



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

EXPANDOVANÝ GRAFIT JAKO ZÁPORNÝ ELEKTRODOVÝ MATERIÁL PRO APROTICKÉ INTERKALAČNÍ SYSTÉMY

EXPANDED GRAPHITE AS NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR
APROTIC INTERCALATION SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Michal Kaňa

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2016



Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Michal Kaňa

ID: 47849

Ročník: 3

Akademický rok: 2015/16

NÁZEV TÉMATU:

Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s lithium-iontovými akumulátory, jejich charakteristickými vlastnostmi a s operačním principem. Zaměřte se na funkci expandovaného grafitu jako aktivní elektrodové hmoty. Provéřte schopnost expandovaného grafitu v roli hostitele lithných a sodných iontů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2016

Termín odevzdání: 2.6.2016

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

Konzultant 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 práce se zabývá problematikou lithium-iontových akumulátorů. Zaměřuje se především na materiály, které jsou základem záporných elektrodoých hmot, zvláště pak na přírodní expandovaný grafit. Cílem této práce je nastínit problematiku lithium-iontových akumulátorů, společně s možnostmi zlepšení jejich základních parametrů jako kapacita a proudová zatížitelnost. První část se zaměřuje na popis funkčnosti lithium-iontových akumulátorů. Druhá, praktická část se zaměřuje na výrobu záporných elektrod ze vzorků přírodního expandovaného grafitu, měření jejich vlastností a charakteristik. V poslední části jsou zhodnoceny a porovnány na základě získaných dat, jednotlivé záporné elektrody v roli hostitele lithných a sodných iontů, a vyvození závěrů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium, Li-ion akumulátor, uhlík, LTO, grafit, křemík, grafen, záporná elektroda, vratná kapacita, nevratná kapacita, sodík

ABSTRACT

This thesis deals with lithium-ion batteries. It focuses primarily on the materials which are the basis of negative electrode materials, especially on natural expanded graphite. The aim of this thesis is delineate problems of lithium-ion batteries and the possibilities how to improve their basic parameters such a capacity and current carrying capacity. The first part focuses on the description of the functionality of a lithium-ion battery. The second part focuses on the production of negative electrodes, measuring their properties and characteristics. In the last part, there are evaluated and compared individual negative electrode in the role of host of lithium and sodium ions according to the obtained data and then there are the conclusions draw

KEYWORDS

Lithium, Li-battery, carbon, LTO, graphite, silicon, graphene, negative electrode, reversible capacity, irreversible capacity, sodium

KAŇA, M. *Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 73 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy 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. Jířimu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

Obsah

Úvod.....	9
1 Lithium-iontové akumulátory.....	10
1.1 Vnitřní struktura baterie.....	10
1.2 Charakteristika akumulátoru.....	12
1.3 Elektrochemické děje v akumulátoru	14
1.3.1 Nabíjení akumulátoru	15
1.3.2 Vybíjení akumulátoru.....	16
1.4 Nevratná kapacita záporné elektrody	17
1.4.1 Vznik SEI vrstvy	18
1.4.2 Přísady na zlepšení vlastností SEI – redukční typ.....	20
1.4.3 Přísady na zlepšení vlastností SEI – reakční typ.....	20
2 Materiály pro zápornou elektrodu	21
2.1 Grafit.....	21
2.2 Přírodní grafit	22
2.2.1 Vločkový grafit	23
2.2.2 Žilní grafit (vein).....	23
2.2.3 Mikrokrystalický (amorfni) grafit	23
2.3 Syntetický grafit	23
2.4 Křemík	25
2.4.1 Křemíkové nanočástice	25
2.5 LTO (Lithium Titanate Oxid).....	26
2.5.1 Výroba LTO	26
2.5.2 Vlastnosti LTO.....	27
2.6 Grafen	27
2.6.1 Výroba Grafenu.....	28
3 Praktická část.....	31
3.1 Výroba záporných elektrod	31
3.1.1 Míchání elektrodové směsi.....	31
3.1.2 Míchání elektrodové směsi.....	32
3.1.3 Nanášení elektrodové směsi	33
3.1.4 Vysekávání a lisování elektrod.....	33
3.1.5 Sušení elektrod	34

3.1.6	Kompletace elektrochemické cely.....	34
3.2	Měřicí přístroje a metody	35
3.2.1	Cyklická voltametrie (CV).....	36
3.2.2	Galvanostatické cyklování (GC, GPCL).....	36
3.2.3	OCV (Open circuit voltage)	36
3.3	Postup měření	36
4	Výsledky měření	39
4.1	Přírodní expandovaný grafit 3807	40
4.1.1	Přírodní expandovaný grafit 3807 lisovaný	40
4.1.2	Přírodní expandovaný grafit 3807 nelisovaný	42
4.2	Přírodní expandovaný grafit 3775	44
4.2.1	Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný	44
4.2.2	Přírodní expandovaný grafit 3775 nelisovaný	46
4.3	Přírodní expandovaný grafit 3806	48
4.3.1	Přírodní expandovaný grafit 3806 lisovaný	48
4.3.2	Přírodní expandovaný grafit 3806 nelisovaný	50
4.4	Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný interkalovaný sodíkem	52
4.4.1	Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný -NaClO ₄	52
4.4.2	Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný -NaPF ₆	54
5	Zhodnocení výsledků	56
5.1.1	Zhodnocení přírodního expandovaného grafitu 3807	56
5.1.2	Zhodnocení přírodního expandovaného grafitu 3775	56
5.1.3	Zhodnocení přírodního expandovaného grafitu 3806	57
5.2	Porovnání lisovaných a nelisovaných záporných elektrod.....	57
5.2.1	Lisované elektrody	57
5.2.2	Nelisované elektrody	58
5.3	Zhodnocení 3775L za použití sodíku	59
5.4	Porovnání 3775L Li/NA	60
6	Závěr.....	62
7	Bibliografie.....	64
	Seznam obrázků	67
	Seznam tabulek	69
	Seznam příloh.....	69

