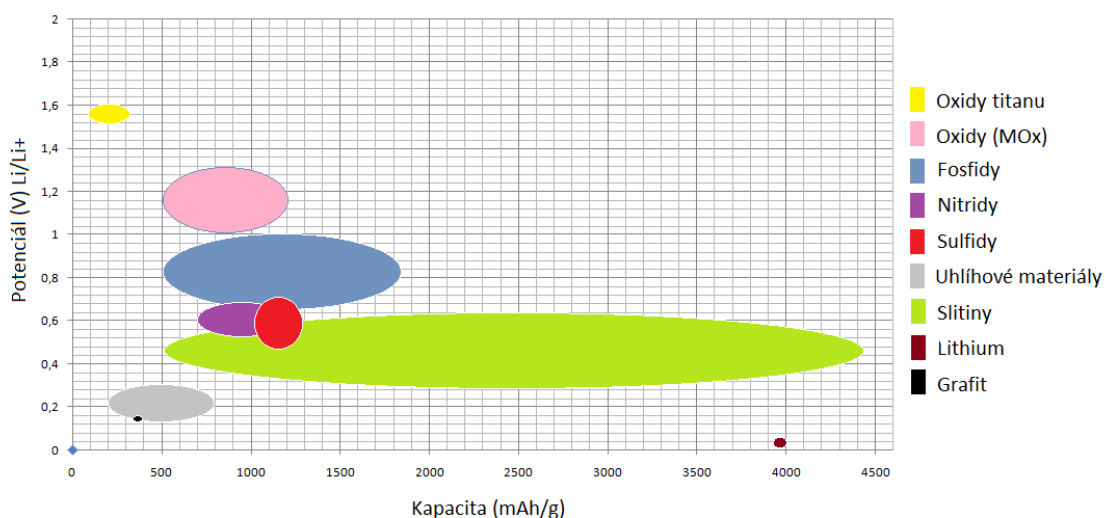
Obr. 14: Nanostruktura LTO [10]



Obr. 15: Krychlový krystalografický systém LTO, nabitá a vybitá struktura materiálu [11]

## 2.4 Ostatní materiály

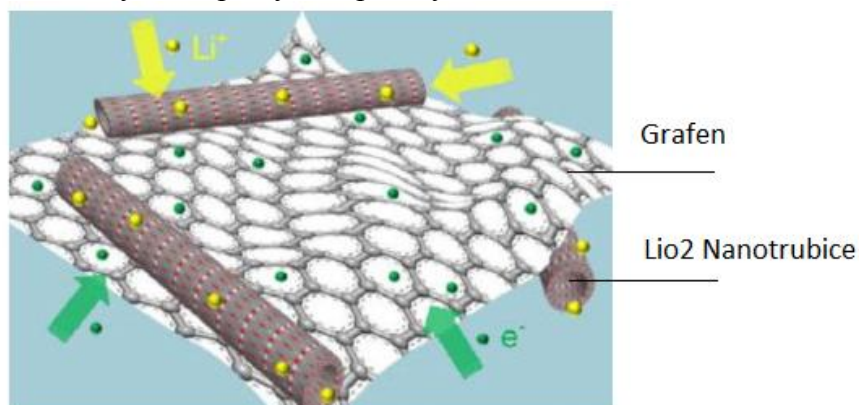
Existuje celá řada materiálů a jejich modifikací, které se pro záporné elektrody používají viz Obr. 16. Na tomto obrázku jsou zobrazeny anodové materiály, jejich teoretická kapacita a rozdíl potenciálu oproti lithiu. Pro komerční využití se většina těchto materiálů nehodí, protože nemají požadované vlastnosti, dosahují malé elektrodové vodivosti, mají velkou objemovou expanzi, malou kapacitu, nebo je jejich výroba příliš drahá.



Obr. 16: Anodové materiály[3]

## Oxid titaničitý

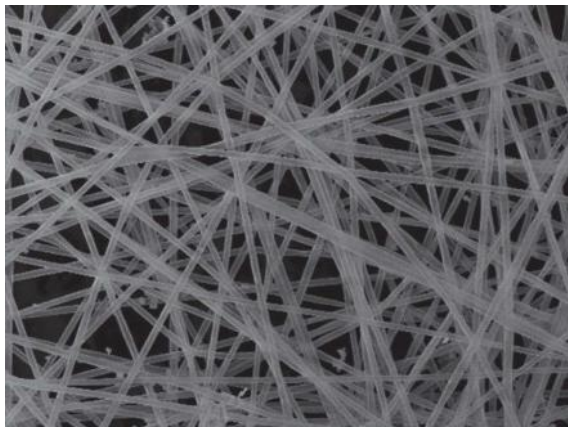
Oxid titaničitý je další velmi slibný materiál pro záporné elektrody, je vhodný pro hromadnou výrobu a je efektivní z hlediska nákladů na výrobu. Kromě toho se oxid titaničitý vyznačuje vynikající bezpečností a stabilitou. Má pracovní potenciál 1,5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Dalšími výhodami jsou vysoká elektrická aktivita, silné oxidační schopnosti, dobrá chemická stálost a vysoká strukturální rozmanitost. Teoretická kapacita je 330 mAh/g. Nicméně využití celého prostoru pro získání maximální kapacity je velice obtížné. Další vývoj  $\text{TiO}_2$  z hlediska hustoty energie a počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů může být dosažen tím, že se kombinují nanostruktury titanu s vodivými maticemi, jako je grafen. Na Obr. 17 je zobrazena struktura složená z nanotrubic  $\text{TiO}_2$  o průměru 10 nm a grafenu. Získaná specifická kapacita materiálu byla více než 300 mAh/g s potenciálem od 1,0 do 3,0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Stabilita byla prokázána v průběhu několika tisíc nabíjecích cyklů od nízkých a až po vysoké proudy.[3]



Obr. 17: Struktura upraveného  $\text{TiO}_2$ [12]

## Křemík

Křemík má nejvyšší teoretickou kapacitu 4200 mAh/g. Pracovní potenciál je 0,4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> je velmi blízký grafitu. Další výhodou je že křemíku je na Zemi velké množství, proto je levný a šetrný k životnímu prostředí. Proto křemík patří mezi materiály, které slibují velké využití. Interkalace lithia do křemíku byla zkoumána mnoha společnostmi. Vysoká kapacita je důsledek tvorby sloučenin Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>, Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>, Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>, Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>. Nicméně kvůli velké změně objemu při vybíjení a nabíjení (400 %) se nedají jako elektrodový materiál použít. Proto se vytvořily různé modifikace jako je uhlíková nanotrubička potažená křemíkem viz Obr. 18. Tento materiál ukázal schopnost velké reverzibilní kapacity (3247 mAh/g). Ve snaze zavést křemíkové nanotrubičky na komerční trh byla použita standardní kladná elektroda LiCoO<sub>2</sub>. Li-ion akumulátory založené na této technologii vykazovaly 10krát vyšší kapacitu a to i po 200 cyklech. [3]

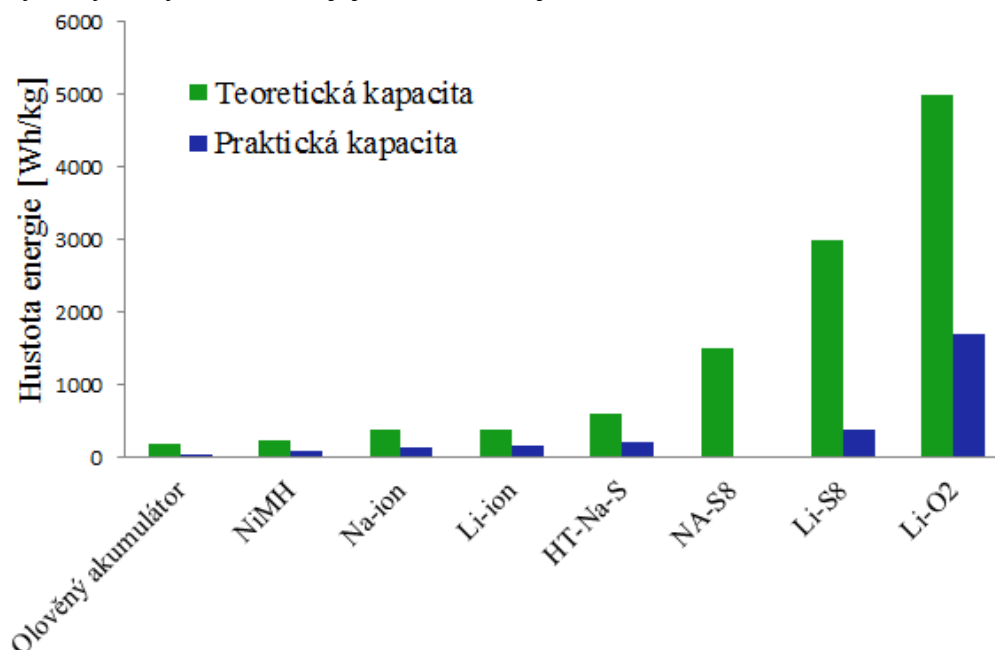


Obr. 18: Uhlíkové nanotrubičky potažené křemíkem [3]

## 3 KAPACITA AKUMULÁTORŮ

### 3.1 Srovnání různých akumulátorů

Akumulátory můžeme srovnávat podle principu, použití, tvaru, ceny, maximální zatížitelnosti, pracovní teploty, pracovního napětí a dalších parametrů. Velmi důležitá vlastnost akumulátoru je poměr uchované energie k jeho hmotnosti (Wh/kg). Srovnání některých vybraných baterií a jejich materiálů je znázorněno na Obr. 19.



Obr. 19: Srovnání kapacit různých akumulátorů [19,18]

Z grafu je vidět, že olověný akumulátor má nejmenší poměr výkonu ke hmotnosti. Tento typ akumulátoru je velmi rozšířený díky dobře zvládnuté technologii výroby, což znamená výborný poměr ceny k výkonu. Jeho elektrody jsou na bázi olova, a elektrolytem je 35 % roztok kyseliny sírové. Tento typ akumulátoru se používá jako startovací akumulátor, protože jeho maximální zatížitelnost je asi desetinásobek jeho kapacity.

Nikl metal hybridový akumulátor (NiMH) má poměr energie k hmotnosti kolem 100 Wh/kg. Je to poměrně rozšířený typ článku. Oproti starším NiCd akumulátorům má asi 2,5 x větší kapacitu. Dokáže dodávat vysoké proudy a má dlouhou životnost, která je kolem 1000 nabíjecích cyklů.

Další akumulátor Na-ion využívá sodíkové ionty jako nosiče náboje. Výhodou těchto akumulátorů je, že je možné ho vybit až do nulové kapacity bez jeho poškození. To znamená, že mohou být bezpečně skladovány. Další výhodou je, že jsou levné.

Lithium iontové akumulátory byly již popsány v 1. kapitole. Vlastnosti těchto akumulátorů jsou shrnuty v Tab. 1.



Tab. 1: Přehled základních parametrů různých druhů akumulátorů

Druh akumulátoru	Olověný	Ni-MH	Na-ion	Li-ion
Hustota energie (Wh/kg)	40	60-120	150	170
Napětí článku (V)	2,105	1,2	3,6	3,7
Počet nabíjecích cyklů	500-800	500-1000	100	500-1500
Samovybitení za měsíc	3-20 %	30 %	-	Do 5 %
Pracovní teplota	-40°C až +60°C	Do 5°C	-	Do -20°C
Maximální zatížitelnost	10 C	20 C	-	2 C

### 3.2 Kapacita anodových materiálů pro lithium iontové akumulátory

Kapacita je schopnost akumulovat elektrický náboj. V případě materiálů tvořící zápornou elektrodu je to schopnost pojmout co největší množství lithiových iontů do struktury a zase je vydat. Pro výpočet teoretické kapacity elektrodového materiálu se používá vzorec(8) odvozený z Faradayova druhého zákona. Faradayova konstanta je dána součinem elementárního náboje a Avogardovy konstanty vzorec(7).

$$F = q \cdot N_A [C \cdot mol^{-1}] \quad (7)$$

kde

$q$  je náboj elektronu [ $1,6022 \cdot 10^{-19} C$ ]

$N_A$  je Avogardova konstanta [ $6,0221415 \cdot mol^{-1}$ ]

$$Q = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} [mA \cdot h \cdot g^{-1}] \quad (8)$$

kde

$n$  je počet elektronů připadající na jednu částici [ $n_{grafit} = 1; n_{LTO} = 3$ ]

$F$  je Faradayova konstanta [ $96\,485,33 C \cdot mol^{-1}$ ]

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

Výpočet teoretické kapacity LTO a grafitu  $C_6$

**Nestechiometrická sloučenina  $LiC_6$**

$$Q = \frac{n \cdot q \cdot N_A}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 6,0221415 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}}{3600 \cdot 72,064 \cdot 10^{-3}} = 372 \text{ mAh} \cdot g^{-1} \quad (9)$$

**Lithium titanát oxid (LTO)  $Li_7Ti_5O_{12}$**

$$Q = \frac{n \cdot q \cdot N_A}{3600 \cdot M} = \frac{3 \cdot 6,0221415 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}}{3600 \cdot 459,91 \cdot 10^{-3}} = 175 \text{ mAh} \cdot g^{-1} \quad (10)$$

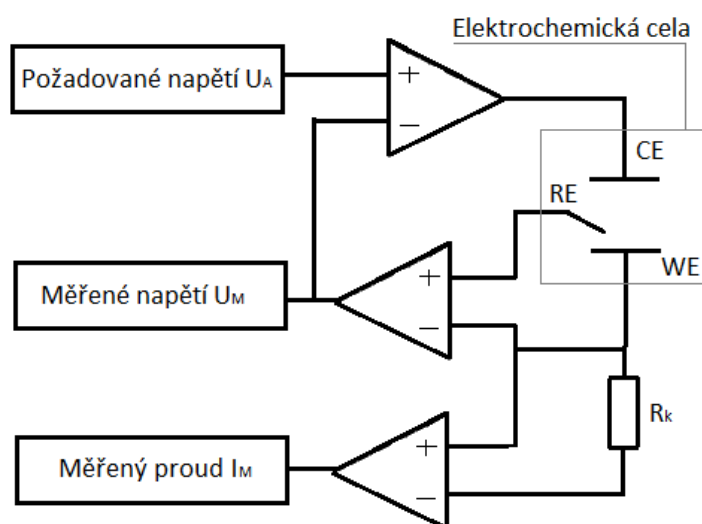
Tab. 2: Základní vlastnosti různých záporných elektrodových materiálů

Anodový materiál	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)	$\text{TiO}_2$ + Grafen	$\text{LiC}_6$	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	Li	$\text{Li}_3\text{Mg}$	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$
Teoretická kapacita [ $\text{mAh.g}^{-1}$ ]	175	330	372	4200	3862	3350	994
Objemové expanze [%]	2-3	2-3	4-12	400	100	100	260
Potenciál Li vs. $\text{Li}^+$ [V]	1,55	1,0 až 3,0	0	0,4	0	0,1	0,6

## 4 MĚŘÍCÍ METODY A PŘÍSTROJE

### 4.1 Potenciostat

Potenciostat-galvanostat je měřicí přístroj, který slouží pro měření elektrochemických reakcí. Je schopen snímat měřené napětí a proud při obou polaritách. Jeho hlavní výhodou je téměř nekonečný vstupní odpor. Potenciostat-galvanostat je schopný měřit už velmi malé proudy řádově pikoampéry. Také umí držet konstantní nastavený proud. Na Obr. 20 je zobrazeno zjednodušené schéma zapojení potenciostatu-galvanostatu v tříelektrovém zapojení. WE je pracovní elektroda, RE je referenční elektroda a CE je protielektroda.



Obr. 20: Princip měření potenciostatu

### 4.2 Cyklická Voltametrie(CV)

Cyklická voltametrie je jednou z mnoha metod odvozených od polarografie, při které prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Při cyklické voltametii je zkoumaný roztok podroben potenciálu vloženému na elektrody následujícím způsobem. Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního ke zlomovému potenciálu (dopředný scan) a poté je snižován ke konečnému potenciálu. Počáteční potenciál je z pravidla shodný s konečným potenciálem, dopředný a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Podle potřeby se provádí jeden nebo více cyklů. Výsledkem CV je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí .[14]

### 4.3 Galvanostatické cyklování (GCPL)

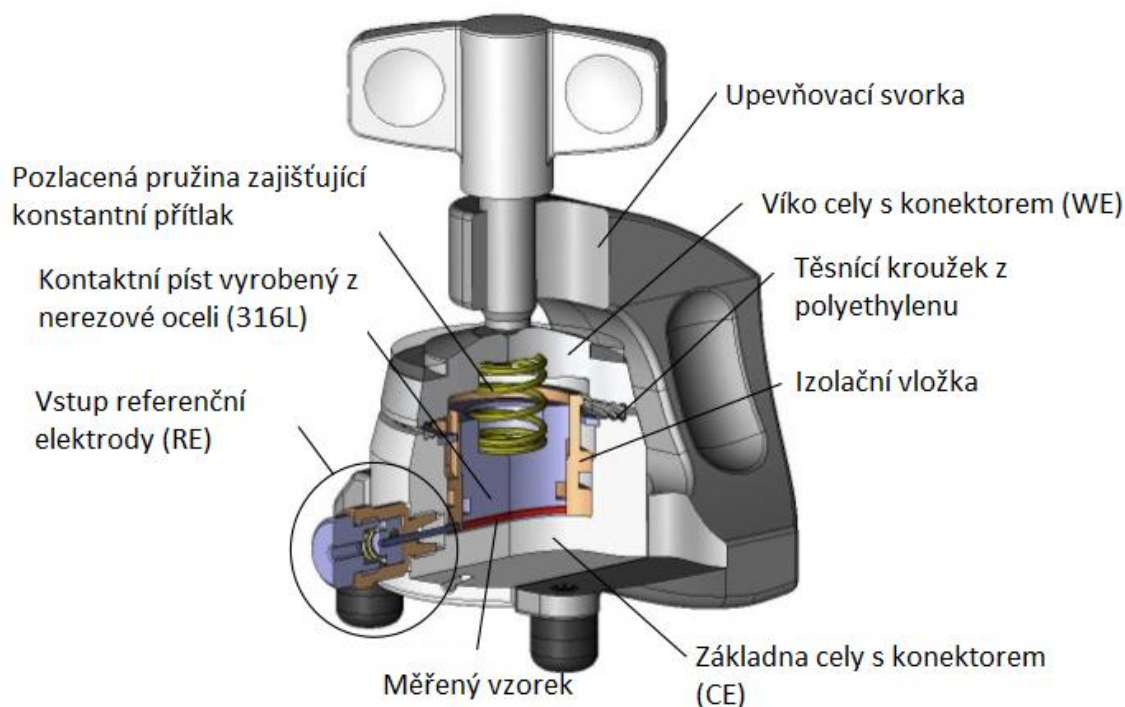
Tato metoda spočívá v simulaci cyklického nabíjení a vybíjení akumulátoru. Měřeným vzorkem prochází předem definovaný proud s potenciálovým omezením při nabíjecím i vybíjecím cyklu. Během tohoto cyklování probíhá zaznamenávání potenciálu nezátíženého článku. Výsledkem galvanostatického cyklování se zjišťuje stabilita kapacity akumulátoru. [19]

### 4.4 Chronoamperometrie(CH)

Chronoamperometrie je metoda při níž zaznamenáváme proud procházející pracovní elektrodou v závislosti na skokové změně potenciálu na pracovní elektrodě. Proudová odezva v časové závislosti ukazuje gradient koncentrace nosičů náboje v blízkosti povrchu elektrody. Výsledkem měření touto metodou je stanovení difuzních koeficientů elektroaktivních prvků a stanovení plochy měřené elektrody.[20]

### 4.5 Elektrochemická měřící cela

Všechna měření se provádí v elektrochemické cele se třemi elektrodami RE, WE, CE. Složení elektrochemické cely je na obrázku 21. Mezi základní měřící metody patří Cyklická Voltametrie (CV), Lineární Voltametrie (LV), Galvanostatické Cyklování (GCPL) a Chronoamperometrie(CH).