Seznam použitých symbolů a zkratk	70
---	----

Úvod

Elektrina je nedílnou součástí našeho světa a nelze si bez ní představit současné fungování společnosti. K modernímu způsobu života patří využívání tabletů, telefonů a notebooků, které potřebují k fungování elektrickou energii. Při výběru těchto zařízení patří k základním parametrům i výdrž zařízení na baterii. Na začátku 21. století byla průměrná doba výdrže notebooku 1,5 hodiny na baterii. O 15 let později jsou notebooky schopné fungovat s plně nabitou baterií více než 10 hodin. Pokrok ve výdrži těchto zařízení je nejen ve snižování spotřeby, ale hlavně ve zvětšování kapacity baterií. V současných zařízeních jsou převážně používány lithium-iontové akumulátory, které využívají principu uchování lithiových iontů.

Za počátek a vznik akumulátoru v moderním slova smyslu lze považovat rok 1799, kdy Alessandro Volta sestrojil první funkční galvanický článek (baterie). Jednalo se o zdroj stejnosměrného proudu složený ze zinkových a měděných plíšků, mezi kterými byla kůže napuštěná kyselým roztokem. Jednalo se o primární článek, tedy baterii, která se po vybití již nedala nabít.

Současné akumulátory jsou založeny na principu, který v roce 1859 vynalezl Gaston Planté, který spočívá ve dvou olověných elektrodách oddělených kyselinou sírovou (olověný akumulátor). Jednalo se o první sekundární článek (akumulátor). Sekundární články (akumulátory) mohou být po vybití opětovně nabity. Poprvé experimentoval s principem lithium-iontové baterie G. N. Lewis už v roce 1912, avšak až v roce 1991 začala firma Sony prodávat první funkční baterii. V mezidobí se výzkumu a návrhu věnovalo několik společností, zvláště Bellovy laboratoře.

V současné době se výzkum zaměřuje na materiály, které jsou používány na výrobu elektrod a to hlavně na velmi perspektivní LTO (Lithium Titanite Oxid), křemík grafen a zvláště grafit. Poslední výzkumy prokazují, že použitím nových materiálů lze dosáhnout až výrazného zvětšení kapacity lithium-iontových akumulátorů. S použitím nových materiálů vznikají problémy, které bude potřeba ještě odstranit, a to zvláště u křemíku jeho objemová roztažnost. Grafen je nový moderní materiál, jehož výroba je prozatím natolik nákladná, že v současné době je používán pouze pro výzkumné účely.

Odstranění problémů s novými elektrodovými materiály, a tudíž i zvětšení kapacity akumulátorů by mohlo do budoucna otevřít nové oblasti, ve kterých budou využívány. Lithium-iontové akumulátory by mohly být používány v elektromobilech nebo pro uchování elektrické energie ze solárních elektráren. Tato práce je zaměřena na vybrané vzorky přírodního expandovaného grafitu. Zkoumán je vliv lisování na jednotlivé vzorky z pohledu účinnosti, vratné kapacity a nevratné kapacity. Vybraný vzorek expandovaného přírodního expandovaného grafitu byl porovnán v roli hostitele sodných a lithných iontů. Snahou práce je porovnat jednotlivé vzorky přírodního expandovaného grafitu, zjistit vlivy ovlivňující jejich parametry a nalézt nejlepší z nich.

1 Lithium-iontové akumulátory

1.1 Vnitřní struktura baterie

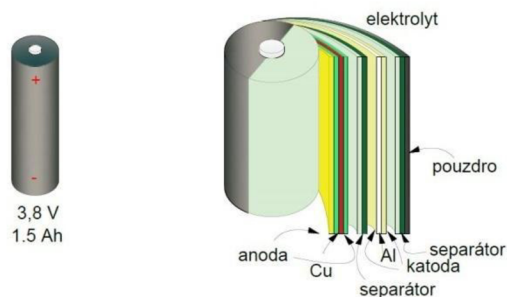
Princip lithium-iontových akumulátorů je založen na pohybu lithiových iontů, které podle směru zajišťují nabíjení nebo vybíjení akumulátoru. Li-ion akumulátory se skládají ze záporné a kladné elektrody a jsou vzájemně odděleny elektrolytem. Elektrolyt zajišťuje přenos iontů, avšak zároveň zamezuje přenosu elektronů mezi elektrodami. Nejjednodušší akumulátor je složen ze dvou elektrod oddělených elektrolytem a nazývá se cela Obr. 1. Cela je uložena v ochranném pouzdře a může mít různé tvary Obr. 2. Pro potřeby vyššího výkonu a kapacity se jednotlivé cely spojují v-modulech, ty jsou uloženy v akumulátoru. Elektrody jsou vyrobeny z pevného materiálu, avšak elektrolyt může být tekutého, gelového i pevného skupenství. Pro Li-ion cely, u nichž je elektrolyt z gelového nebo pevného materiálu, není potřeba separátor pro oddělení záporné a kladné elektrody od elektrolytu [1].