Obr. 21: Složení elektrochemické měřící cely [16]

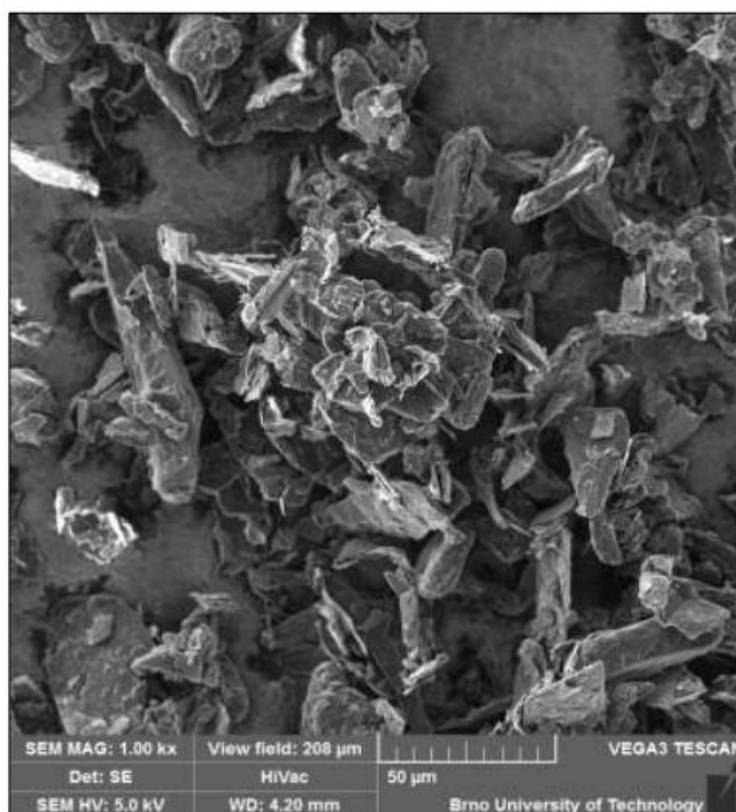
# 5 PŘÍPRAVA ELEKTROD

## 5.1 Měřené materiály

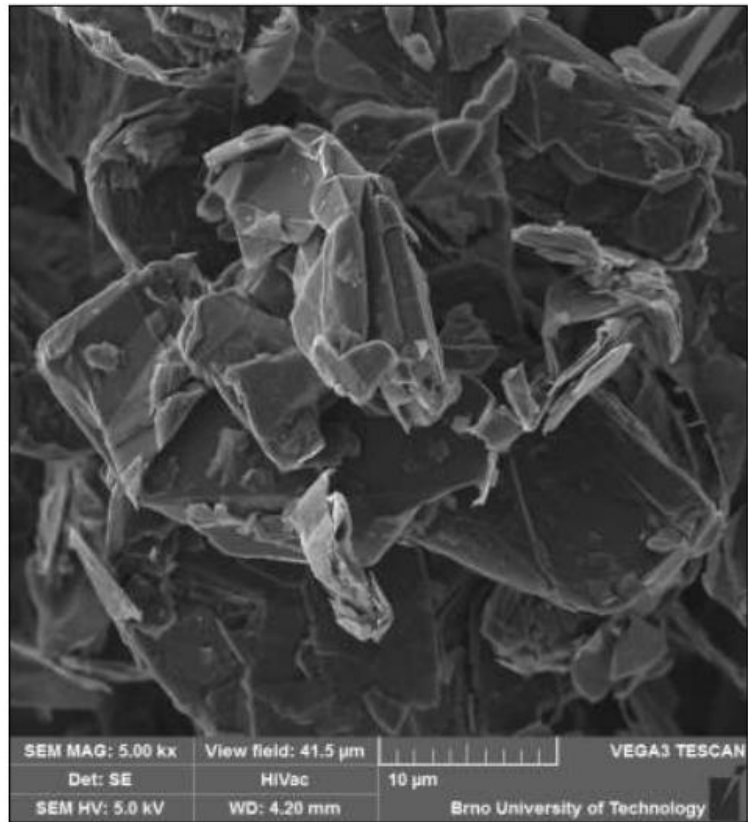
Pro měření byly použity dva typy přírodního grafitu. Prvním byl přírodní grafit s označením COND 5995 od výrobce Graphite Týn. Druhý materiál byl přírodní grafit s označením 280 H od výrobce AsburyCarbon. Protokoly od obou výrobců jsou k dispozici v příloze. Rozdíly ve struktuře těchto materiálů jsou především ve velikosti zrn grafitu a tím i měrný povrch materiálů. Pro zjištění měrného povrchu, měrného povrchu pórů, měrného objemu pórů a průměru pórů byla provedena porozimetrická analýza (BET). Výsledky této analýzy jsou shrnuty v Tab. 3. Vzorky byly nasnímány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Tab. 3: Výsledky porozimetrické analýzy přírodního grafitu COND 5995 a 280H

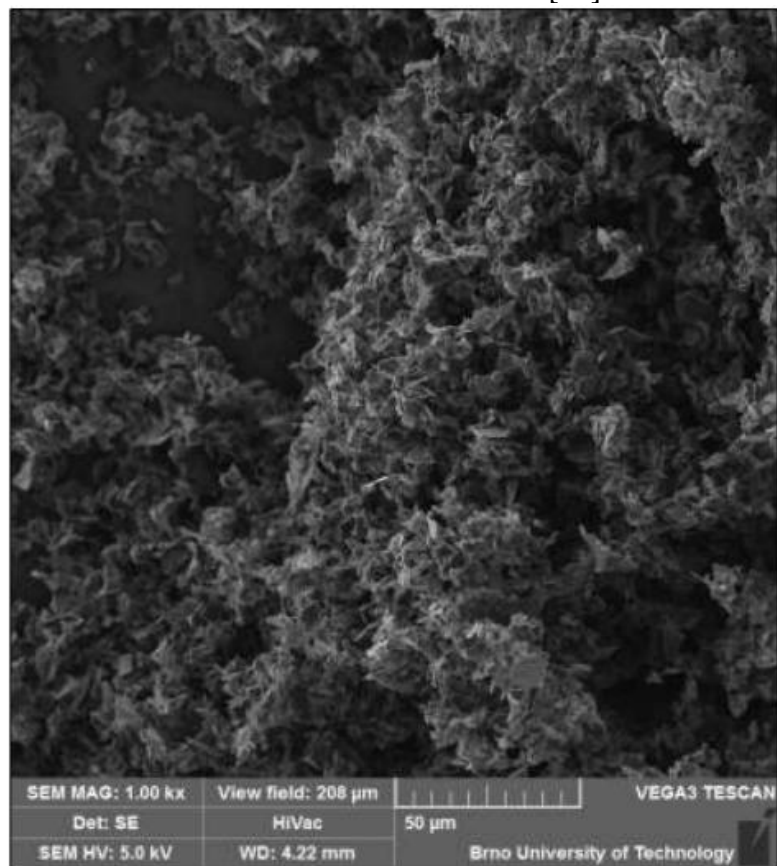
Vzorek přírodního grafitu	Měrný povrch [m <sup>2</sup> /g]	Měrný objem pórů [cm <sup>3</sup> /g]	Měrný povrch póru [m <sup>2</sup> /g]	Průměr pórů [nm]
CR5995	18,987	0,084	75,702	1,837
280H	4,929	0,031	12,995	2,539



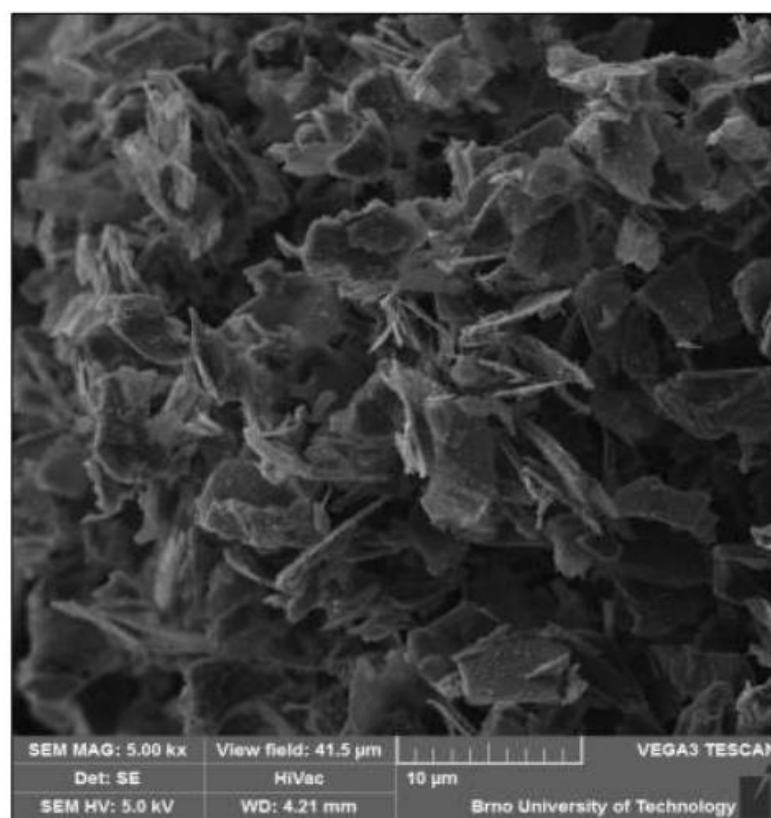
Obr. 22: SEM 280 H 1000x [21]



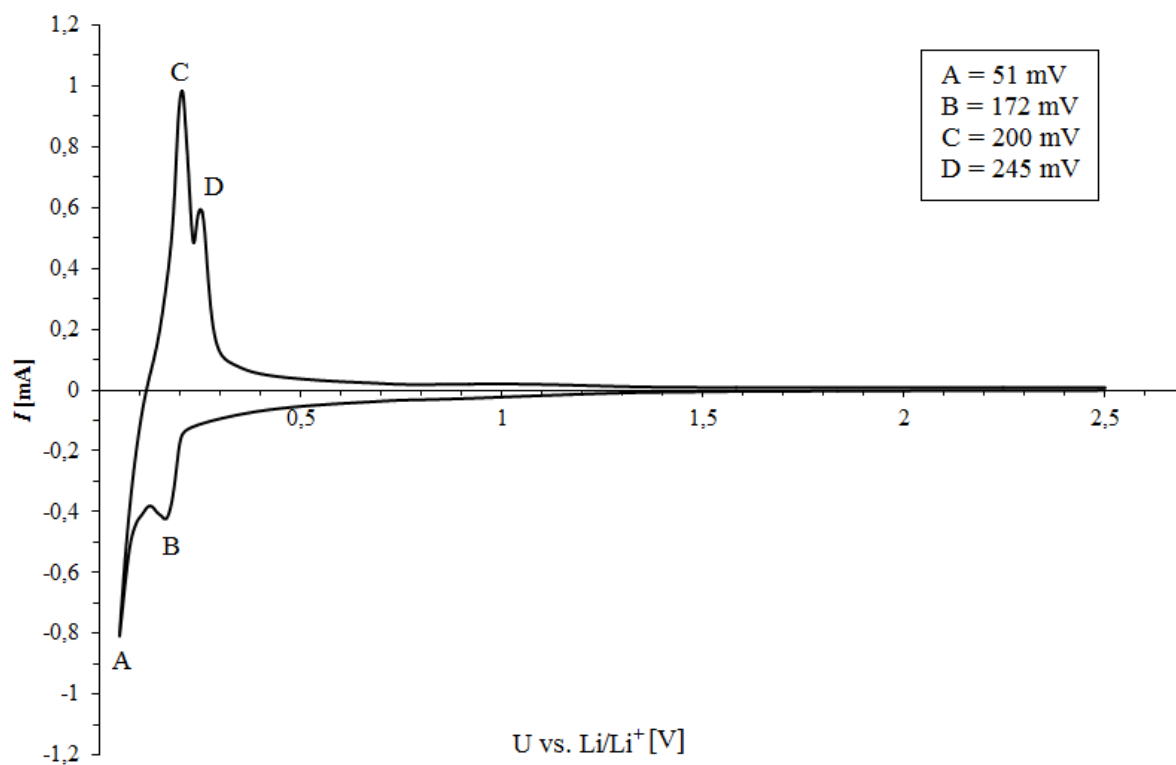
Obr. 23: SEM 280 H 5000x [21]



Obr. 24: SEM CR 5995 1000x [21]



Obr. 25: SEM CR 5995 5000x [21]



Obr. 26: Cyklická voltametrie přírodního grafitu

Na Obr. 26 je zobrazen graf cyklické voltametrie pro oba vzorky přírodního grafitu. V části charakteristiky, která se nachází v kladné části osy Y, se nachází oxidační oblast, kdy ionty lithia deinterkalují ze struktury grafitu a dochází k vybíjení elektrodové hmoty. Pík C poukazuje na oxidaci sloučeniny  $\text{LiC}_6$  pík D pak na oxidaci sloučeniny  $\text{LiC}_{12}$ . V záporné části osy Y je zobrazena nabíjecí charakteristika elektrodové hmoty. Pík A a B poukazuje na interkalaci iontů lithia do struktury elektrodové hmoty.

## 5.2 Příprava elektrodové hmoty

Na základě informací z literatury byly namíchány dvě elektrodové hmoty. Hmoty byly smíchány z materiálů v poměru viz Tab. 4.

Tab. 4: Složení připravovaných elektrodových hmot

Číslo hmoty	Poly(vinyliden fluorid)	NMP(rozpouštědlo)	Super C65	COND 5995	280H
1.	0,0250 g	2700 $\mu\text{l}$	0,0250 g	0,200 g	0 g
2.	0,0250 g	2100 $\mu\text{l}$	0,0250 g	0 g	0,200 g

Do pečlivě umytého laboratorního skla bylo naváženo 0,0250 g pojiva (Polyvinyliden fluorid). PVDF patří do skupiny termoplastů, má stálé vlastnosti až do teploty přibližně 150 °C. Poté bylo pomocí pipety přidáno 1300  $\mu\text{l}$  rozpouštědla. Jako rozpouštědlo PVDF se používá n-methyl 2-pyrrolidon (MNP). Po úplném rozpuštění PVDF bylo přidáno 0,0250 g přísady zvyšující vodivost Super C65. Do této se po 24 hodinách míchání přidala aktivní elektrodová hmota, u hmoty číslo 1 to bylo 0,200 g COND 5995 a u hmoty číslo 2 pak 0,200 g 280 H. Tyto hmoty se dále míchaly přibližně 50 hodin. V příloze 1 je Product Data Sheet aktivní elektrodové hmoty 280 H a v příloze 3 aktivní elektrodové hmoty COND 5995. V příloze 2 je Sample Report zvodivující složky C-ENERGY SUPER C 65.

## 5.3 Nanášení elektrodové hmoty

Elektrodové hmoty byly naneseny na fólii. Byla použita měděná fólie o tloušťce 3  $\mu\text{m}$ , která je jednostranně leštěná. Pro vytvoření předem definované vrstvy elektrodové hmoty byly použity speciální tyče. Tyto tyče zajišťují homogennost a zvolenou tloušťku vrstvy. Po nanášení elektrodové hmoty na okraj neleštěné strany měděné fólie, se tyčí rozetře elektrodová hmota. Hmota proteče mezi závití speciální tyče. Výška a šířka závitů určuje tloušťku nanášené vrstvy. Podle pokynů vedoucího byla zvolena tloušťka elektrodové hmoty 100  $\mu\text{m}$ .





Obr. 27: Tyče pro nanášení elektrodových hmot

## 5.4 Sušení

Po nanesení elektrodové hmoty se provede vysušení. To se provádí při teplotě 50 °C po dobu ~50 hodin. Při tomto sušení dochází k odpaření rozpouštědla MNP. Po vysušení se z připravené elektrody vyseknou elektrody o průměru 18 mm pomocí výsečnicku.



Obr. 28: Vyrobená elektroda z přírodního grafitu 280 H nelisovaná

## 5.5 Lisování

Lisování bylo provedeno na hydraulickém lisu Carvers lisovacím tlakem dostatečným i pro lisování elektrod tlakem 4000 kg.cm<sup>2</sup>. Pro lisování elektrod byly použity lisovací tlaky viz Tab. 5.

Tab. 5: Zvolené lisovací tlaky

Zvolené lisovací tlaky [kg.cm <sup>2</sup> ]	Bez lisování	100	300	500	1000	2000	4000
--	--------------	-----	-----	-----	------	------	------

## 5.6 Dehydratace

Po lisování byly elektrody přesunuty do hrubého vakua (100 Pa) kde se dehydratovaly. V tomto vakuu byly ponechány 48 h.

# 6 MĚŘENÍ

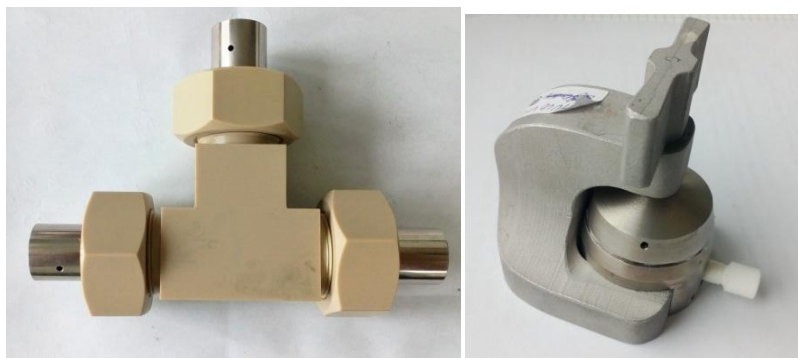
## 6.1 Příprava

### 6.1.1 Složení elektrochemické cely

Po pečlivém umytí a vysušení elektrochemických cel podle daného postupu byla cely připravovány na kompletaci. Příprava spočívala v omotání těsnícího kroužku El cely těsnící fólií (parafilm), poté se stejnou fólií zatěsnily i těsnící kroužky elektrod "T" cely. Takto připravená cely se přenesla pod ochranou atmosféru do rukavicového boxu. V tomto boxu byly složeny elektrochemické cely. Po složení byly elektrochemické cely vytaženy z rukavicového boxu a připojeny na měřicí zařízení Biologic.



Obr. 29: Rozložená El-cela a "T" cely



a)

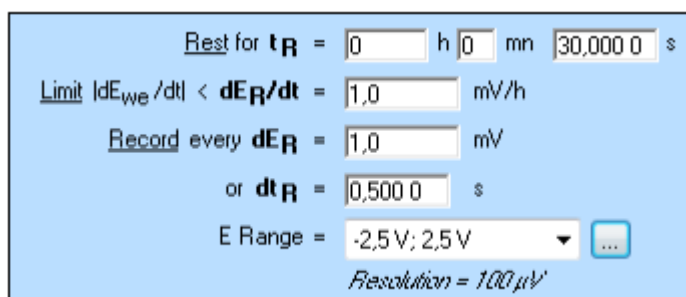
b)

Obr. 30: Připravené cely pro měření a) "T" cely b) El cely

## 6.1.2 Popis a nastavení použitých technik programu EC-Lab

Pro zjištění potřebných informací o měřeném elektrochemickém článku byly použity měřicí techniky OCV (open circuit voltage) a GCPL (Galvanostatic cycling with potential limitations).

Technika OCV je běžně používána k nastavení doby stabilizace článku. Během techniky OCV je článek odpojen od výkonového zesilovače, tudíž článkem neteče žádný proud. Cílem této techniky je pouze snímat a vyhodnocovat změnu napětí na elektrochemickém článku po nastavenou dobu, která byla stanovena na 24 h. Další technika se spustí automaticky po uplynutí nastavené doby, nebo když je změna napětí za hodinu menší než nastavená.



Obr. 31: Tab. nastavení OCV v programu EC-Lab

Tab. 6: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při OCV

Symbol	Hodnota	Popis
$t_R$	24 h	Doba za kterou bude technika ukončena
$dE_R$	1 mV	Zaznamenat při změně o 1mV
$dt_R$	0,5 s	Zaznamenat každých 0,5 s
E Range	0 V ; 5 V	Měřicí rozsah

Jako další technika byla použita GCPL. V této technice se nastavuje nabíjecí a vybíjecí proud, maximální a minimální potenciál a počet cyklů. V ustavujících cyklech byl nabíjecí a vybíjecí proud vždy nastaven na hodnotu 100  $\mu$ A. Z druhé vybíjecí charakteristiky byla po nastavení plochy a hmotnosti elektrody odečtena kapacita elektrochemického článku v  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Z této kapacity se poté spočítal nabíjecí a vybíjecí proud 0,2 C pro další galvanostatické cyklování. U všech měření byl potenciálový limit minimálního napětí měřené elektrody vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  10mV a maximálního 2,5 V. Potenciálové limity byly zvoleny v rámci předpokládané pracovní oblasti elektrochemického článku s grafitovou elektrodou vycházející z cyklické voltametrie grafitové elektrody.