Obr. 1 Schéma Li-ion akumulátoru

Záporná elektroda je nalisována na měděný kolektor. Materiály a slitiny, z nichž jsou vyrobeny záporné elektrody, ovlivňují vlastnosti akumulátoru. Pro jejich výrobu jsou použity materiály z grafitu, LTO (Lithium Titanite oxide), křemíku, grafenu a jsou k nim přidány další přísady na úpravu a zlepšení vlastností akumulátoru. Materiály záporné elektrody budou důkladněji popsány v druhé části této práce [1].

Kladná elektroda je nalisována na hliníkovém kolektoru. Nejpoužívanější materiály na výrobu jsou na bázi oxidu kovů (kobalt, nikl, mangan), například LiCoO_2 , LiMn_2O_2 a oxidy vanadia. Problém u použití materiálu na bázi kobaltu a niklu je toxicita, zato však vykazují vysokou stabilitu a napěťový rozsah. U manganu spočívá nevýhoda v nižším počtu nabíjecích cyklů, zato má výbornou proudovou zatížitelnost. Materiály, z nichž jsou vyrobeny katody, musí mít schopnost pojmout velké množství lithia, přičemž nesmí docházet k velkým strukturálním změnám v daném materiálu [1].



Obr. 2 Složení akumulátorů [2]

Elektrolyt se nachází mezi kladnou a zápornou elektrodou. Požadavky na elektrolyt jsou iontová propustnost a elektronová nepropustnost. Další důležité požadavky na elektrolyt jsou stálost v teplotním a napěťovém rozsahu a neměnnost vlivem času. Elektrolyty mohou být pevné (vodivých krystalů), gelové (kompozitní materiály) nebo tekuté (organického původu) [3].

Akumulátory s tekutým elektrolytem musí obsahovat separátor. Separátor je oddělovací část, která zamezuje přímému kontaktu elektrolytu a elektrod. Používané separátory mají dobrou mechanickou pevnost a chemickou stálost, avšak nízkou pórovitost, teplotní odolnost a smáčivost. Separátory lze podle chemických a fyzikálních vlastností rozdělit na několik skupin. Současné separátory jsou vyrobeny z následujících materiálů [1] [3]:

- Mikroporézní polymerní membrány
- Netkané textilní membrány

Separátory pracující při teplotě okolí jsou obvykle na bázi organických materiálů (celulósový papír, tkaniny a polymery), ale i anorganických materiálů (skelná vata, oxid křemičitý).

Požadavky na separátory:

- Mechanická pevnost – odolnost vůči mechanickému poškození
- Chemická stálost – chemická odolnost vůči elektrolytu a elektrodám
- Pórovitost – dostatek pórů a jejich členitost
- Smáčivost – dostatečné smáčení elektrolytem (metodou kapky konstantního objemu se určuje rychlost nasáknutí elektrolytu do separátoru)
- Velikost jednotlivých pórů – pór musí být menší než částice elektrolytu a elektrod
- Rozměrová stabilita vlivem teploty – teplotní roztažnost by měla být dostatečně malá pro pracovní teploty akumulátoru
- Permeabilita – permeabilita separátoru by neměla ovlivňovat akumulátor
- Stárnutí v alkalickém prostředí – vliv alkalického prostředí na separátor, a to po celou dobu životnosti akumulátoru
- Vnitřní odpor a iontová vodivost – co největší iontovou vodivost a co nejmenší vnitřní odpor, a to z důvodu celkového odporu akumulátoru, jenž ovlivňuje svorkové napětí a maximální proud odebíraný z akumulátoru
- Cena

Tabulka. 1 Základní charakteristiky různých druhů akumulátorů [4]

Typ akumulátoru	NiCd	NiMH	Li-ion
Jmenovité napětí [V]	1,2	1,2	3,6-3,7
Hustota energie [Wh/kg]	40	90	90-120
Samovybití [%/měsíc]	20	30	5
Počet dobíjecích cyklů	1000	500	1500
Doba nabíjení [min.]	15-30	30-60	120-180h

1.2 Charakteristika akumulátoru

Mezi hlavní výhody Li-ion akumulátoru patří nízká hmotnost oproti ostatním typům Tabulka. 1, velmi vysoká hustota uchovávané energie 530 Wh/l a malá úroveň samostatného vybití, která činí 5 % za měsíc oproti NiMh akumulátorům, které mají 30 % při pokojové teplotě. Paměťový efekt se u Li-ion akumulátoru nevyskytuje, tudíž nedochází ke snížení kapacity při částečném vybití a opětovném nabití. Li-ion akumulátor není potřeba před použitím formátovat, baterie má plnou kapacitu už při prvním nabití. Akumulátory jsou vyráběny v mnoha variantách Obr. 3, Obr. 4, Obr. 5, Obr. 6 [4] [5].