① Set I to  $I_s = 130.000$  mA vs. <None>

for at most  $t_1 = 10$  h  $0$  mn  $0.0000$  s

Limit  $E_{we} > E_M = 4.500$  V

Record every  $dE_1 = 5.0$  mV

or  $dt_1 = 60.0000$  s

---

Hold  $E_M$  for  $t_M = 1$  h  $0$  mn  $0.0000$  s

Limit  $|I| < I_m = 0.000$  mA

Record every  $dQ = 1.000$  mA.h

or  $dt_q = 120.0000$  s

---

Limit  $|\Delta Q| > \Delta Q_M = 0.000$  mA.h

$\Leftrightarrow \Delta x_M = 0.000$

---

E Range = 0 V; 5 V Resolution = 100  $\mu$ V

I Range = 1 A

Bandwidth = 5 - medium

---

② Rest for  $t_R = 0$  h  $15$  mn  $0.0000$  s

Limit  $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt = 0.1$  mV/h

Record every  $dE_R = 5.0$  mV

or  $dt_R = 120.0000$  s

*(if  $t_R = 0$  or  $|\Delta Q| > \Delta Q_M$  go to ④)*

---

③ If  $E_{we} < E_L = 4.200$  V go to ①

---

④ Go back to seq.  $N_s' = 0$  (9999 ends technique)

for  $n_c = 0$  time(s) (0 for next sequence)

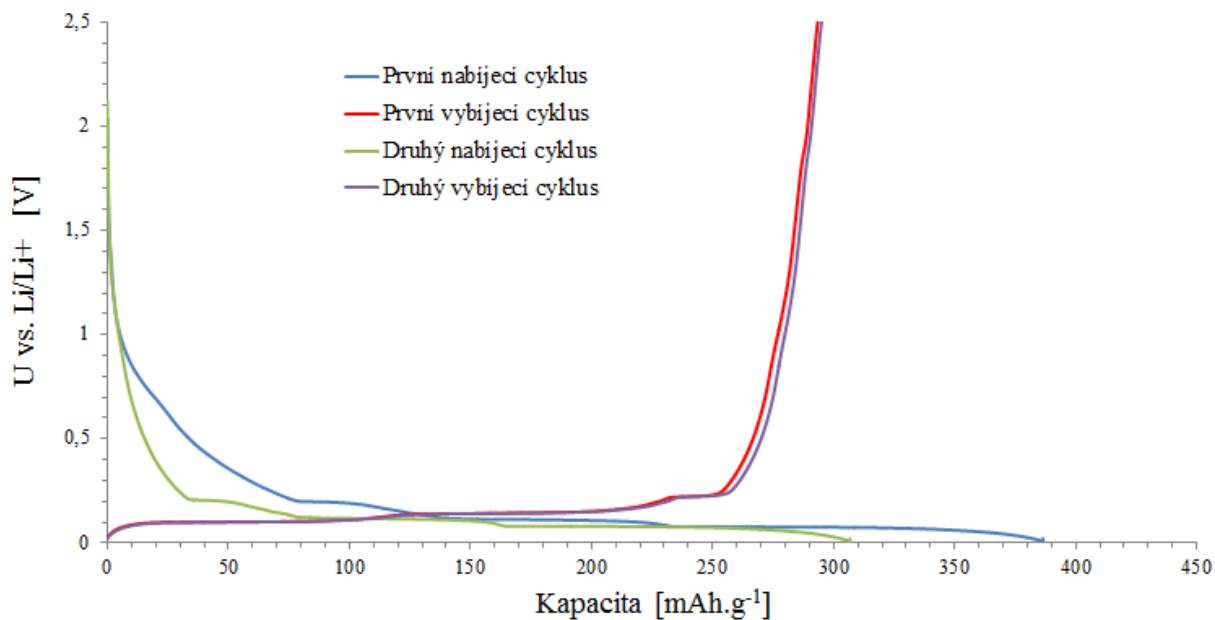
Obr. 32: Tab. nastavení GCPL v programu EC-Lab

Tab. 7: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při GCPL

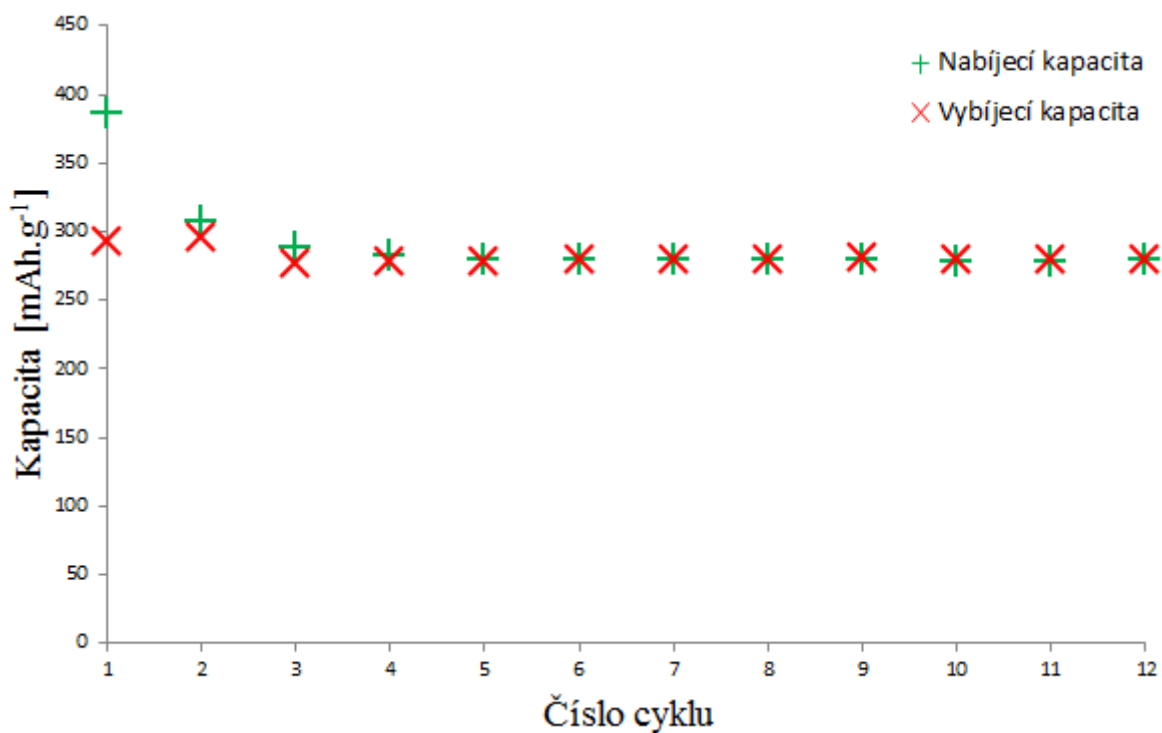
Symbol	Hodnota pro nabíjení (1)	Hodnota pro vybíjení (2)	Popis
$I_s$	-100 $\mu$ A	100 $\mu$ A	Nastavený proud
$E_M$	10 mV	2,5 V	Potenciálový limit
E Range	0 V;5 V	0 V;5 V	Měřicí rozsah
$N_s$	0	1	Po dokončení skok na
$n_c$	0	1	Počet skoků

## 6.2 Vlastní měření

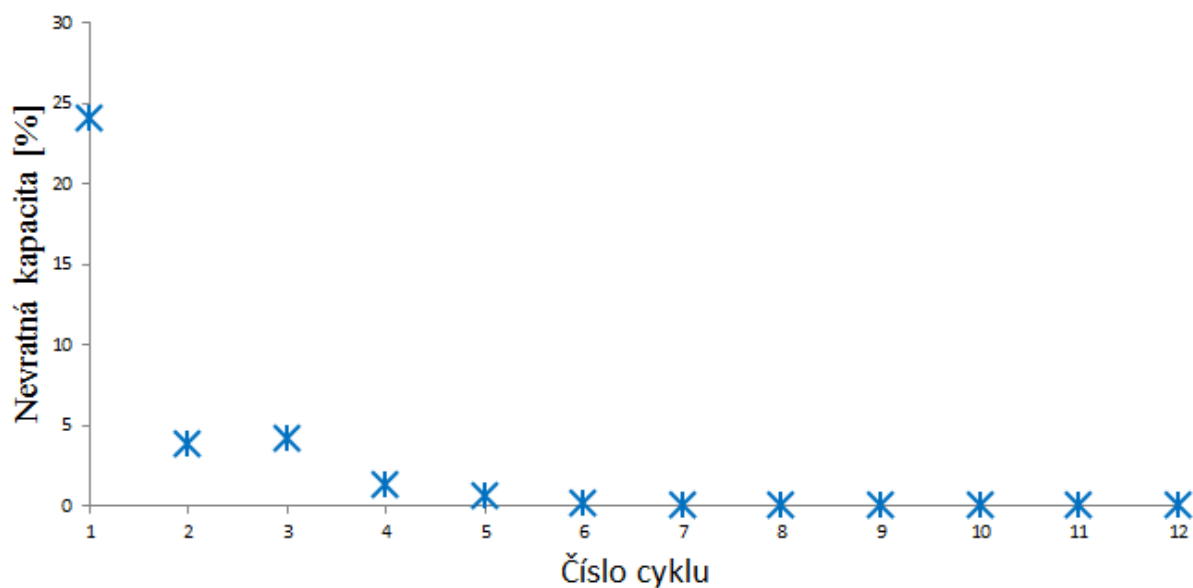
### 6.2.1 Materiál 280H



Obr. 33: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H nelisovaného

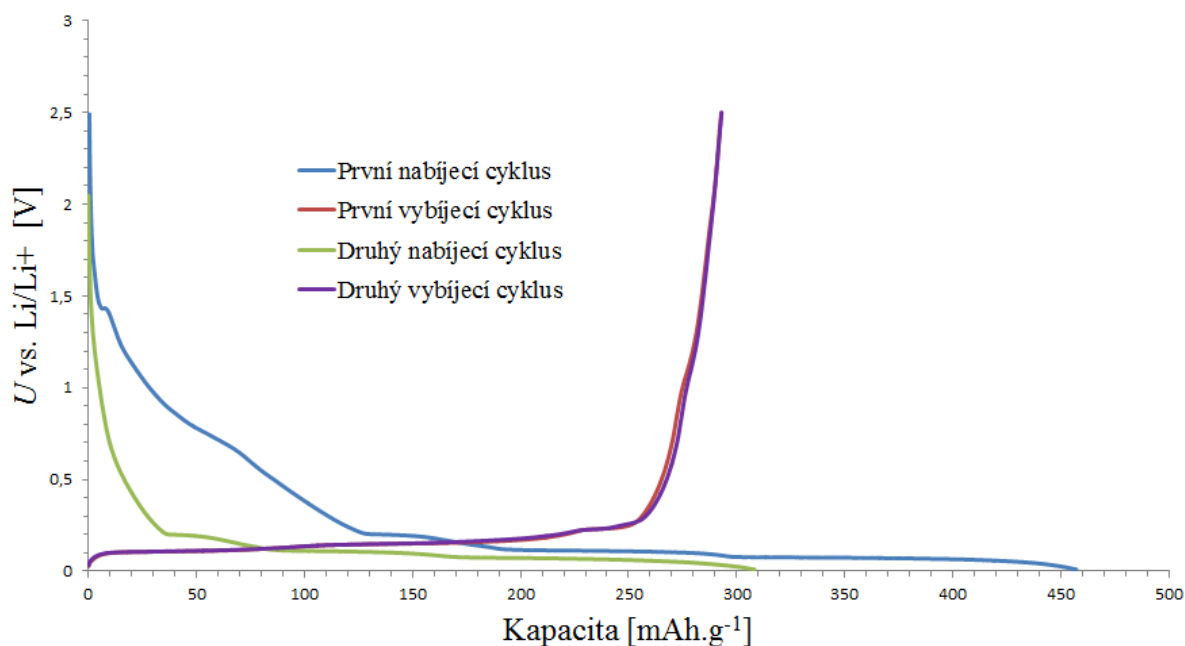


Obr. 34: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H nelisovaného

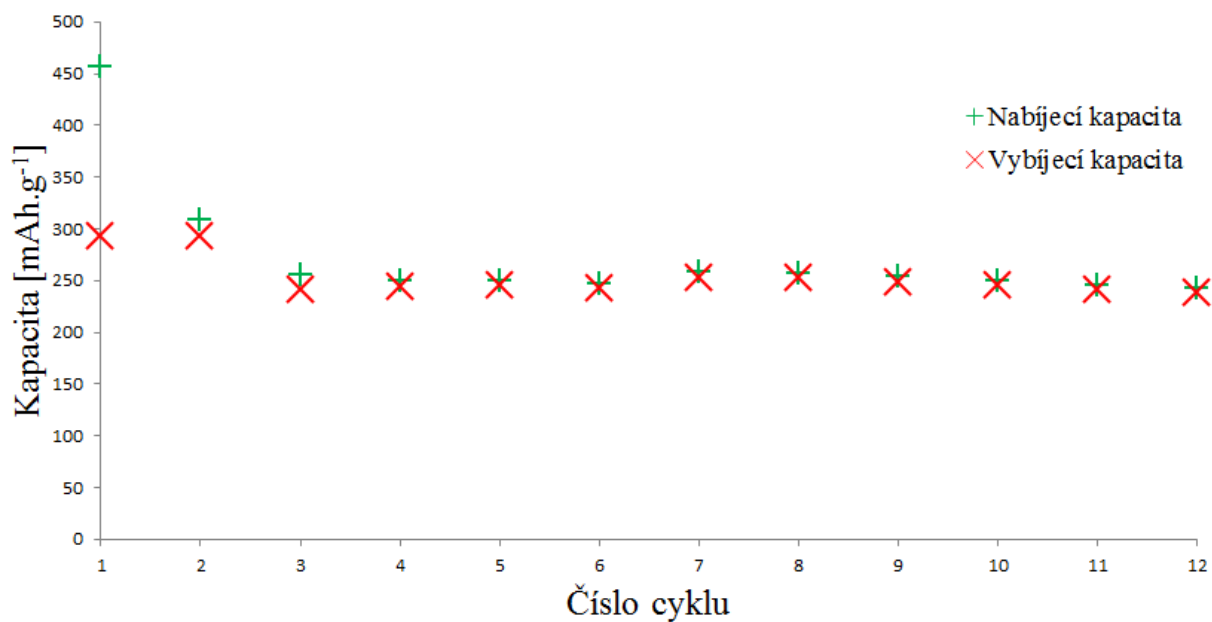


Obr. 35: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H nelisovaného

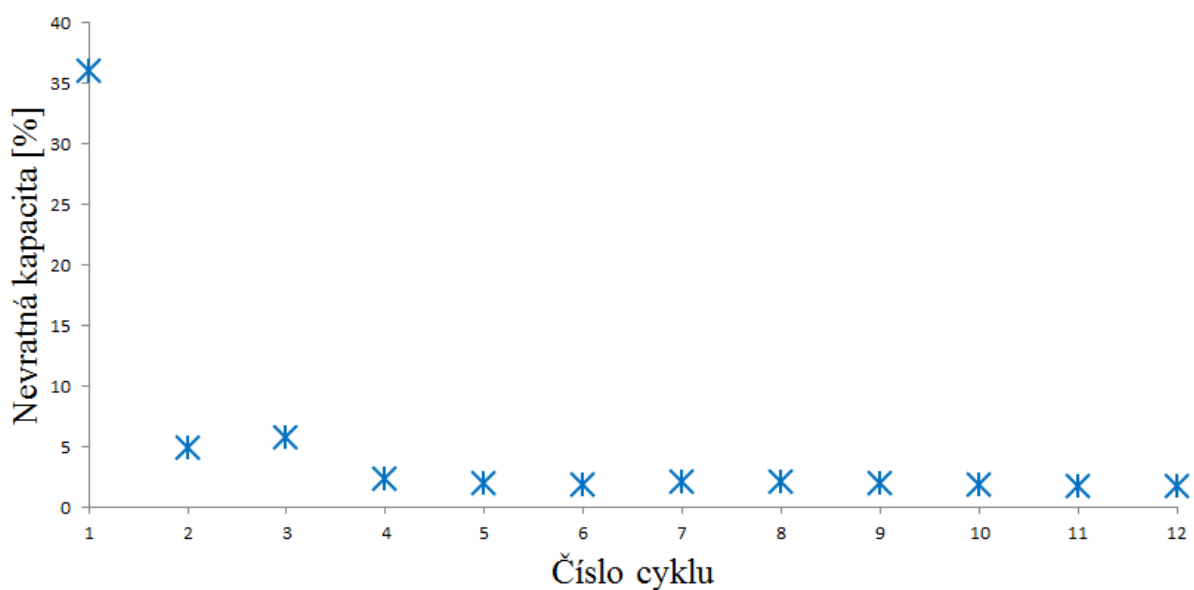
U elektrody z přírodního grafitu 280 H nelisovaného byla nevratná kapacita v prvním cyklu 24 %, v důsledku nezalisování se nevratná kapacita výrazně projevila až do čtvrtého cyklu. Od pátého cyklu byla efektivita článku téměř 100 % a v cyklech 8 až 12 byla efektivita mírně přes 100 %. Tento elektrodový materiál dosáhl v desátém cyklu kapacity  $280 \text{mAh.g}^{-1}$  a efektivita 100 %. Od pátého do desátého cyklu kapacita neklesala. U třetího cyklu je vidět pík nevratné kapacity, který je způsoben změnou proudu ze  $100 \mu\text{A}$  na  $0,2 \text{C}$ . Tato změna proudu je u všech měřených elektrod.



Obr. 36: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $100 \text{kg.cm}^{-2}$

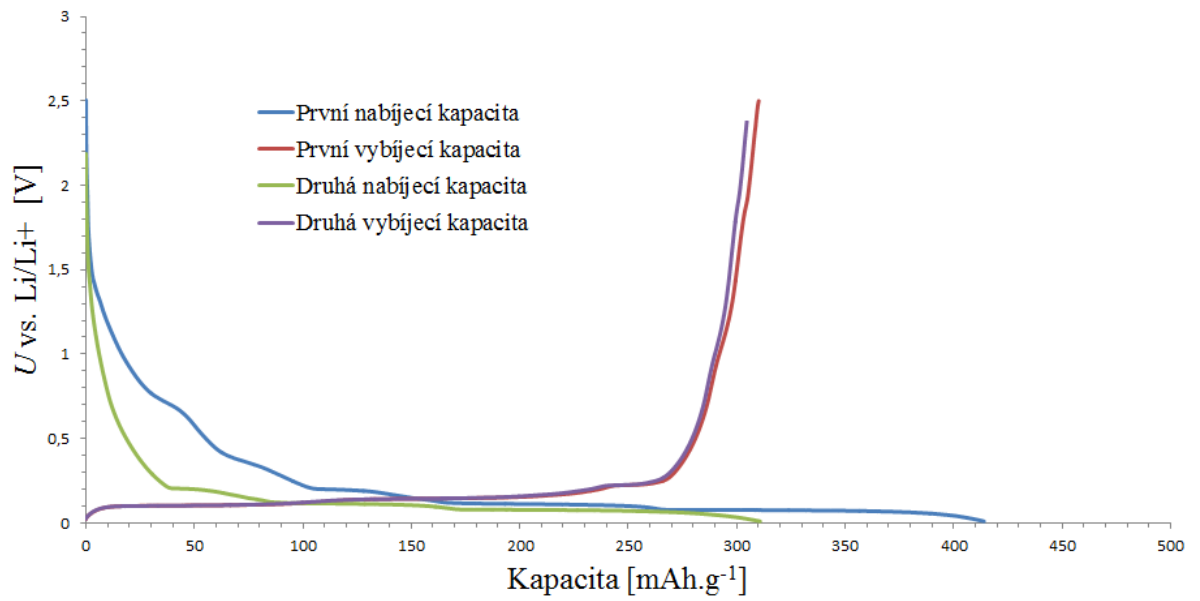


Obr. 37: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 100 kg.cm<sup>-2</sup>

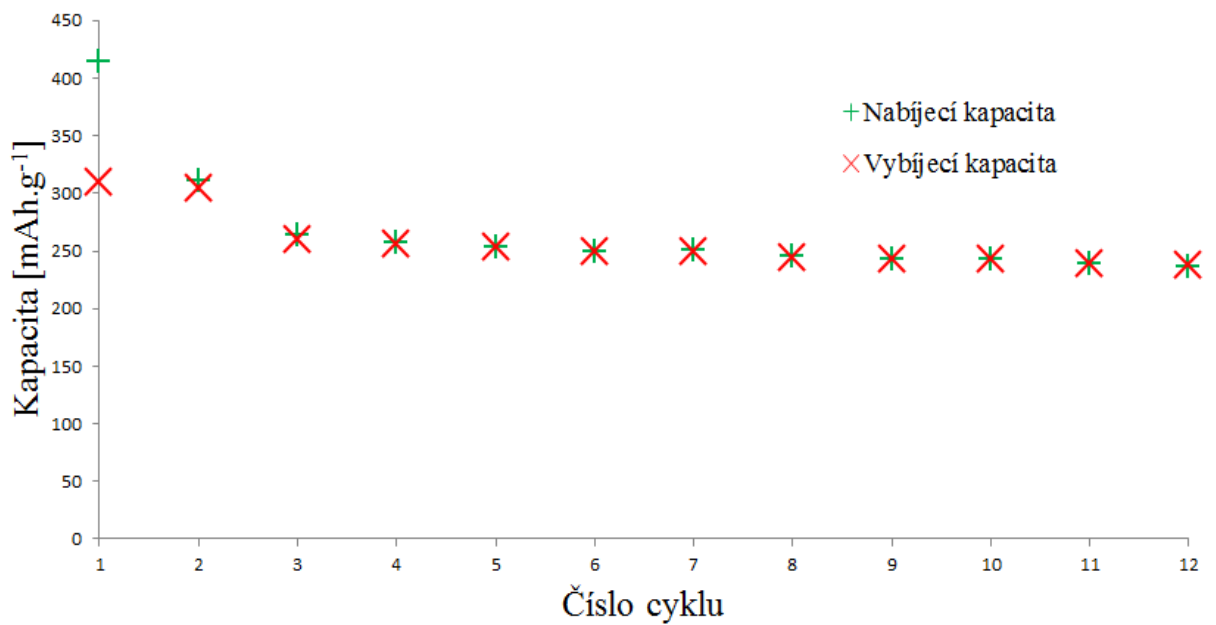


Obr. 38: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 100 kg.cm<sup>-2</sup>

U elektrody z přírodního grafitu 280 H lisované tlakem 100 kg.cm<sup>-2</sup> byla nevratná kapacita v prvním cyklu 36 %. Při dalším galvanostatickém cyklování se nevratná kapacita projevovovala u každého cyklu. Kapacita této elektrody v desátém cyklu byla 245 mAh.g<sup>-1</sup> a efektivita 98 %. Od pátého do desátého cyklu kapacita klesla jen o 0,03 %. Od desátého do dvanáctého cyklu klesla kapacita o 3%.