Obr. 3 Li-ion akumulátor do notebooku



Obr. 4 Li-ion akumulátor do mobilního telefonu



Obr. 5 Li-ion baterie AA [6]



Obr. 6 Li-ion akumulátor do tabletu

Li-ion akumulátory jsou v současné době používány v zařízeních s malým až středním odběrem. Vhodné je používat tyto akumulátory v zařízeních, u kterých nedochází ke zvýšené provozní teplotě a k velkým teplotním výkyvům (mobily, notebooky) [2].

Mezi hlavní nevýhodu Li-ion akumulátorů patří stárnutí. Kapacita se snižuje i během doby, kdy není používána. Vlastnosti urychlující snižování kapacity jsou udržování na vysokém stupni nabití, vysoká teplota, časté dobíjení a přebíjení. Ideální pro životnost akumulátoru je udržovat ji na 40 % nabití a kolem teploty 0 °C [2].

Akumulátor je řízen obvodem, který řídí nabíjení a vybíjení. Tento obvod zároveň zajišťuje, aby napětí nekleslo pod určitou kapacitu. Pod touto hranicí je oživení akumulátoru obtížné. Další funkcí řídicího obvodu je kontrolovat pracovní teplotu a výkyvy napětí během nabíjecího cyklu. Li-ion akumulátory jsou náchylné při přetížení k explozi anebo k nafouknutí Obr. 7. Řídicí obvod v případě nestandardních podmínek akumulátor odpojí. Součástí obvodu je i vnitřní odpor, který se s počtem nabíjecích cyklů a stáří zvyšuje. Tím postupně klesá kapacita [1].



Obr. 7 Li-ion akumulátor – nafouklý, došlo k poruše řídicího obvodu

1.3 Elektrochemické děje v akumulátoru

Pro uchování energie v akumulátoru slouží ionty lithia. Lithium je vhodné pro svou vysokou kapacitu a nízkou hmotnost Tabulka. 2. Schematicky je cela znázorněna na Obr. 1. Během nabíjecího a vybíjecího cyklu dochází k chemickým dějům, při nichž jsou ionty lithia přenášeny mezi zápornou a kladnou elektrodou. Směr přenosu lithia určuje, zda se jedná o nabíjení nebo vybíjení. Elektrolyt zprostředkovává přenos iontu lithia a odděluje kladnou elektrodu od záporné, a tudíž kapacitu akumulátoru množství elektrolytu neovlivňuje. Elektrolytu proto může být použito minimální množství. Chemické reakce nabíjení a vybíjení akumulátoru jsou určeny Faradayovými zákony [1] [4] [7].

Tabulka. 2 Porovnání různých materiálů používaných pro anodu Li-ion baterií [2]

Materiál	Li	C	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Hustota [gcm^{-3}]	0,53	2,25	2,33	7,29	6,7	2,7	1,3	9,78
Teoretická maximální kapacita mAhg^{-1}	3862	372	4200	997	660	993	3350	385
Změna objemu [%]	100	12	320	260	200	96	100	215
Potenciál [V]	0	0,05	0,4	0,6	0,9	0,3	0,1	0,8
Lithiovaná anoda	Li	LiC_6	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	Li_3Sb	LiAl	Li_3Mg	Li_3Bi

První Faradayův zákon:

Hmotnost látky m vyloučené na elektrodě je přímo úměrná prošlému náboji Q , který prošel elektrolytem [8].

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

m - hmotnost látky

Q - přenesený náboj

I - proud

t - čas

A - elektrochemický ekvivalent látky [$\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$]

Výpočet elektrochemického ekvivalentu látky **A** zpřesňuje druhý Faradayův zákon.

Druhý Faradayův zákon:

Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní neboli elektrochemický ekvivalent **A** závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky [8].

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

1.3.1 Nabíjení akumulátoru

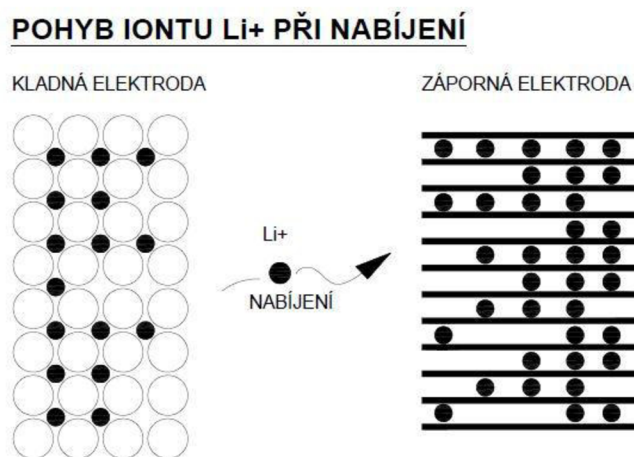
Během nabíjení dochází k odevzdávání iontů lithia z kladné elektrody do elektrolytu a přes elektrolyt jsou tyto ionty implementovány do záporné elektrody Obr. 8.