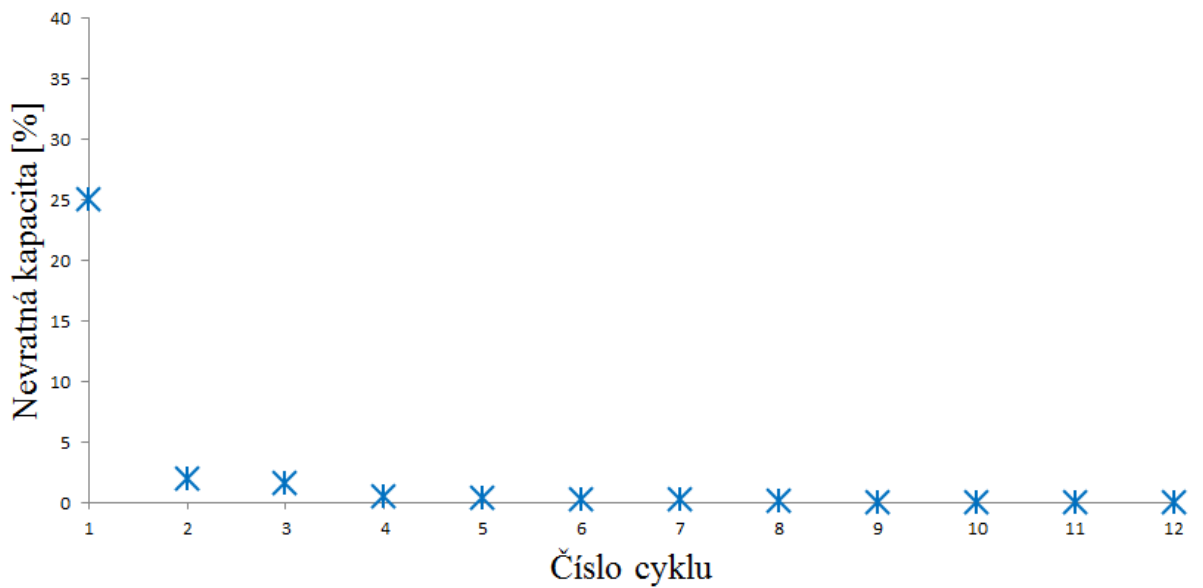


Obr. 39: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 300 kg.cm<sup>-2</sup>



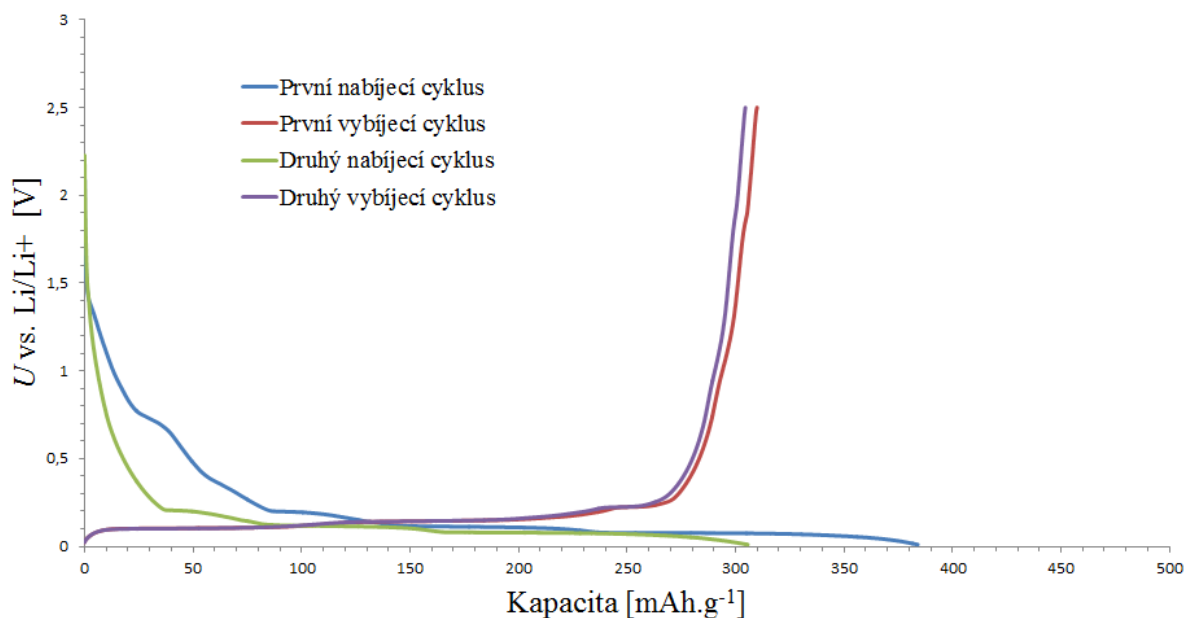
Obr. 40: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 300 kg.cm<sup>-2</sup>



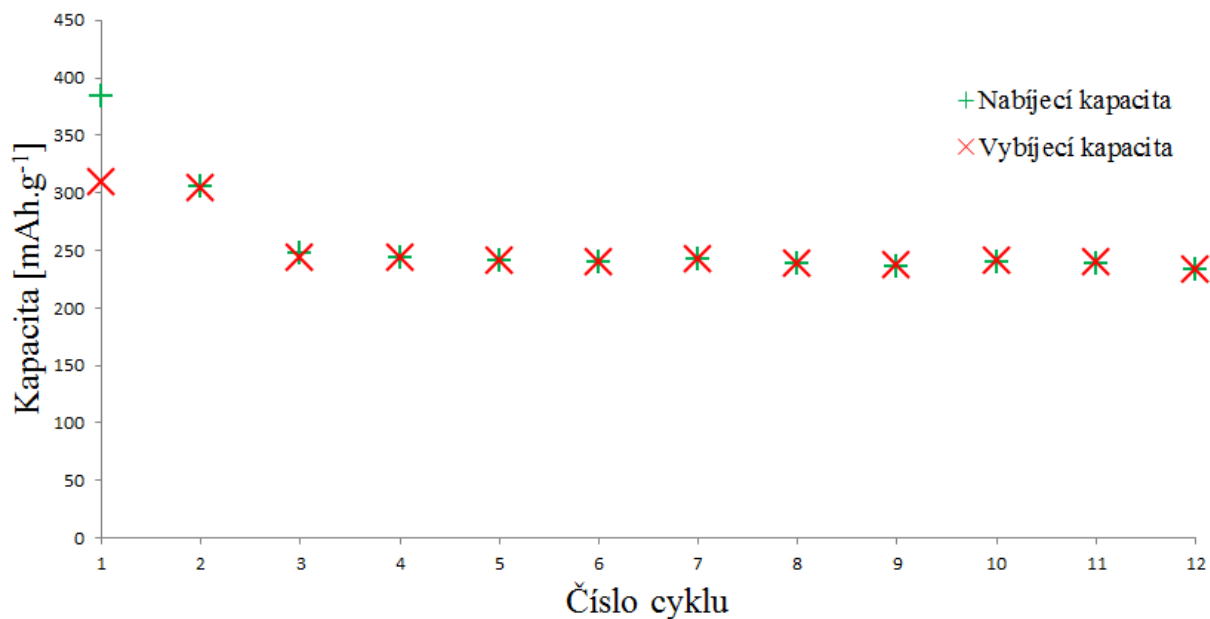


Obr. 41: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $300 \text{ kg.cm}^{-2}$

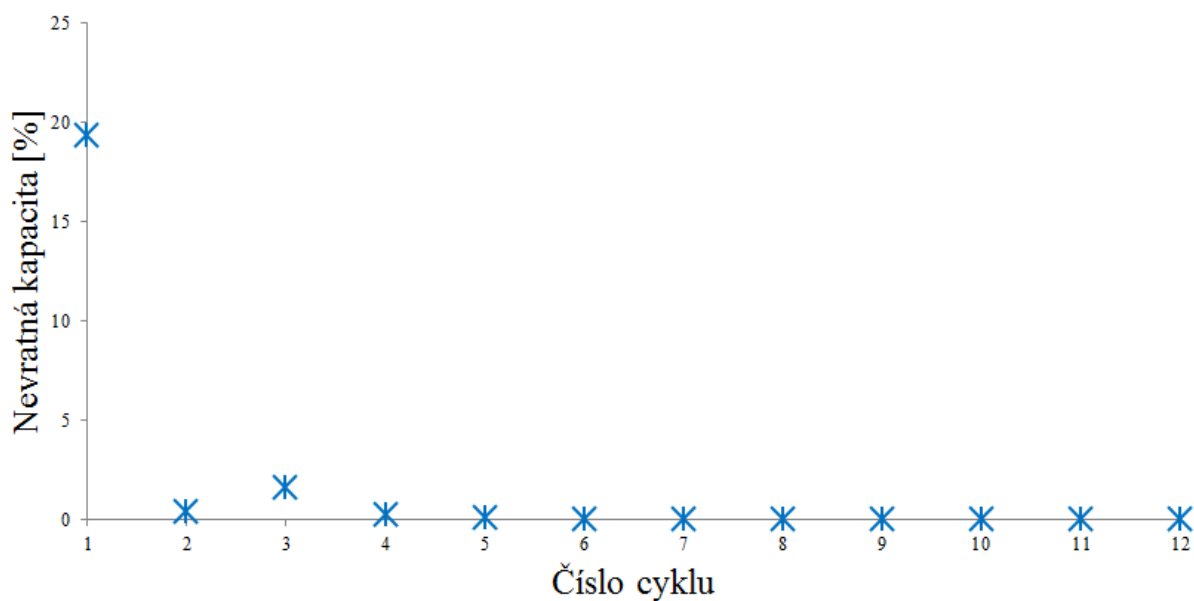
U elektrody z přírodního grafitu 280 H lisované tlakem  $300 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita v prvním cyklu 25 %. Ve čtvrtém cyklu už byla efektivita elektrody téměř 100 %. V cyklu 9 až 12 byla účinnost mírně přes 100 %. V desátém cyklu byla kapacita  $243 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivita byla 100 %. Od pátého do desátého cyklu kapacita klesla o 4 %.



Obr. 42: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$

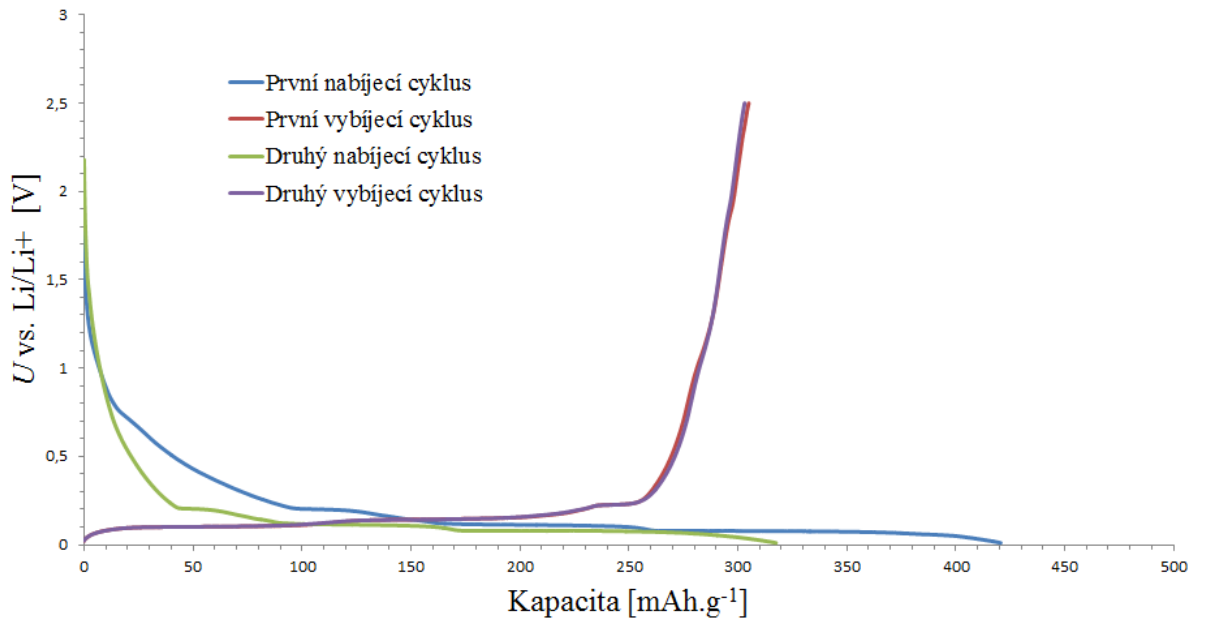


Obr. 43: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$

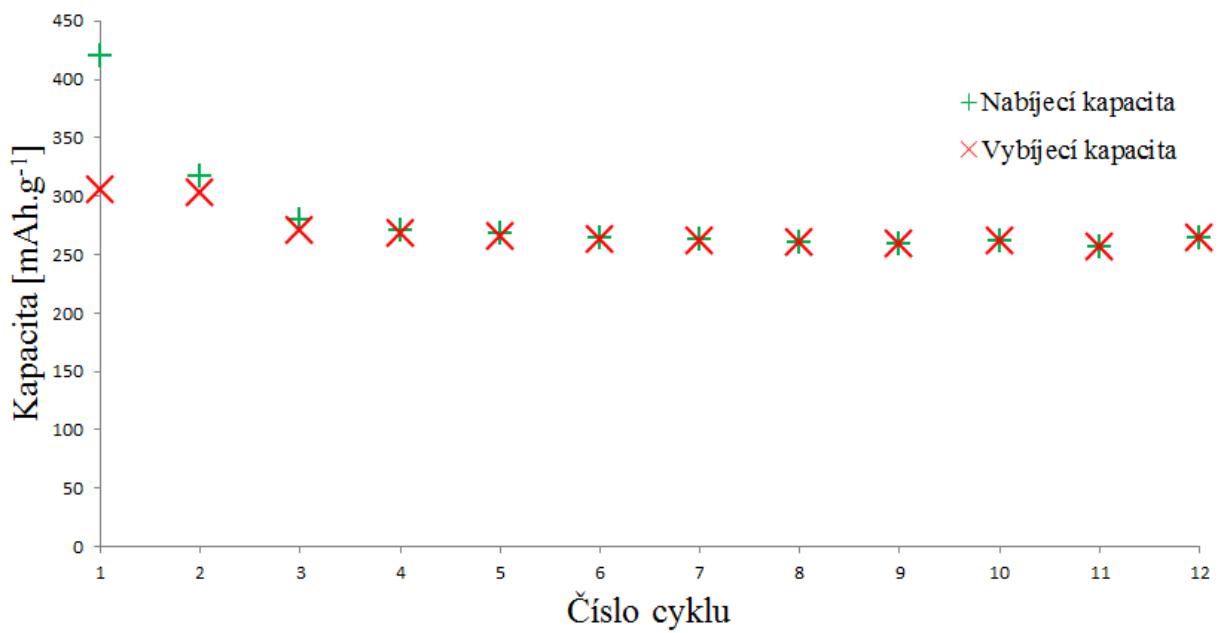


Obr. 44: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$

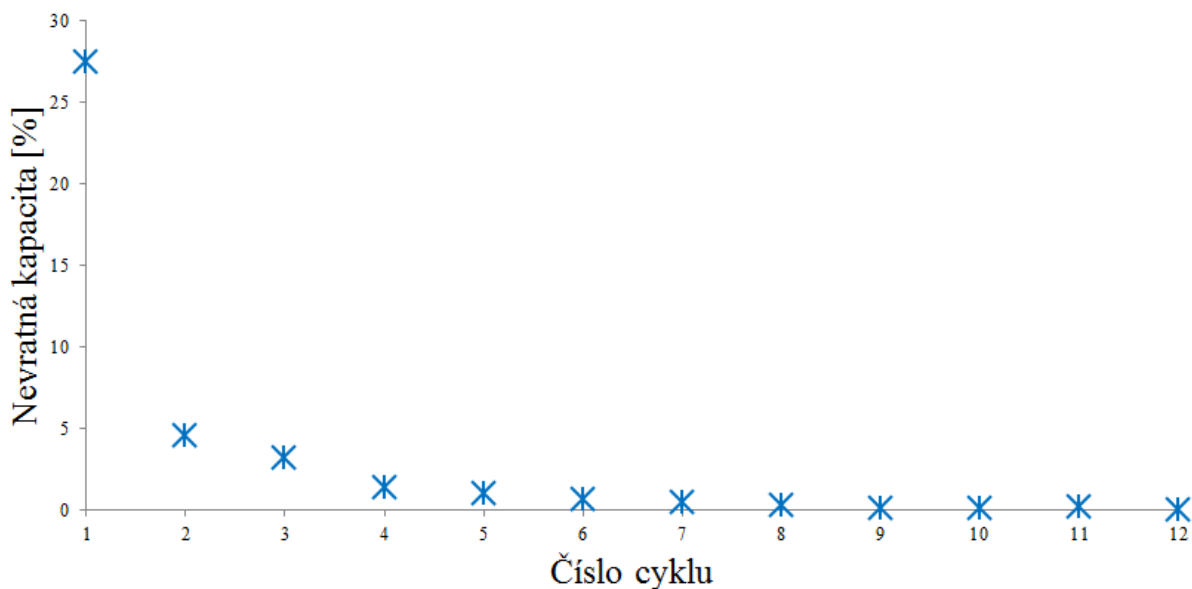
U elektrody z přírodního grafitu 280 H lisované tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita v prvním cyklu 19 %. Efektivita byla kromě prvního a třetího cyklu téměř 100 %. Kapacita desátého cyklu byla  $241 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivita 100 %. Od pátého do desátého cyklu se kapacita nesnížila. Od desátého po dvanáctý cyklus se kapacita snížila o 3 %.



Obr. 45: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 1000 kg.cm<sup>-2</sup>

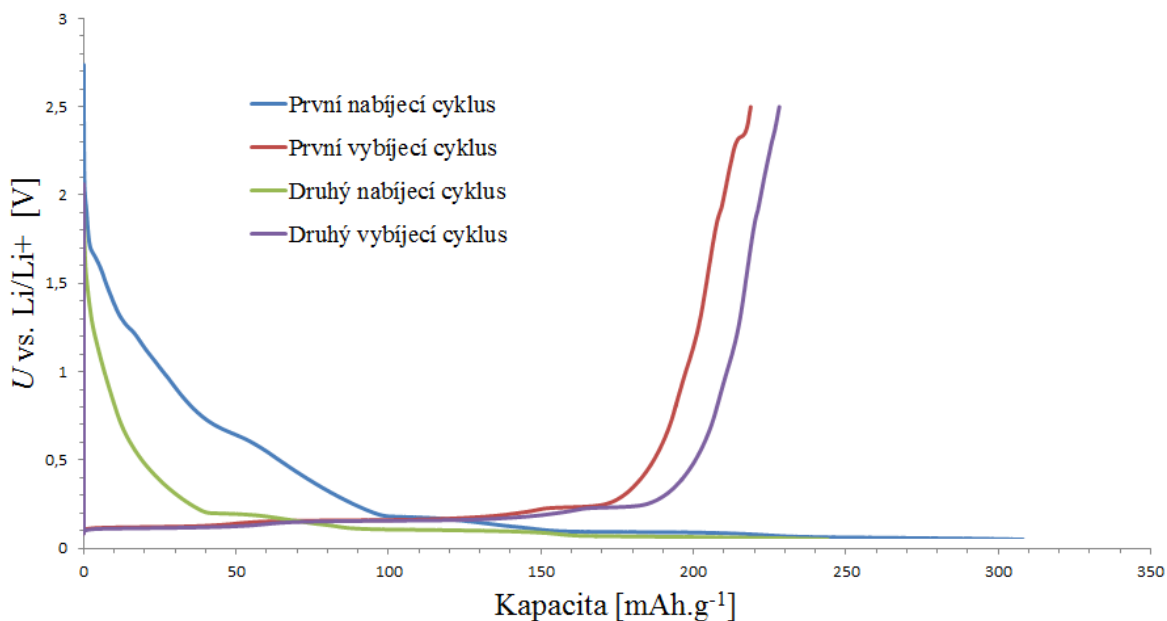


Obr. 46: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 1000 kg.cm<sup>-2</sup>

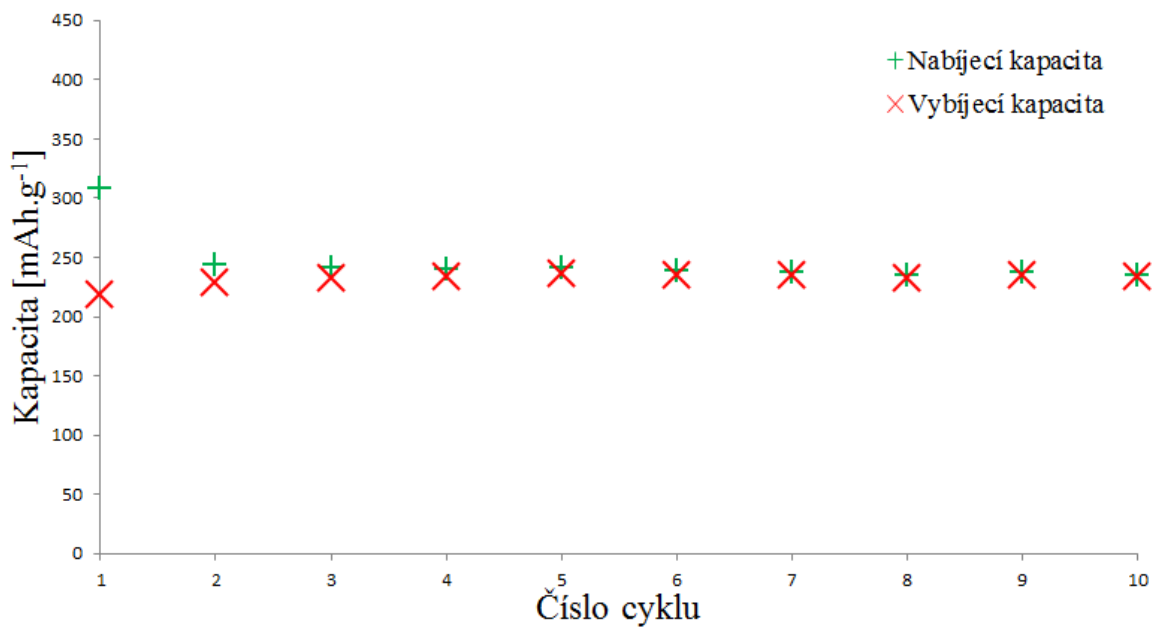


Obr. 47: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$

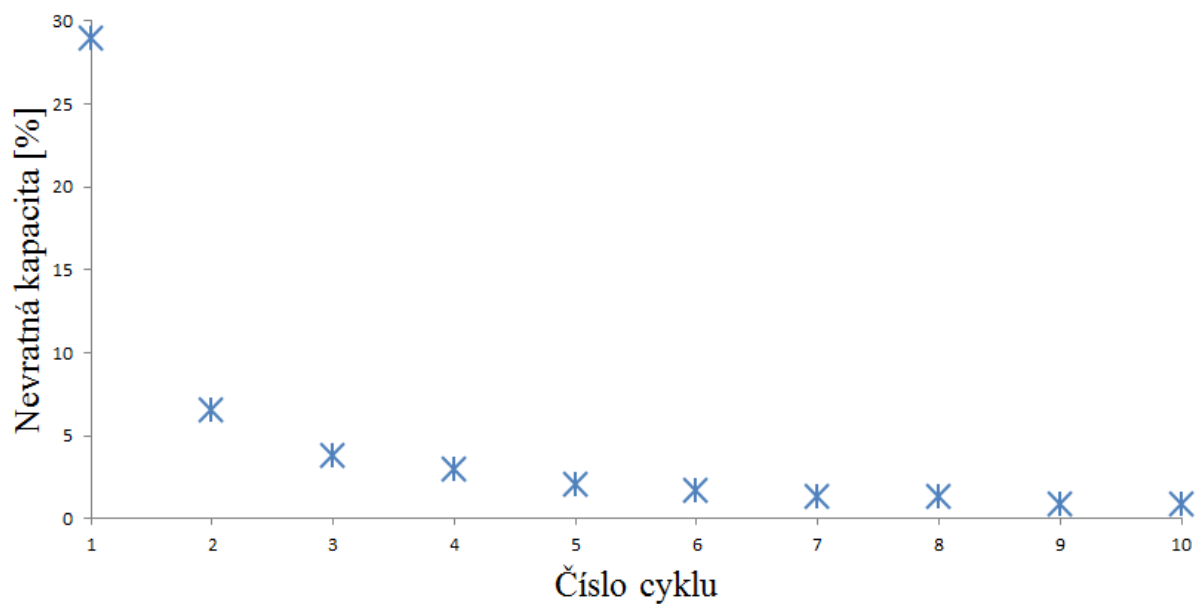
U elektrody z přírodního grafitu 280 H tlakem  $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla v prvním cyklu nevratná kapacita 27 %. Od čtvrtého cyklu byla efektivita elektrody 100 %. V desátém cyklu měla elektroda kapacitu  $262 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivitu 100 %. Od pátého do desátého cyklu kapacita klesla o 1 %. Od desátého do dvanáctého cyklu se kapacita zvýšila o 1 % zpět na svoji hodnotu desátého cyklu.



Obr. 48: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$

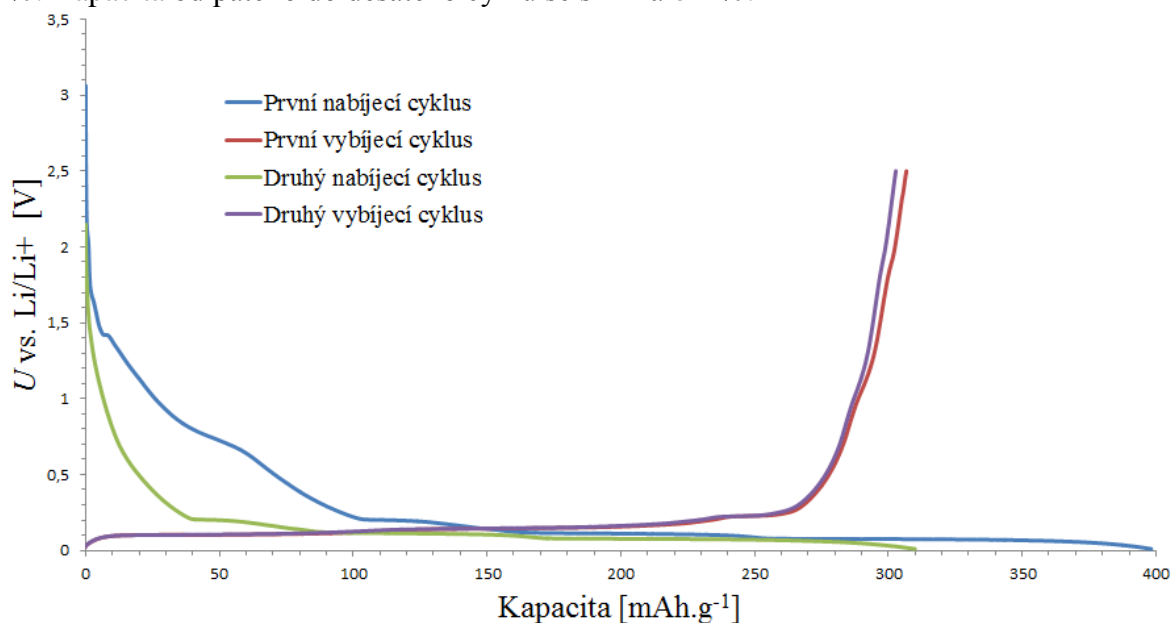


Obr. 49: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$

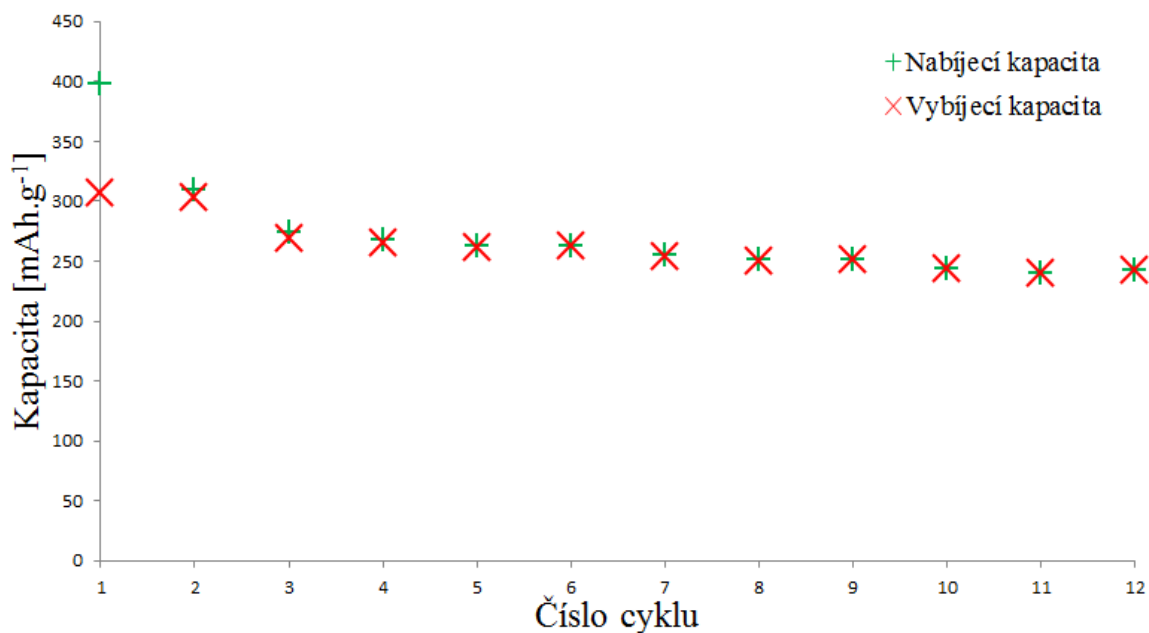


Obr. 50: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$

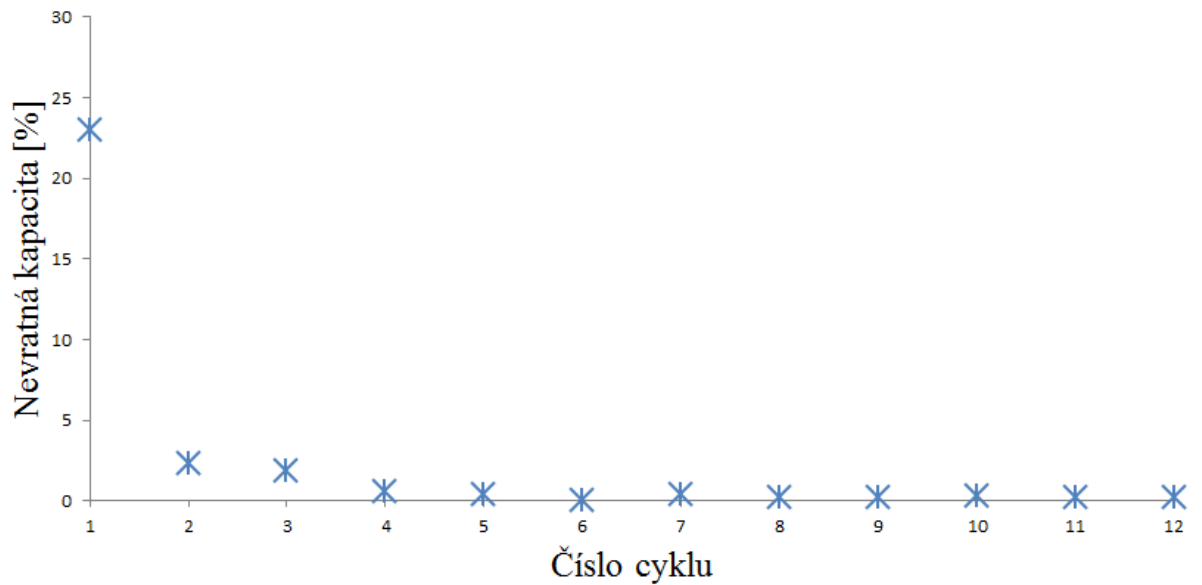
U elektrody z přírodního grafitu 280 H lisovaná tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla v prvním cyklu nevratná kapacita 29 %. V desátém cyklu byla kapacita  $233 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivita 99 %. Kapacita od pátého do desátého cyklu se snížila o 1 %.



Obr. 51: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$



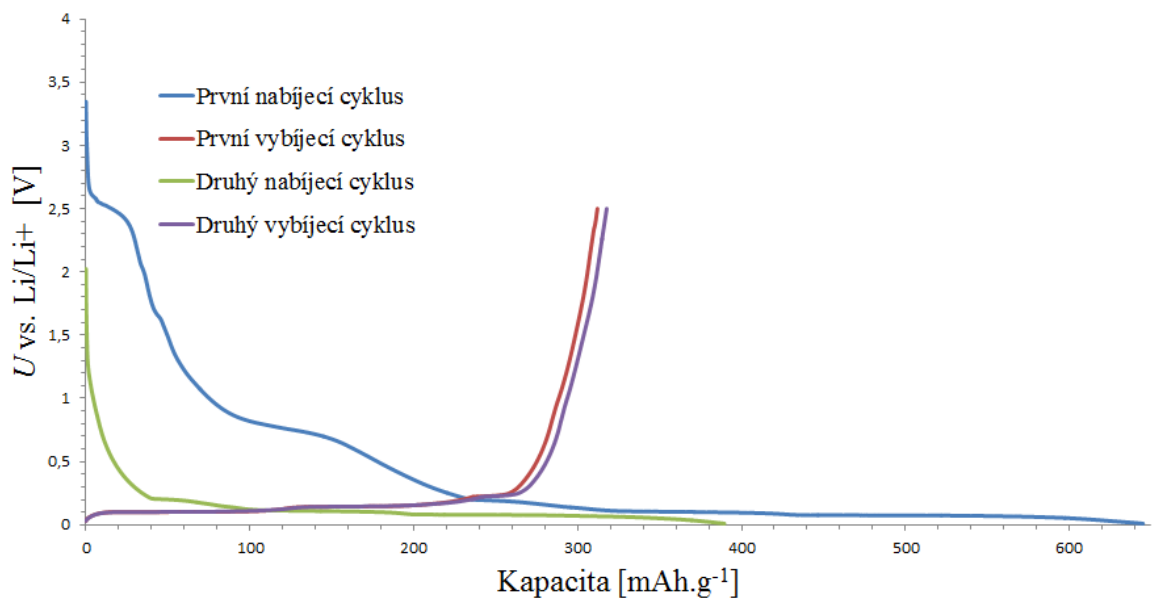
Obr. 52: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$



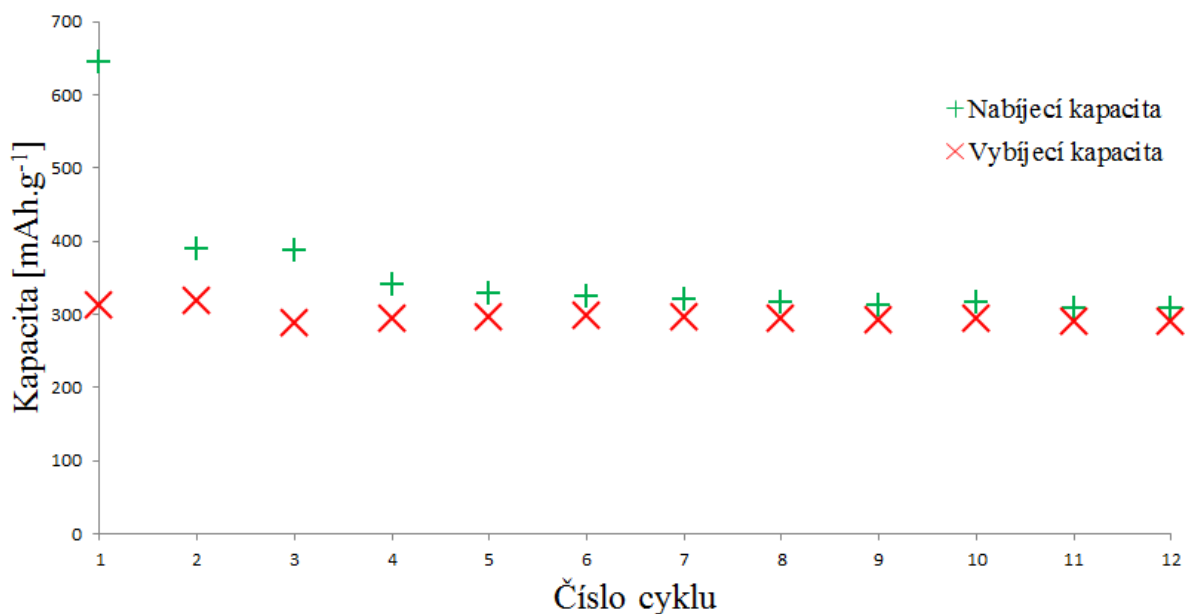
Obr. 53: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$

U elektrody z přírodního grafitu 280 H lisovaná tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla v prvním cyklu nevratná kapacita 23 %. Od čtvrtého cyklu byla efektivita elektrody téměř 100 %. V desátém cyklu měla elektroda kapacitu  $244 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivitu 100 %. Od pátého do desátého cyklu se kapacita snížila o 7 %.