Pokud budeme uvažovat, že záporná elektroda je z grafitového materiálu, lze chemický proces popsat rovnicí [4] [1]:

Oxidační reakce na kladné elektrodě:



Redukční reakce na záporné elektrodě:



Obr. 8 Pohyb iontů lithia během procesu nabíjení

1.3.2 Vybíjení akumulátoru

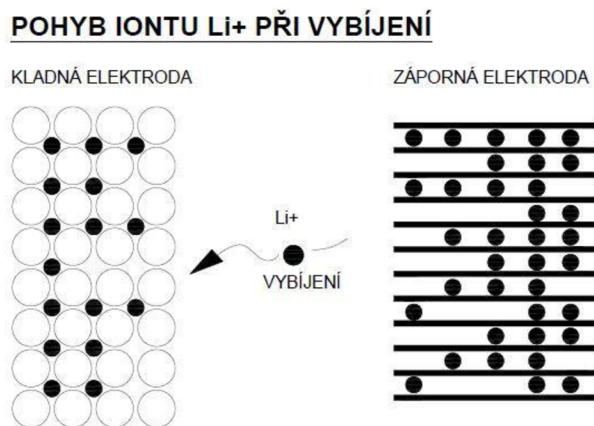
Během vybíjení dochází k odevzdávání iontů lithia ze záporné elektrody do elektrolytu a přes elektrolyt jsou tyto ionty implementovány do kladné elektrody Obr. 9.

Pokud budeme uvažovat, že záporná elektroda je z grafitového materiálu, lze chemický proces popsat rovnicí [1] [4]:

Redukční reakce na kladné elektrodě:



Oxidační reakce na záporné elektrodě:



Obr. 9 Pohyb iontů lithia během procesu vybíjení

Celý proces probíhající v cele mezi kladnou a zápornou elektrodou lze zjednodušit na jednu rovnici, z níž vyplývá princip přenosu lithia mezi elektrodami.



Příklad výpočtu teoretické kapacity jednotlivých materiálů:

$$Q_{\text{teo.max}} = \frac{n * N_A * q}{3600 * M} [\text{mAh} / \text{g}] \quad (8)$$

n - počet molů

Pro $n_{\text{Li}} = 1$, $n_{\text{grafit}} = 1$

$N_A = 6,0221415 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ - Avogadrova konstanta

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

M - Molekulární hmotnost $M_{Li} = 6,94 \cdot 10^{-3}$ kg \cdot mol $^{-1}$

$M_C = 72 \cdot 10^{-3}$ kg \cdot mol $^{-1}$

Pro výpočet maximální teoretické kapacity lze použít vzorce A a B.

Pro kovové lithium, které patří mezi alkalické kovy a má ve valenční vrstvě pouze jeden elektron:

$$Q_{teo.max.Li} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 6,0221415 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}}{3600 \cdot 6,94 \cdot 10^{-3}} = 3862 [mAh / g]$$

$n=1$

$M=6,94$

Pro nestechiometrickou sloučeninu grafitu a lithia LiC₆, jež je empiricky stanovena a má valenční vrstvě jen jeden elektron:

$$Q_{teo.max.C} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 6,0221415 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}}{3600 \cdot 72 \cdot 10^{-3}} = 372 [mAh / g]$$

$n=1$

$M=6 \cdot 12,010 \cdot 10^{-3}$

Pro Lithium Titanite Oxide (LTO) Li₄Ti₅O₁₂ přijímá při nabíjení 3 lithiové atomy a mění se na Li₇Ti₅O₁₂:

$$Q_{teo.max.Li_7Ti_5O_{12}} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{3 \cdot 96 \cdot 485,33}{3600 \cdot 459,910 \cdot 10^{-3}} = 175 [mAh / g]$$

$n=3$

$M=7 \cdot 6,94 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 47,867 \cdot 10^{-3} + 12 \cdot 15,99 \cdot 10^{-3}$

1.4 Nevratná kapacita záporné elektrody

Pojmem nevratná kapacita je u lithium-iontových akumulátorů definováno tvoření filmů (povlaků) na rozhraní elektroda-elektrolyt. Z pohledu nevratné kapacity se jedná o vrstvu mezi zápornou elektrodou a elektrolytem. Jedná se o reakci elektrolytu a lithia v důsledku rozdílu potenciálu a charakteristicky ovlivňuje princip a vlastnosti Li-ion akumulátoru. Pro tyto povlaky vznikl obecný název SEI (Solid Electrolyte Intherphase). SEI je iontově vodivý a elektronově nevodivý a vzniká během prvního a druhého nabíjení akumulátoru. Vytvoření SEI vrstvy má za následek snížení kapacity akumulátoru podle materiálu záporné elektrody a elektrolytu o 15 až 45 %. Snížení ztrát kapacity lze dosáhnout pomocí *lithiace*, tedy interkalování lithia do záporné elektrody ještě před vznikem SEI. Tím nedochází k spotřebovávání lithia z kladné elektrody. Vrstva s počtem nabíjení akumulátoru nepatrně

roste, a tím přispívá k postupnému snižování kapacity. SEI vrstva snižuje proudové výkyvy během nabíjení a vybíjení a snižuje dopady na baterii během teplotních výkyvů. Vrstva SEI je nutná pro funkci lithium-iontových akumulátorů, a to hlavně z hlediska záporné elektrody. V záporné elektrodě zamezuje vzniku lithných kationtů nacházejících se v elektrolytu, a tudíž udržuje záporný náboj v záporné elektrodě [2] [9] [1].

Hlavními parametry, jež ovlivňují kapacitu a výkon celého článku, jsou složení, tloušťka a struktura SEI vrstvy. Během zatížení článku může dojít k popraskání SEI vrstvy, což odhalí povrch záporné elektrody. Takto odhalená záporná elektroda reaguje s elektrolytem a vyrůstá nová SEI vrstva, na kterou jsou spotřebovávány ionty lithia. Tím dochází ke snížení kapacity akumulátoru. Proto je vhodné, aby nedocházelo k těmto jevům a dále se nesnižovala kapacita akumulátoru [4].

1.4.1 Vznik SEI vrstvy

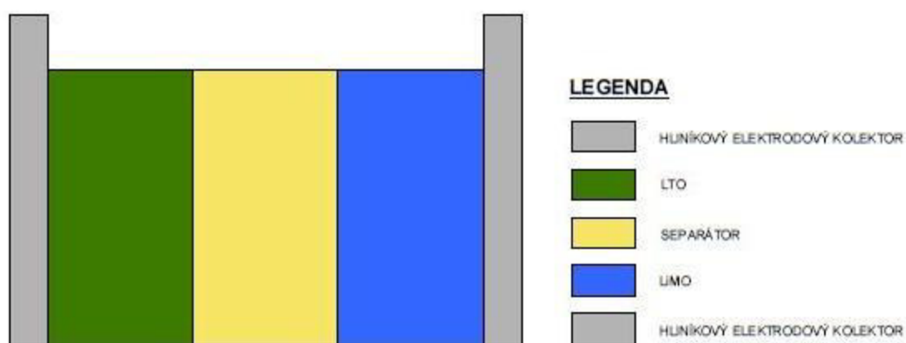
Ke vzniku SEI vrstvy dochází během prvního a druhého nabíjecího cyklu, které se nazývají *formovací cykly*. Pro další nabíjecí cykly je vrstva stabilní a nedochází v ní k téměř výraznější změně [2].

Složení SEI vrstvy může být různé a záleží na druhu použité lithné soli v elektrodě a na aprotických rozpouštědlech použitých v elektrolytu. Nejčastěji používaná rozpouštědla v lithium-iontových akumulátorech jsou etylén-karbonát (EC) a dimethyl-karbonát (DMC), případně jejich směsi. Součástí SEI vrstvy jsou i plyny, které zde byly uvězněny během formovacího cyklu, a to C_2H_4 (ethen), CO (oxid uhelnatý) a CO_2 (oxid uhličitý) [1] [4].

Vrstva SEI vzniká u všech materiálů, které jsou použity na výrobu záporné elektrody. U materiálů, které jsou na bázi grafitu Obr. 10, je vrstva daleko větší než u materiálů anod na bázi LTO, u nichž je tato vrstva zanedbatelná Obr. 11. To je dáno rozdílem potenciálu mezi materiálem elektrody a lithiem. Pro větší rozdíl potenciálu platí menší tvorba SEI (LTO vs. Li/Li^+ 1,55 V) [4].

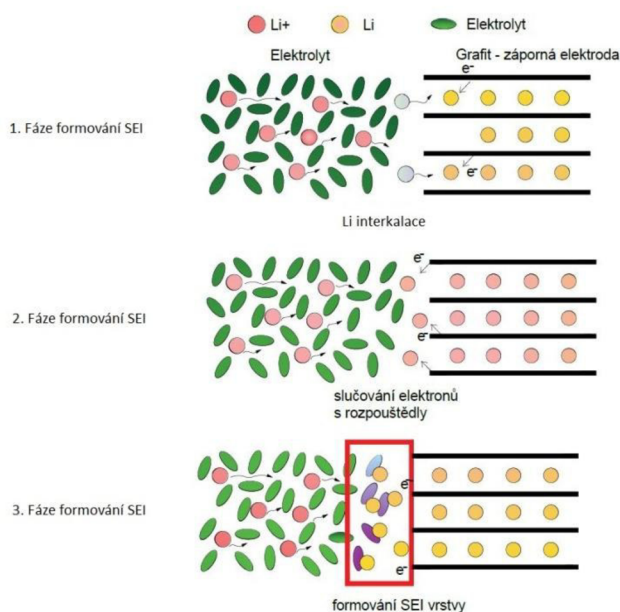


Obr. 10 SEI vrstva u anody na bázi grafitu



Obr. 11 SEI vrstva u anody na bázi LTO

Složení a struktura SEI vrstvy nebyly po dlouhou dobu známy a předpokládalo se, že se jedná o vrstvu anorganických sloučenin, za kterou je vrstva organické sloučeniny. Pro zápornou elektrodu tvořenou grafitem lze růst vrstvy rozdělit na 3 základní fáze zobrazené na Obr. 12. Během první fáze dochází k interkalaci lithia s elektrodou. Slučování elektronů z grafitové elektrody s rozpouštědly elektrolytu je znakem druhé fáze. Třetí fáze je samotné formování SEI vrstvy na ploše záporné elektrody [4].