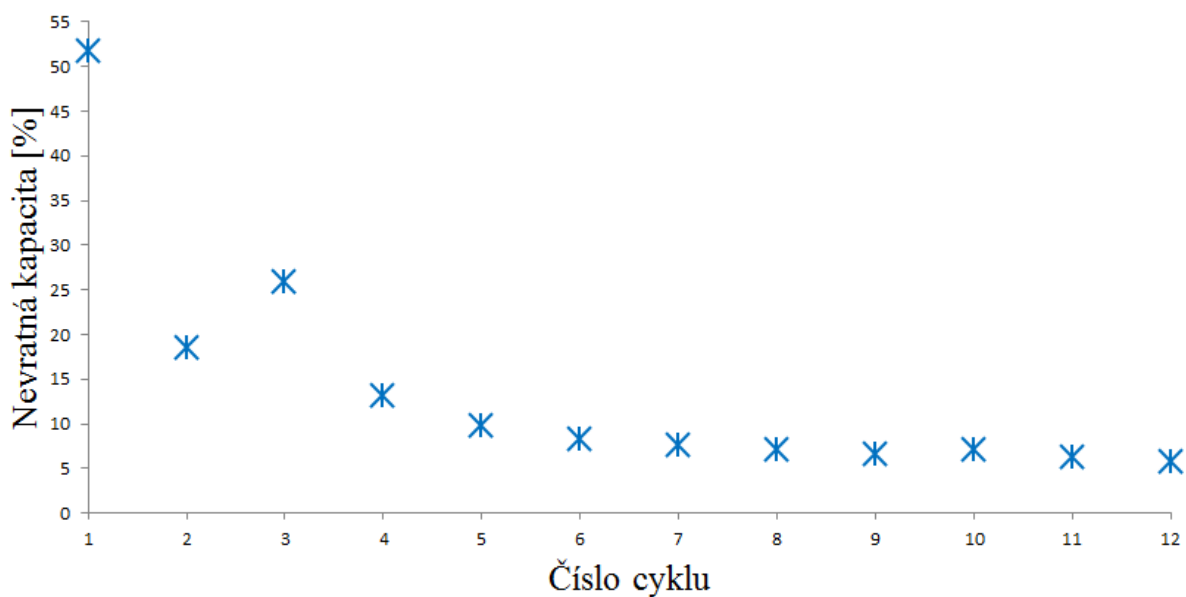
### 6.2.2 Materiál COND 5995



Obr. 54: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 nelisovaného



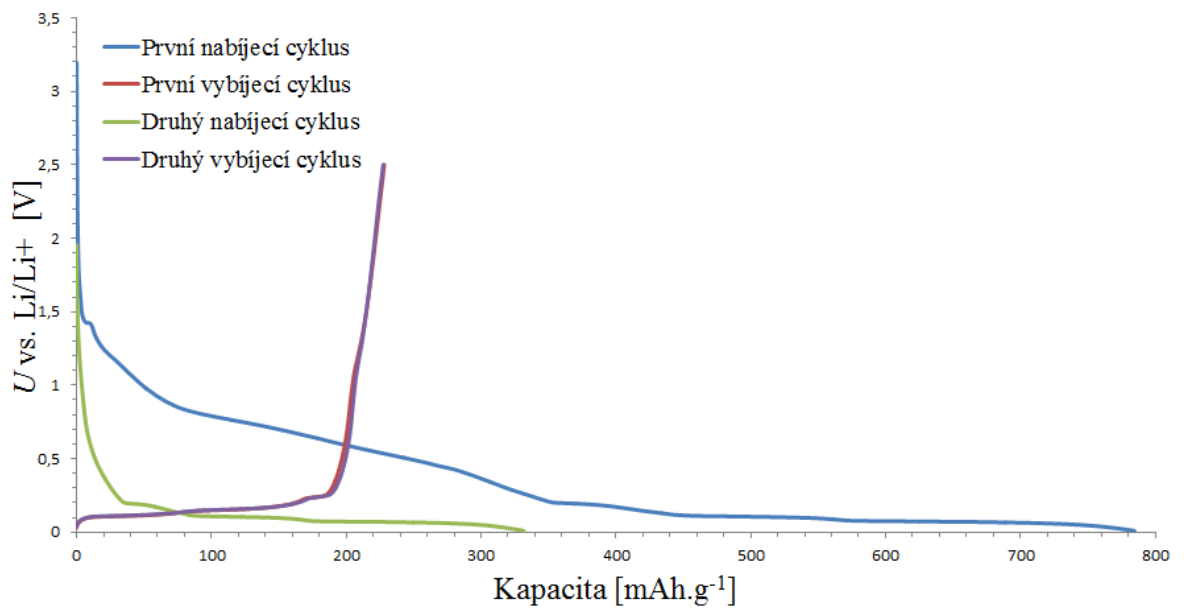
Obr. 55: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 nelisovaného



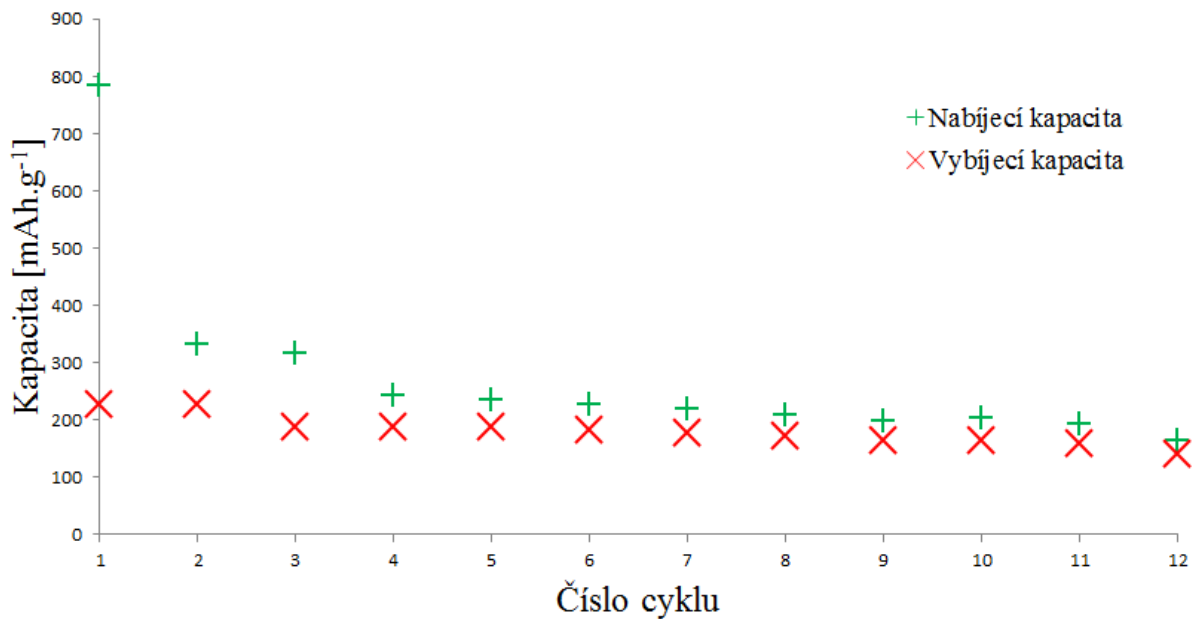
Obr. 56: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 nelisovaného

U elektrody z přírodního grafitu COND 5995 nelisované byla nevratná kapacita prvního cyklu 52 %. Elektroda měla poměrně velkou nevratnou kapacitu po celou dobu cyklování. Kapacita desátého cyklu byla 295 mAh.g<sup>-1</sup> a efektivita 93 %. Od pátého do desátého cyklu se kapacita snížila o 1 %.

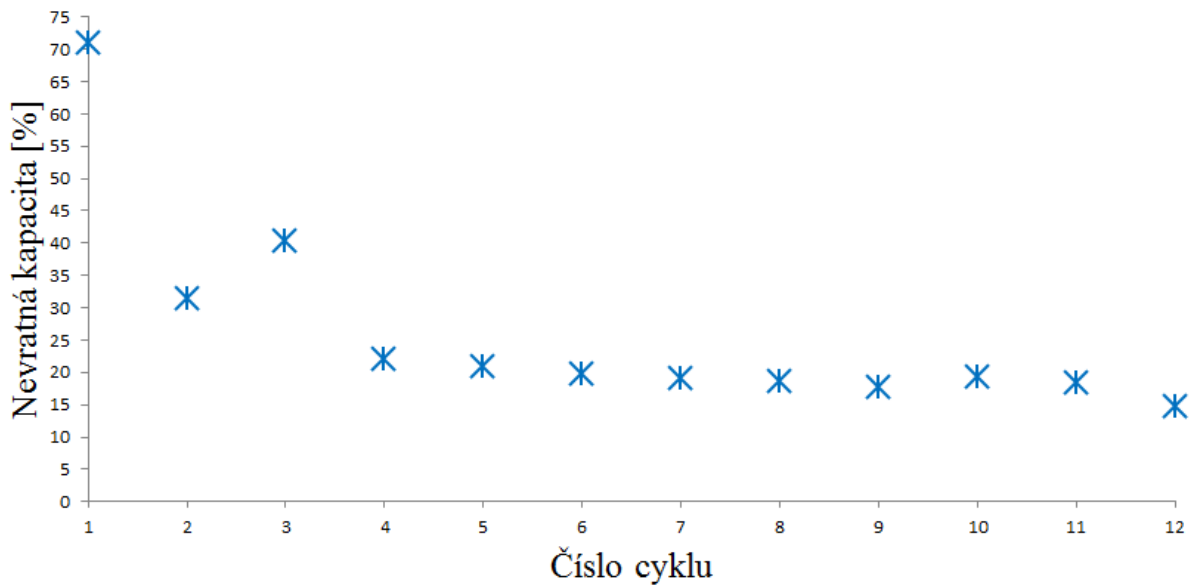




Obr. 57: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 100 kg.cm-2

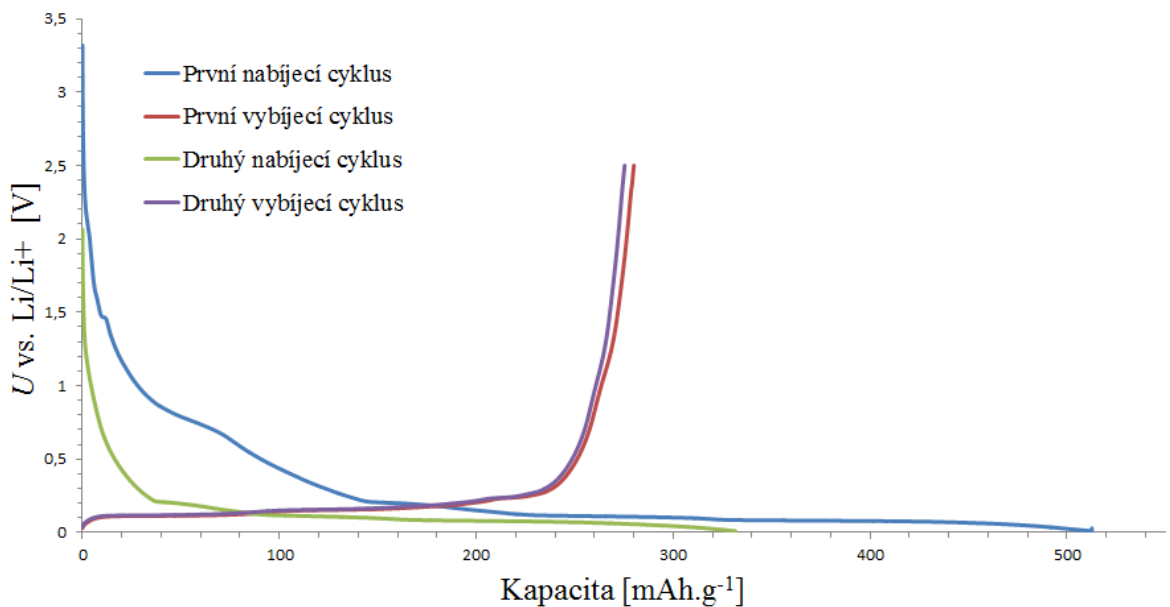


Obr. 58: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 100 kg.cm-2

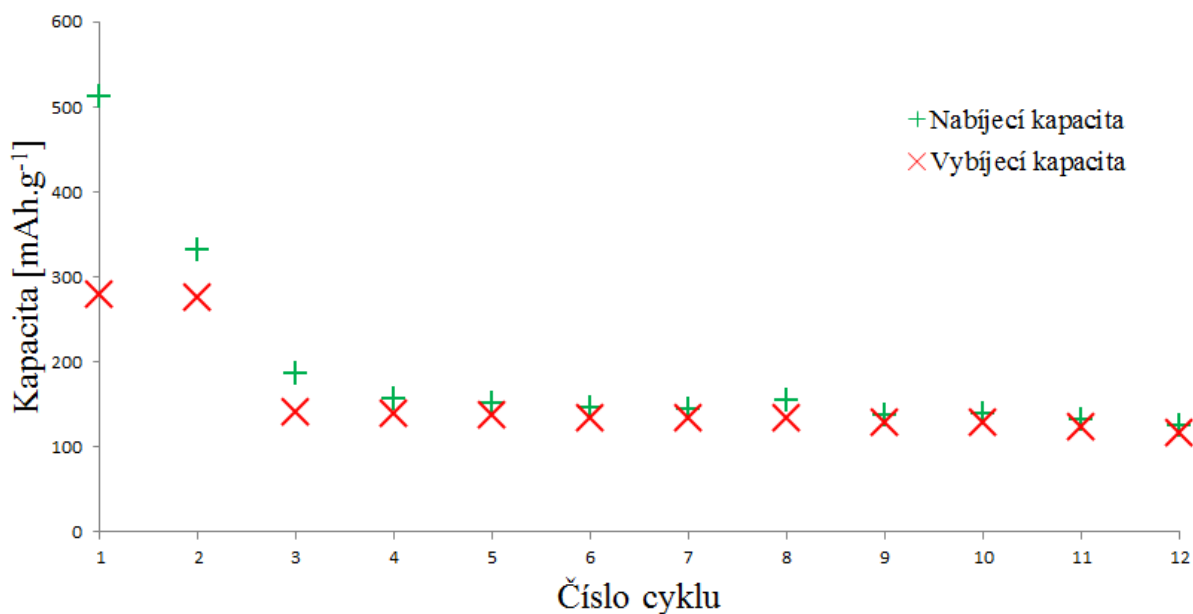


Obr. 59: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $100 \text{ kg.cm}^{-2}$

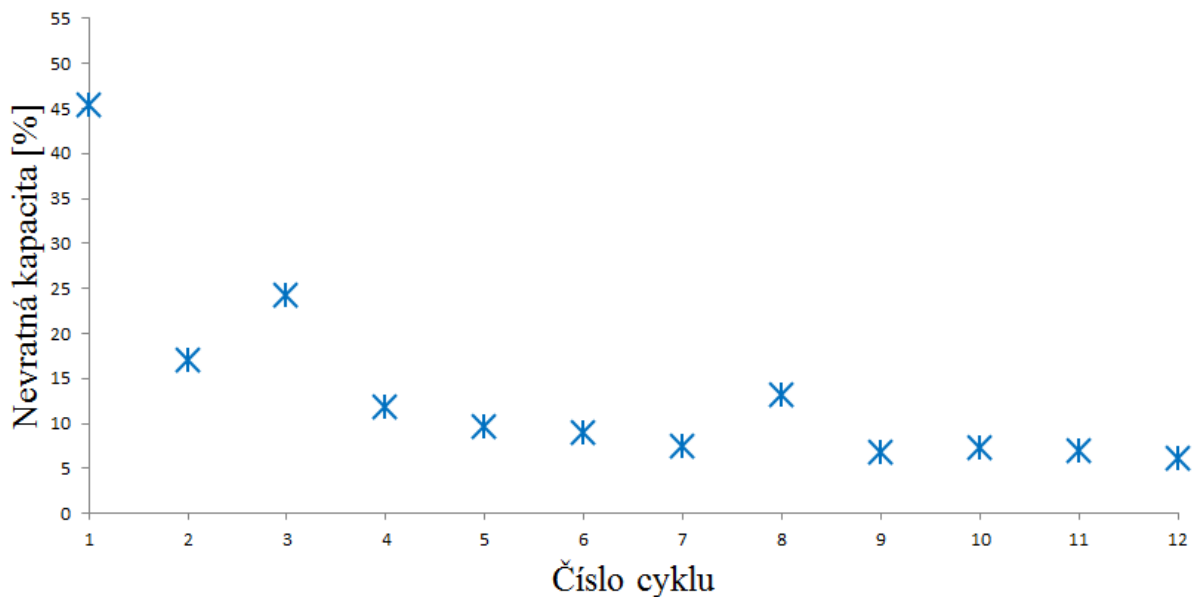
U elektrody z přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $100 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita 71 %. Také po celou dobu cyklování měla elektroda v každém cyklu nevratnou kapacitu kolem 20 %. Tato elektroda měla v desátém cyklu kapacitu  $165 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivitu 81 %. Její kapacita výrazně klesala. Od pátého do desátého cyklu klesla kapacita o 12 %.



Obr. 60: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $300 \text{ kg.cm}^{-2}$

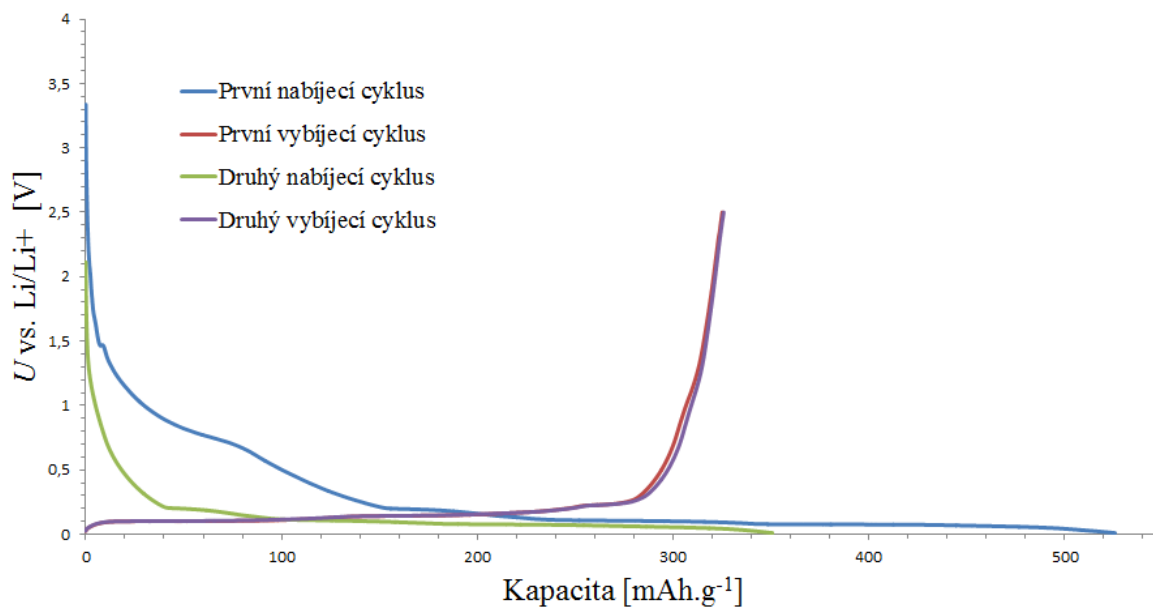


Obr. 61: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $300 \text{ kg.cm}^{-2}$

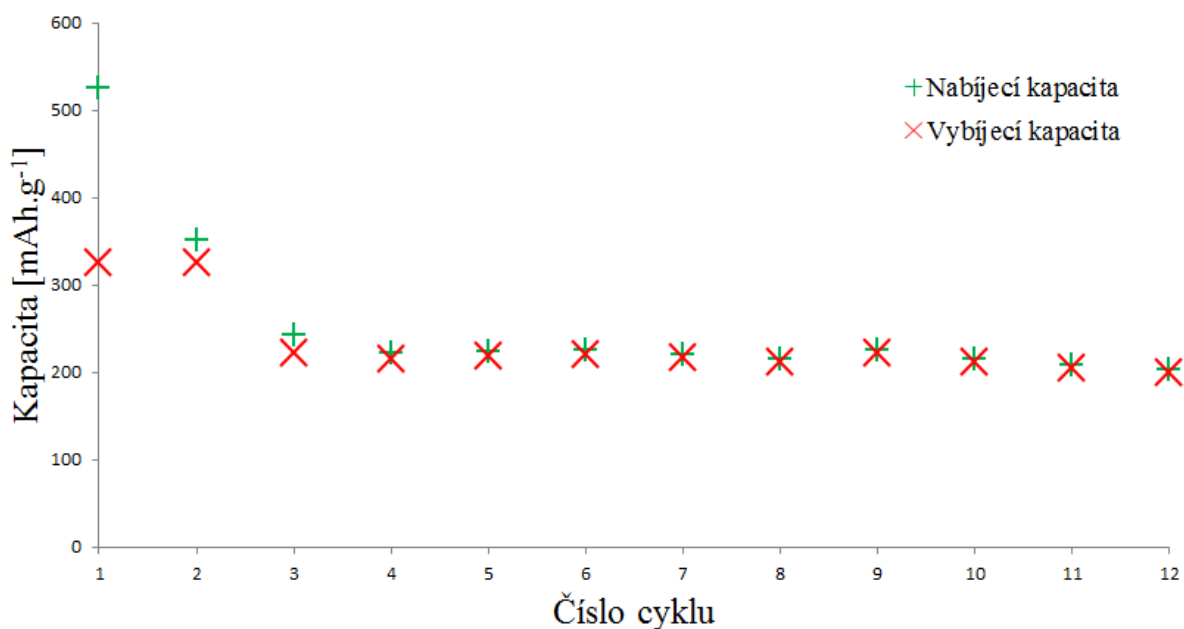


Obr. 62: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $300 \text{ kg.cm}^{-2}$

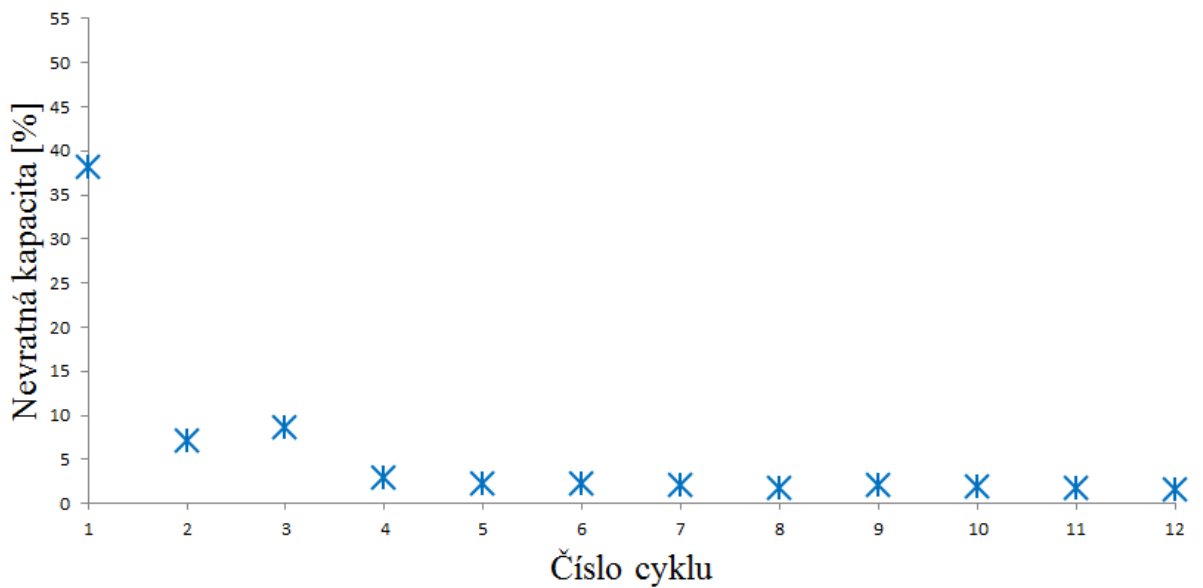
U elektrody z přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $300 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita prvního cyklu 45 %. V desátém cyklu měla elektroda kapacitu  $129 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivitu 93 %. Kapacita se snižovala po celou dobu cyklování. Od pátého do desátého cyklu se kapacita snížila o 6 %.



Obr. 63: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$

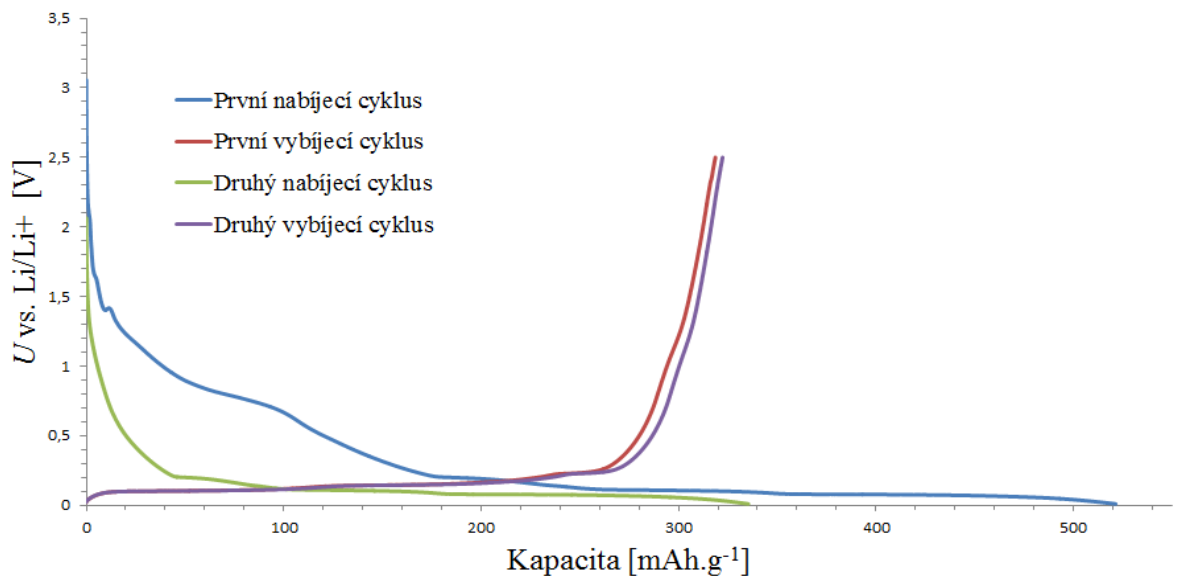


Obr. 64: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$

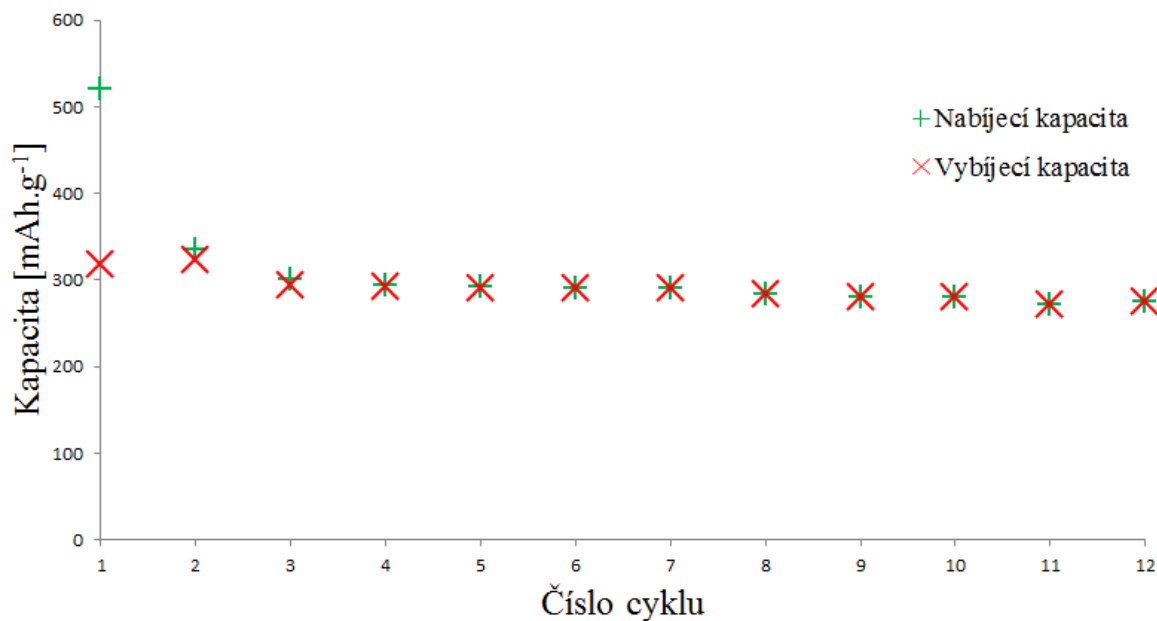


Obr. 65: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$

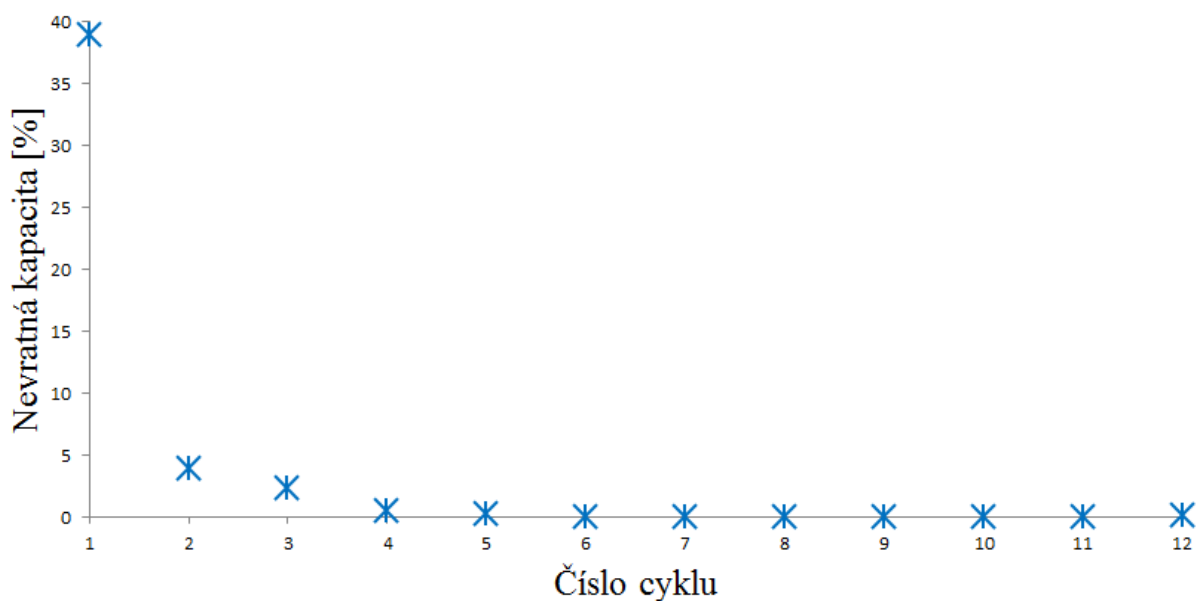
U elektrody z přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $500 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita prvního cyklu 38 %. Nevratná kapacita se od pátého do dvanáctého cyklu pohybovala kolem 2 %. V desátém cyklu měla elektroda kapacitu  $212 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivitu 98 %. Kapacita elektrody se od pátého do desátého cyklu snížila o 5 %.



Obr. 66: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$

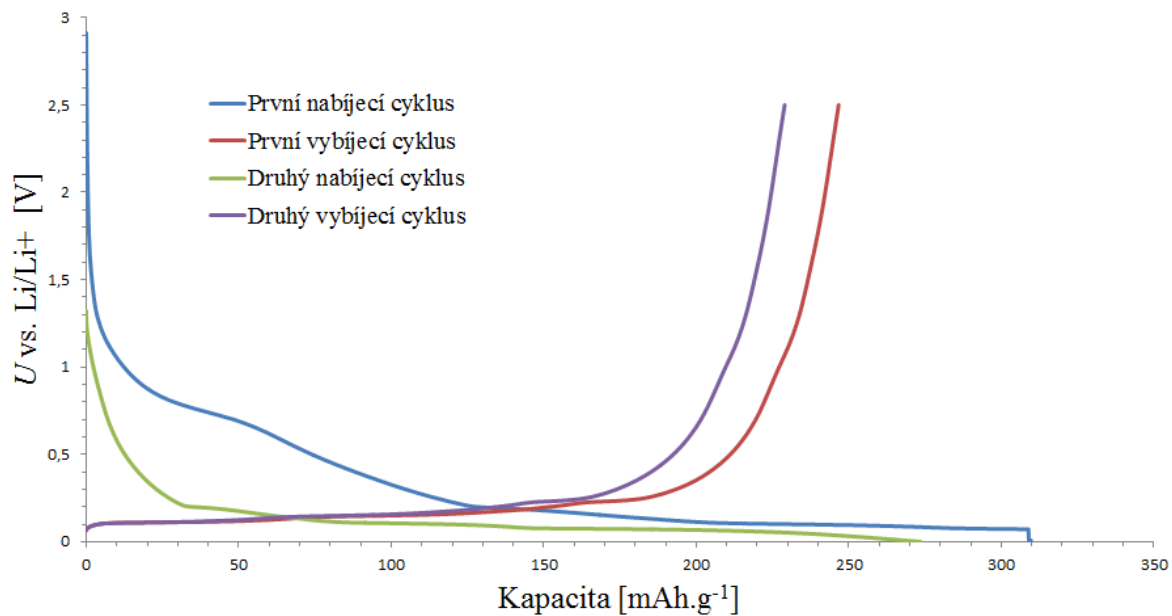


Obr. 67: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$

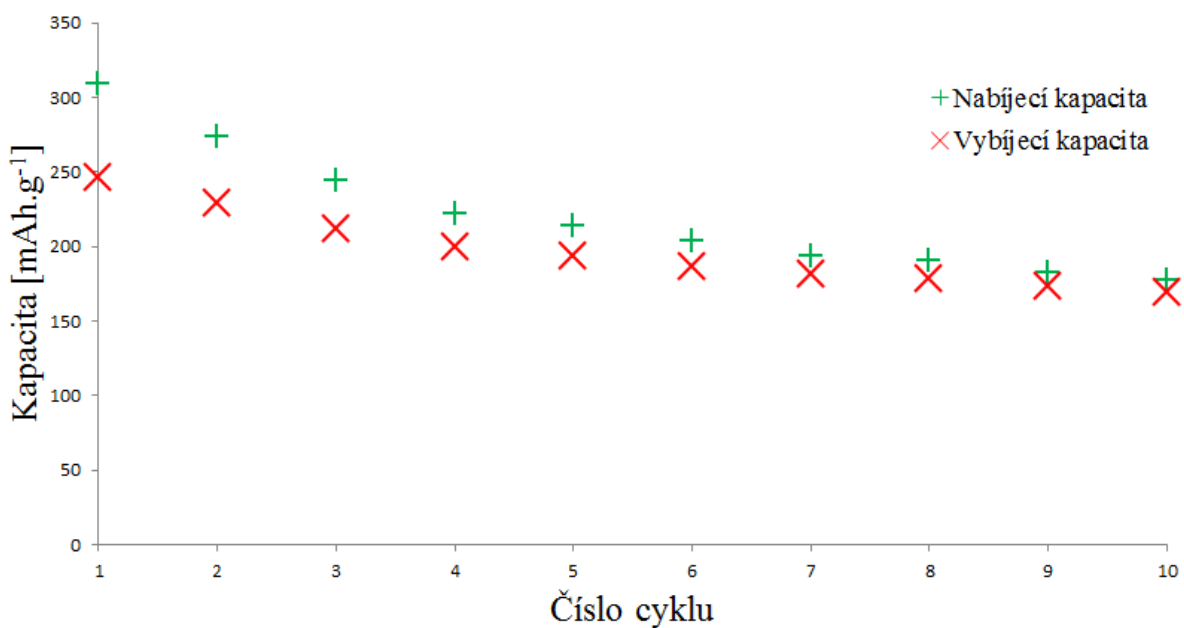


Obr. 68: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$

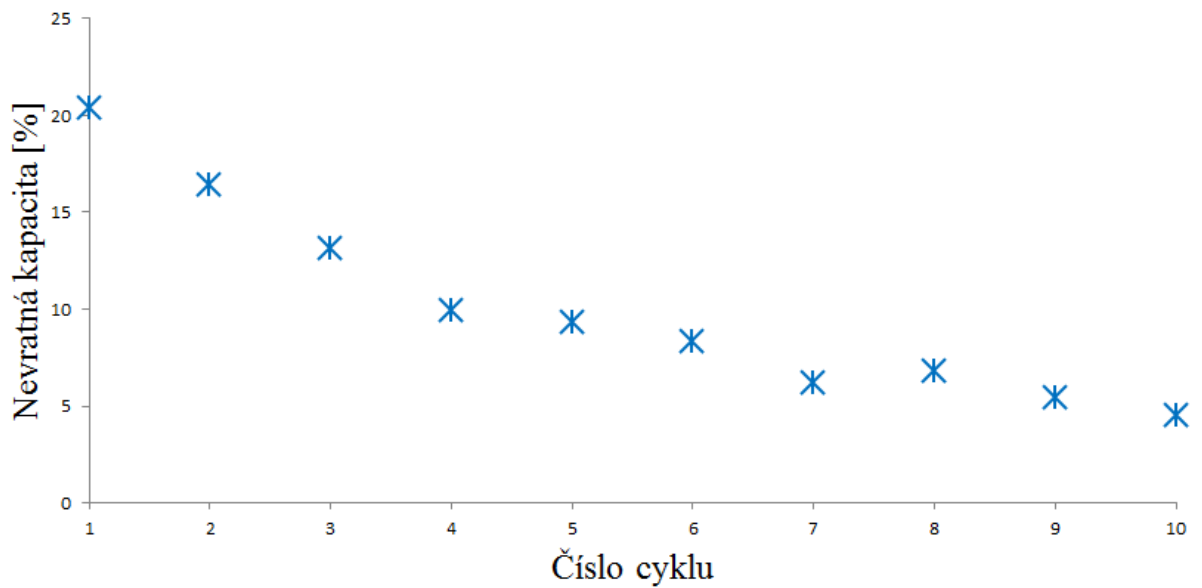
U elektrody z přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita prvního cyklu 39 %. Nevratná kapacita se od čtvrtého cyklu neprojevila. V desátém cyklu měla elektroda kapacitu  $280 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivitu 100 %. Kapacita elektrody se od pátého do desátého cyklu snížila o 4 %.



Obr. 69: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$

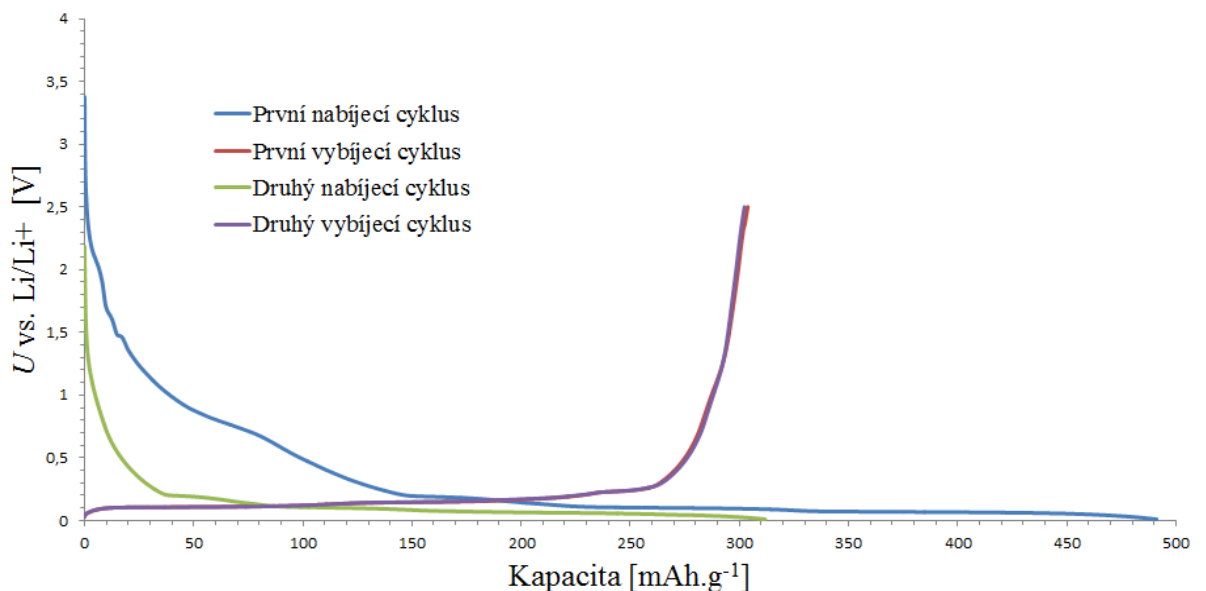


Obr. 70: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$



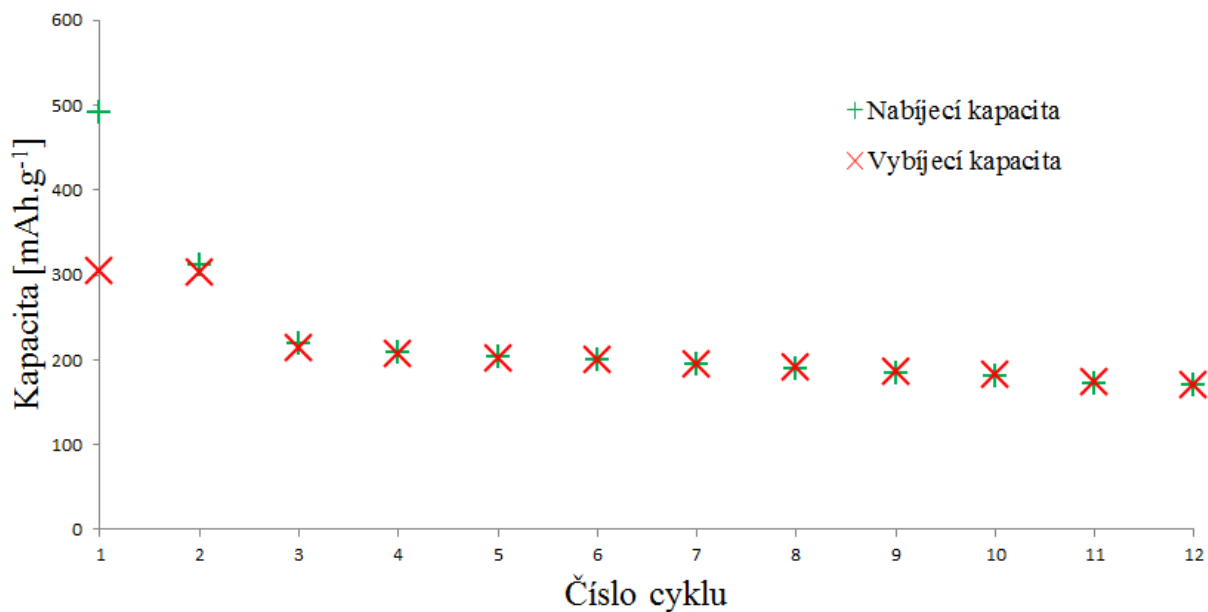
Obr. 71: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$

U elektrody z přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita prvního cyklu 20 %. Elektroda měla po celou dobu cyklování poměrně vysokou nevratnou kapacitu oproti materiálům přírodního grafitu lisovaných tlakem  $1000$  a  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$ . Kapacita v desátém cyklu byla  $169 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivita 95 %. Po celou dobu se kapacita během cyklování snižovala, od pátého do desátého cyklu se snížila o 13 %.