Obr. 12 Formování SEI vrstvy na pomezí elektrolyt – záporná elektroda

Vrstva se vytváří na celé ploše záporné elektrody, a tudíž záleží i na porézności elektrody. S velikostí a porézností záporné elektrody souvisí i spotřeba lithia k zformování SEI vrstvy. Od spotřeby lithia na zformování se odvíjí velikost nevrané kapacity [4].

Nejpoužívanějšími rozpouštědly v li-ion akumulátorech jsou etylenkarbonát (EC) a dimethylkarbonát (DMC) a jejich vzájemná směs. Při použití EC je vrstva složena z Li_2O (oxid lithný) a Li_2CO_3 (uhličitan lithný). Součástí SEI vrstvy jsou i plyny zachycené uvnitř,

a to především C_2H_4 (ethen), CO (oxid uhelnatý) a CO_2 (oxid uhličitý). Jako první vzniká LiEDC (dilithium ethylene dicarbonate), který se dále rozkládá na další sloučeniny, které reagují s atomy lithia. Formování vrstvy je ovlivněno množstvím dostupného lithia. Pokud je lithia dostatek, LiEDC se po zformování hned rozpadá na Li_2O a plyny se za interakce s lithiem mění na hydrokarbidové plyny. Karbidy, vznikající touto reakcí, reagují s volným lithiem za vzniku lithných solí, a to především Li_2CO_3 a LiO_2 [2].

Při použití EDC je vrstva složena z Li_2O , $LiOCO_2CO_3$, Li_2CO_3 a $LiCH_3$ s $LiOCH_3$. $LiOCH_3$ představuje dominantní složku, která může vzniknout během první disociace s CO. Pokud však lithiový atom reaguje s uhlíkem obsaženým v DMC molekule, je vzniklý produkt určen množstvím dostupného lithia. Pokud jsou dva lithiové atomy nahrazeny methylovými radikály vzniká Li_2CO_3 a $LiOCO_2CH_3$, který vzniká náhradou jednoho radikálu. C_2H_4 vzniká podobně jako v případě EC a C_2H_6 může vzniknout za předpokladu reakce dvou methylových radikálů. V elektrolytu na bázi DMC vznikají molekuly CO ve zvětšené míře (až 30 % složky SEI) [2].

Elektrolyt, který je tvořen směsí EC a DMC je nejrozšířenější v současných lithium–iontových akumulátorech. Dominantní složku v této směsi představuje Li_2O , a to díky sekundárním reakcím rozkladu EC a DMC v elektrolytu. Pomocí difuze a tepelného rozkladu mohou plyny časem vyprchat [4].

1.4.2 Přísady na zlepšení vlastností SEI – redukční typ

Vrstva SEI je před interkalací lithia nestabilní a plná anorganických sloučenin. Zároveň dochází k tvorbě plynu, který je nežádoucí. Jedním ze způsobů jak omezit tvorbu tohoto filmu je chemické pokovování povrchu grafitu organickým filmem díky elektrochemické redukci přísad. Přísady mají vyšší redukční potenciál, jsou nerozpustné a chrání povrch grafitu před reakcí s elektrolytem. Použití přísad redukčního typu omezuje tvorbu plynů a zvyšuje stabilitu. Většina redukčních činidel patří do skupiny sloučenin na bázi síry, např. SO_2 a CS_2 . Množství těchto sloučenin však musí být omezené. Jelikož jsou rozpustné v organických elektrolytech, mohou způsobovat samovybíjení a při vyšších potenciálech jsou nestabilní [1].

1.4.3 Přísady na zlepšení vlastností SEI – reakční typ

Tyto přísady pomáhají vázat radikální anionty nežádoucích sloučenin, anebo je kombinují s lithiem alkyl bikarbonát, a tím vytvářejí stabilnější SEI vrstvu. Při použití reakčních činidel CO_2 a dialkryl pyrokarbonát lze dosáhnout lepší vodivosti SEI vrstvy za nižších teplot. Reakční činidla bórových sloučenin zvyšují životnost akumulátoru a LiBOB zlepšuje parametry za vyšších teplot. Pro snížení nevratné kapacity je vhodné použít soli alkalických kovů [1].