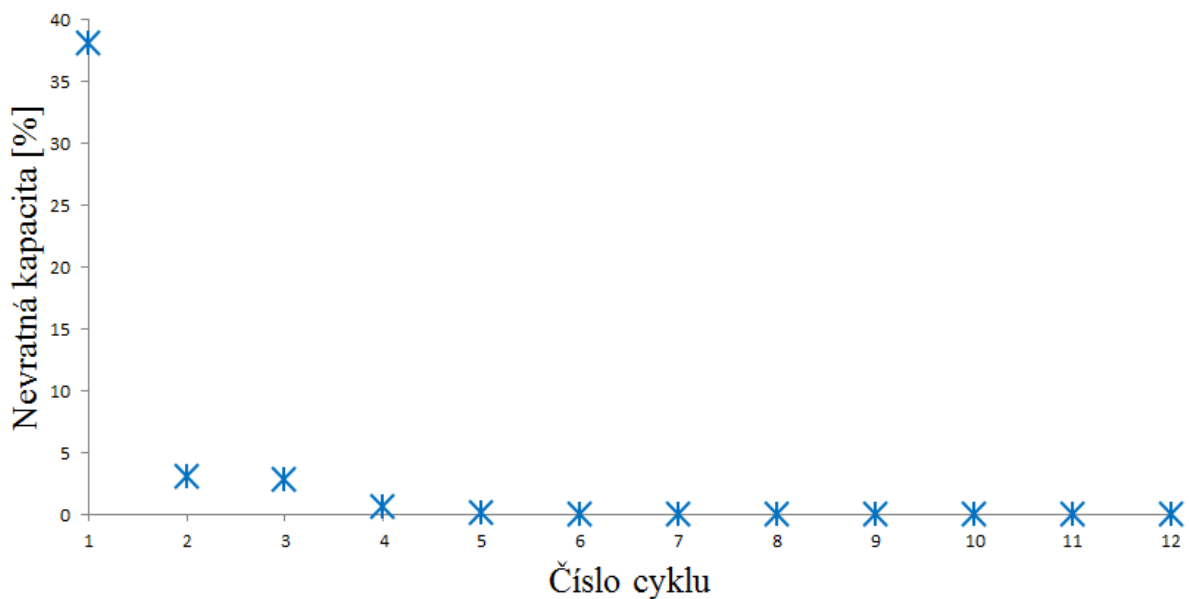


Obr. 72: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$





Obr. 73: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$



Obr. 74: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$

U elektrody z přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem  $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$  byla nevratná kapacita prvního cyklu 38 %. V druhém a třetím cyklu byla nevratná kapacita 3%. Od třetího cyklu byla efektivita 100 % a od šestého cyklu byla efektivita větší než 100 % (o 1 %). Kapacita desátého cyklu byla  $183 \text{ mAh.g}^{-1}$  a efektivita 100 %. Kapacita se od pátého po desátý cyklus snížila o 10 %.

## 7 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

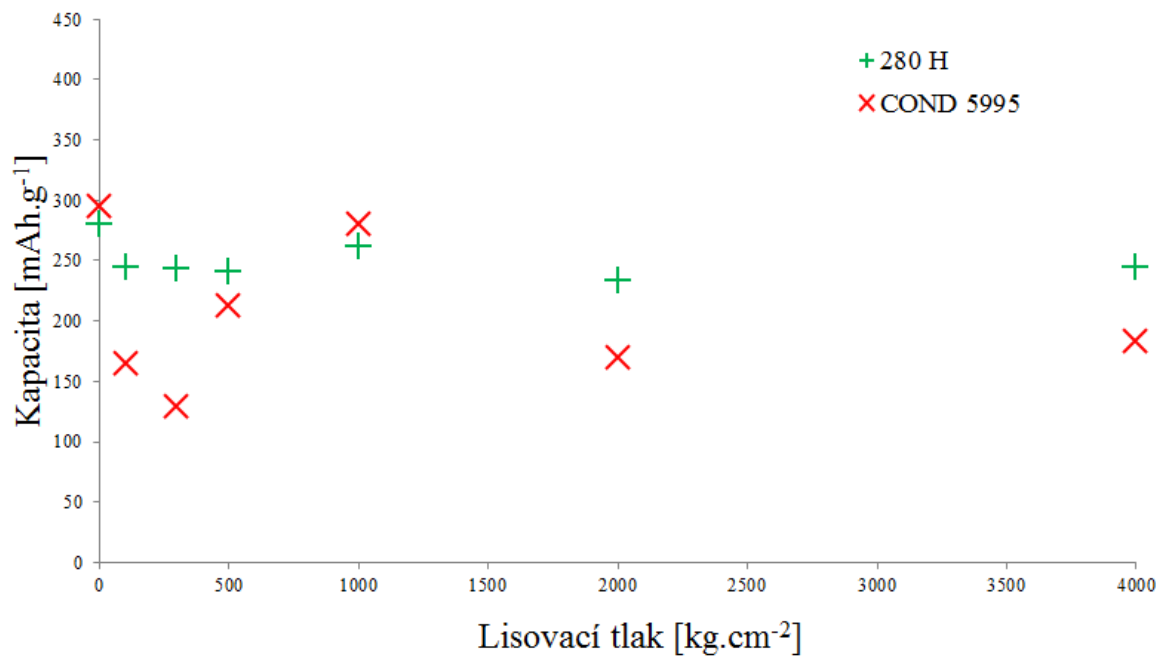
Z Tab. 8 je patrné, že nejlepších výsledků dosahoval přírodní grafit 280H. Dosáhl vysoké vybíjecí kapacity  $280 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Jeho efektivita byla 100 % a během cyklování neztrácel vybíjecí kapacitu. U materiálu 280 H v prvním „formovacím“ cyklu docházelo k menší ztrátě nevratné kapacity než u materiálu COND 5995. To bylo způsobeno tím, že přírodní grafit COND 5995 má asi 4x větší měrný povrch než materiál 280H. Největší nevratnou kapacitu prvního cyklu měly oba materiály při lisování tlakem  $100 \text{ kg.cm}^{-2}$ . V Tab. 9 je shrnutí dosažených výsledků přírodního grafitu COND 5995. Tento materiál dosahoval nejlepších výsledků bez lisování a při lisování tlakem  $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$ . Všechny materiály byly od druhého cyklu vybíjeny a nabíjeny proudem 0,2 C. V prvních dvou cyklech byly elektrody vybíjeny a nabíjeny konstantním proudem 0,05 C.

Tab. 8: Shrnutí dosažených výsledků elektrod z přírodního grafitu 280H

Lisovací tlak [ $\text{kg.cm}^{-2}$ ]	Vybíjecí kapacita (10. cyklus) [ $\text{mAh.g}^{-1}$ ]	Efektivita (10. cyklus) [%]	Nevratná kapacita prvního cyklu [%]
0	280	100	24
100	245	98	36
300	243	100	25
500	241	100	19
1000	262	100	28
2000	233	99	29
4000	244	100	23

Tab. 9: Shrnutí dosažených výsledků elektrod z přírodního grafitu COND 5995

Lisovací tlak [ $\text{kg.cm}^{-2}$ ]	Vybíjecí kapacita (10. cyklus) [ $\text{mAh.g}^{-1}$ ]	Efektivita (10. cyklus) [%]	Nevratná kapacita prvního cyklu [%]
0	295	93	52
100	165	81	71
300	129	93	45
500	212	98	38
1000	280	100	39
2000	169	95	20
4000	183	100	38



Obr. 75: Graf závislosti vybíjecí kapacity přírodního grafitu na lisovacím tlaku

## 8 ZÁVĚR

První část této práce přibližuje problematiku lithium-iontových akumulátorů. Práce popisuje funkční principy Li-ion akumulátorů spolu s materiály, které se v těchto systémech běžně používají. Pozornost je věnována základním elektrodovým parametrům, jako je vratná a nevratná kapacita, stabilita (cyklovatelnost) a proudová zatížitelnost. Mezi nejpoužívanější materiály pro záporné elektrody patří především přírodní grafit. Lze ho používat v mnoha modifikacích. Nejpoužívanější je z důvodů nízké ceny, dostupnosti a malé roztažnosti při interkalaci lithia do své struktury.

V praktické části bakalářské práce bylo zjištěno, že nejlepších výsledků dosahovaly materiály přírodního grafitu 280 H a COND 5995 bez použití lisovacího tlaku. To bylo způsobeno dobrou prostupností elektrolytu do struktury elektrody. Při lisování tlakem  $100 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  došlo k částečnému zalisování povrchu elektrody, ale nedošlo ke slisování elektrody v celém objemu. Elektrolyt se proto nemohl dostat hluboko do struktury elektrody, a do nesmočených zrn přírodního grafitu se nemohlo interkalovat lithium. Proto materiály 280 H a COND 5995 lisované nízkým tlakem 100 a  $300 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  dosahovaly horších kapacitních vlastností než nelisovaný materiál. Materiál COND 5995 měl při lisovacím tlaku  $300 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  lepší cyklovatelnost, než při lisovacím tlaku  $100 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Při lisovacím tlaku  $500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  se zlepšila kapacita i cyklovatelnost obou materiálů. Při tlaku  $1000 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  se u obou materiálů výrazně zlepšila kapacita i cyklovatelnost. Vlivem většího lisovacího tlaku, došlo k zmenšení objemu elektrody tak, že elektrolyt byl schopný do tohoto menšího objemu proniknout i přes těsnější uspořádání grafitových zrn v elektrodě. Při dalším zvyšování lisovacích tlaků docházelo ke zhoršování kapacitních parametrů v důsledku deformace struktury elektrody, a tím k omezenému smáčení elektrody elektrolytem.

Vliv lisovacího tlaku se na materiálech přírodního grafitu s rozdílnou morfologií projevoval výraznou změnou jejich kapacitních parametrů. Oba materiály reagovaly na změnu lisovacího tlaku obdobně. Pouze u materiálu COND 5995 se při nízkém lisovacím tlaku projevila větší změna kapacity. U materiálů záporných elektrod pro lithium-iontové akumulátory je velice důležité zajistit dobrý přístup elektrolytu do celého objemu jeho struktury. Je možné, že při použití vyšší proudové zátěže bude vykazovat lepší kapacitní vlastnosti materiál lisovaný vyšším tlakem. Další výzkum záporných elektrodových hmot navazující na tuto práci bude pokračovat tímto směrem.

# LITERATURA

- [1] CHRIS HILLSETH ENTERPRISES. *About Lithium-ion Battery Manufacturing* [online] 2014 [cit.2015-10-28] Dostupné z : <http://chrishillsethenterprises.com/battery/about-lithium-ion-battery-manufacturing/>
- [2] NIKKEI TECHNOLOGY [online] 1995-2015 [cit.2015-10-29] Dostupné z : [http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS\\_EN/20080820/156592/?SS=imgview\\_e&FD=1715454344](http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20080820/156592/?SS=imgview_e&FD=1715454344)
- [3] GORIPARTI S., MIELE E., DE ANGELIS F., DI FABRIZIO E., PROIETTI ZACCARIA R., CAPIGLIA C. *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries* [online] Genova 2013 [cit.2015-10-28] Dostupné z : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019460>
- [4] CARBON COMPOUNDS [online] 2014 [cit.2015-11-02] Dostupné z : <http://spmchemistry.onlinetuition.com.my/2011/05/carbon-compounds-properties-of-ionic.html>
- [5] CANADACARBON. *Graphite* [online] 2015 [cit.2015-11-04] Dostupné z : <http://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [6] ASBURY. *Expandable flake graphite* [online] 2013 [cit.2015-11-28] Dostupné z : <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/expandable-flake-graphite/>
- [7] ASBURY. *Vein graphite* [online] 2014 [cit.2015-11-05] Dostupné z : <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/vein-graphite/>
- [8] ACS MATERIAL. *Expandable graphite* [online] 2014 [cit.2015-11-20] Dostupné z : <http://acsmaterial.com/product.asp?cid=116&id=148>
- [9] ASBURY. *Synthetic graphite part I* [online] 2006 [cit.2015-11-12] Dostupné z : <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>
- [10] GWL POWER. *Lithium titanate cells* [online] 2015 [cit.2015-11-15] Dostupné z : <http://www.ev-power.eu/LTO-Cells>
- [11] TING-FENGYI, SHUANG-YUANYANG, YINGXIE. *A  $Li_4Ti_5O_{12}$  -rutile  $TiO_2$  nanocomposite with an excellent high rate cycling stability for lithium ion batteries* [online] 2015 [cit.2015-11-02] Dostupné z : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c4ta06882c#!divAbstract>

- [12] REVATI KUMAR, RYAN JORN. *Energy storagematerials*[online] 2014 [cit.2015-11-08] Dostupné z : <https://vothgroup.uchicago.edu/research/renewable-energy-materials>
- [13] UP V OLOMOUCI KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE [online] 2014 [cit.2015-11-07] Dostupné z : <http://ach.upol.cz/user-files/files/eam-linvoltametrie1.pdf>
- [14] ŠIKULDA M. *Záporné elektrodové materiály v litiumiontovém akumulátoru* 2015 [cit.2015-10-28] Dostupné z : [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=101303](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=101303)
- [15] TAELEE J.,MITTA N., BENSON J., MAGASINSKI A. FULLER T. YUSHIN G. *Carbon 52 comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full li-ion battery cells.* [online] (str.288-297)2013 [cit.2015-11-28] Dostupné z : <http://www.nano-tech.gatech.edu/SEI%20studies.pdf>
- [16] EL-CELL.ECC-REF [online] [cit.2015-11-28] Dostupné z : <http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-ref/>
- [17] WIKIPEDIA. *Lithium-hexafluorophosphate*[online]2015 [cit.2015-11-08] Dostupné z : [https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_hexafluorophosphate](https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_hexafluorophosphate)
- [18] MÁČA J. *Elektrolyty s rozpouštědly typu sulfolanu*2011 [cit.2015-11-28] Dostupné z : [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=38284](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=38284)
- [19] LIBICH J. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*2015 [cit.2015-11-28] Dostupné z : [https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?action=detail&zp\\_id=87386&fid=&rok=&typ=&jazyk=&text=LIBICH&hl\\_kli\\_c\\_slova=1&hl\\_abstrakt=0&hl\\_nazev=1&hl\\_autor=1&str=](https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?action=detail&zp_id=87386&fid=&rok=&typ=&jazyk=&text=LIBICH&hl_kli_c_slova=1&hl_abstrakt=0&hl_nazev=1&hl_autor=1&str=)
- [20] ASHLEIGH FLETCHER. *Carbon*2008 [cit.2015-12-13] Dostupné z : <http://personal.strath.ac.uk/Ashleigh.Fletcher/carbon.htm>
- [21] LIBICH J. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*2015 [cit.2016-5-16] Dostupné z : [https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?action=detail&zp\\_id=87386&fid=&rok=&typ=&jazyk=&text=LIBICH&hl\\_kli\\_c\\_slova=1&hl\\_abstrakt=0&hl\\_nazev=1&hl\\_autor=1&str=](https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?action=detail&zp_id=87386&fid=&rok=&typ=&jazyk=&text=LIBICH&hl_kli_c_slova=1&hl_abstrakt=0&hl_nazev=1&hl_autor=1&str=)

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Válcový typ článku[1] .....	10
Obr. 2: Princip Li-ion článku [2] .....	11
Obr. 3: SEI vrstva [13].....	12
Obr. 4: Velké ztráty kapacity při formování SEI způsobené velkým měrným povrchem materiálu elektrody [14].....	12
Obr. 5: Složení SEI vrstvy a) neopotřebovaný akumulátor , b) opotřebovaný akumulátor [15].....	13
Obr. 6: Složení SEI vrstvy v různých hloubkách[15] .....	14
Obr. 7: Rozpouštědla použitá v elektrolytu[15].....	14
Obr. 8: Uspořádání grafenových vrstev a) Hexagonální uspořádání, b) Klecová struktura [20].....	16
Obr. 9: Vločkový grafit [6] .....	17
Obr. 10: Žilní grafit[7].....	18
Obr. 11: Expandovaný grafit [8].....	18
Obr. 12: Vybíjecí charakteristika LTO materiálu [11] .....	20
Obr. 13: Vliv počtu cyklů na kapacitu [11] .....	20
Obr. 14: Nanostruktura LTO [10].....	21
Obr. 15: Krychlový krystalografický systém LTO, nabitá a vybitá struktura materiálu [11].....	21
Obr. 16: Anodové materiály[3].....	22
Obr. 17: Struktura upraveného TiO <sub>2</sub> [12] .....	22
Obr. 18: Uhlíkové nanotrubičky potažené křemíkem [3] .....	23
Obr. 19: Srovnání kapacit různých akumulátorů [19,18] .....	24
Obr. 20: Princip měření potenciostatu .....	27
Obr. 21: Složení elektrochemické měřicí cely [16] .....	28
Obr. 22: SEM 280 H 1000x [21] .....	29
Obr. 23: SEM 280 H 5000x [21] .....	30
Obr. 24: SEM CR 5995 1000x [21].....	30
Obr. 25: SEM CR 5995 5000x [21].....	31
Obr. 26: Cyklická voltametrie přírodního grafitu .....	31
Obr. 27: Tyče pro nanášení elektrodových hmot.....	33
Obr. 28: Vyrobena elektroda z přírodního grafitu 280 H nelisovaná .....	33
Obr. 29: Rozložená El-cela a "T" cela .....	34
Obr. 30: Připravené cely pro měření a) "T" cela b) El cela .....	34
Obr. 31: Tab. nastavení OCV v programu EC-Lab .....	35
Obr. 32: Tab. nastavení GCPL v programu EC-Lab .....	36
Obr. 33: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H nelisovaného ....	37
Obr. 34: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H nelisovaného .....	37
Obr. 35: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H nelisovaného .....	38
Obr. 36: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 100 kg.cm <sup>-2</sup> .....	38
Obr. 37: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 100 kg.cm <sup>-2</sup> .....	39
Obr. 38: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 100 kg.cm <sup>-2</sup> .....	39

Obr. 39: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 300 kg.cm <sup>-2</sup> .....	40
Obr. 40: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 300 kg.cm <sup>-2</sup> .....	40
Obr. 41: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 300 kg.cm <sup>-2</sup> .....	41
Obr. 42: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 500 kg.cm <sup>-2</sup> .....	41
Obr. 43: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 500 kg.cm <sup>-2</sup> .....	42
Obr. 44: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 500 kg.cm <sup>-2</sup> .....	42
Obr. 45: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 1000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	43
Obr. 46: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 1000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	43
Obr. 47: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 1000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	44
Obr. 48: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 2000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	44
Obr. 49: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 2000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	45
Obr. 50: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 2000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	45
Obr. 51: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 4000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	46
Obr. 52: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 4000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	46
Obr. 53: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 4000 kg.cm <sup>-2</sup> .....	47
Obr. 54: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 nelisovaného .....	47
Obr. 55: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 nelisovaného .....	48
Obr. 56: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 nelisovaného .....	48
Obr. 57: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 100 kg.cm <sup>-2</sup> .....	49
Obr. 58: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 100 kg.cm <sup>-2</sup> .....	49
Obr. 59: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 100 kg.cm <sup>-2</sup> .....	50
Obr. 60: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 300 kg.cm <sup>-2</sup> .....	50
Obr. 61: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 300 kg.cm <sup>-2</sup> .....	51
Obr. 62: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem 300 kg.cm <sup>-2</sup> .....	51



Obr. 63: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $500 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	52
Obr. 64: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $500 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	52
Obr. 65: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $500 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	53
Obr. 66: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	53
Obr. 67: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	54
Obr. 68: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $1000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	54
Obr. 69: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	55
Obr. 70: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	55
Obr. 71: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $2000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	56
Obr. 72: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	56
Obr. 73: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	57
Obr. 74: Nevratná kapacita každého cyklu přírodního grafitu COND 5995 lisovaného tlakem $4000 \text{ kg.cm}^{-2}$ .....	57
Obr. 75: Graf závislosti vybíjecí kapacity přírodního grafitu na lisovacím tlaku .....	59

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled základních parametrů různých druhů akumulátorů .....	25
Tab. 2: Základní vlastnosti různých záporných elektrodových materiálů .....	26
Tab. 3: Výsledky porozimetrické analýzy přírodního grafitu COND 5995 a 280H.....	29
Tab. 4: Složení připravovaných elektrodových hmot .....	32
Tab. 5: Zvolené lisovací tlaky .....	33
Tab. 6: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při OCV .....	35
Tab. 7: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při GCPL .....	36
Tab. 8: Shrnutí dosažených výsledků elektrod z přírodního grafitu 280H.....	58
Tab. 9: Shrnutí dosažených výsledků elektrod z přírodního grafitu COND 5995 .....	58

# SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

LTO	Lithiom titanát oxid	
EC	Ethylen karbonát	
PC	Propylen karbonát	
DEC	Diethyl karbonát	
PVDF	Polyviniledenfluorid	
MNP	N-Methyl -2-Pyrrolidon	
CV	Cyklická voltametrie	
GCPL	Galvanostatické cyklování s potenciálovým limitem	
CH	Chromoamperometrie	
RE	Referenční elektroda	
WE	Pracovní elektroda	
CE	Protielektróda	
BET	Metoda měření měrného povrchu (Bunauer-Emmett-Teller)	
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie	
C	Kapacita	[Ah]
N <sub>A</sub>	Avogardova konstanta	[6,022.10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> ]
F	Faradayova konstanta	[96487C.mol <sup>-1</sup> ]
M	Molární hmotnost	[mol]
D	Dipólový moment	[3,33564.10 <sup>-30</sup> C.m]

# SEZNAM PŘÍLOH