2 Materiály pro zápornou elektrodu

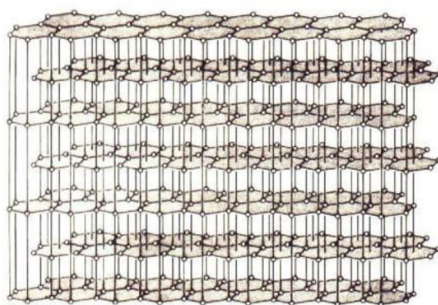
Jako materiál pro výrobu anody je nejčastěji používán grafit Obr. 13, nanesený na měděném kolektoru. Grafit dokáže na sebe navázat lithium v poměru jeden iont lithia na 6 atomů grafitu, což dělá teoretickou kapacitu 372 mAh/g. Grafit má malou poměrnou energetickou hustotu, a to protože jeho difúzní poměr činí pouze 10^{-9} až 10^{-7} cm^2s^{-1} [1].

V poslední době se výzkum zaměřuje na použití jiných materiálů, které by tuto kapacitu dokázaly zvýšit. Výzkumy prokázaly, že alternativou by mohly být grafitové nanotrubičky, jejichž teoretická kapacita je až 450 mAh/g, grafen 960 mAh/g, SiO 1600 mAh/g, germanium 1600 mAh/g a křemík 4200 mAh/g. Problémem není jen zajistit dostatečnou maximální kapacitu, ale zajistit malou objemovou expanzi, větší účinnost a elektronový transport [2].

Materiály na bázi lithia a křemíku dosahují velmi vysokých hodnot teoretické kapacity. V počátcích se používalo čisté lithium, ale vzhledem k nekontrolované chemické reakci s elektrolytem se již nepoužívá. Nevýhoda křemíku spočívá v jeho velké objemové expanzi, což platí i pro slitiny materiálů, které dosahují 2–10krát vyšší hodnoty teoretické kapacity [10].

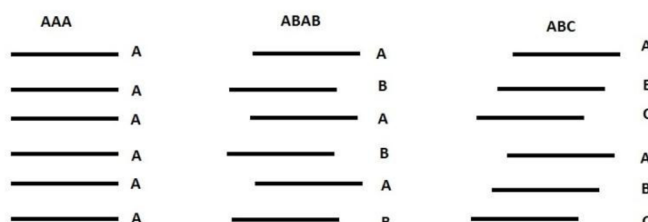
2.1 Grafit

Grafit je jednou ze dvou forem uhlíku vyskytujících se v přírodě, druhou formu představuje diamant. Grafit je polymorfní forma uhlíku a je jedním ze základních materiálů pro tvorbu záporných elektrod. Rozděluje se na přírodní a syntetický. Každý z druhů grafitu má jiné vlastnosti, a proto je jejich použití různé. Syntetický grafit nemá vhodné vlastnosti pro použití v lithio-iontových akumulátorech, ale procesem mletí a tepelného zpracování lze i tento grafit upravit a změnit jeho vlastnosti. Bohužel cena takto upraveného grafitu je mnohonásobně větší než cena přírodního. Struktura grafitu je složena ze šesti uhlíků v kruhu, přičemž každý uhlík má další tři uhlíky na vrcholech rovnostranného trojúhelníku. Úhel, který spolu uhlíky svírají, je 120° a vytvářejí pravidelný šestiúhelník Obr. 13 [2] [11].



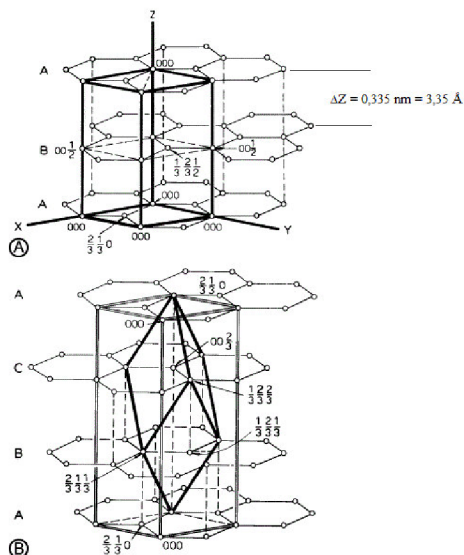
Obr. 13 Struktura grafitu – grafitová mříž [12]

Grafit je složen z grafénových vrstev, které jsou položeny na sobě. Vzájemná poloha těchto vrstev určuje elektrické (interkalční) vlastnosti grafitu. Jsou známy 3 druhy uspořádání grafénových vrstev v grafitu podle vzájemného posunutí, a to AAA, ABAB (Bernalovo) a ABC. Grafit s uspořádáním AAA má grafénové vrstvy přesně nad sebou. Struktura grafitu ABC má posunuty všechny vrstvy a ABAB má prostřední rovinu posunutou oproti horní a dolní rovině. Posunutím jedné vrstvy grafenu lze z AAA -> ABAB. Posunutím dvou vrstev grafenu lze získat z AAA->ABC a z ABAB->ABC [2].



Obr. 14 Schematické znázornění posunutí grafénových vrstev v grafitu

Vrstvy uhlíku C₆ jsou mezi sebou drženy silou 0,2 eV/atom, a to pomocí van der Waalsových sil. Struktura grafitové mřížky může nabývat dvou podob, a to hexagonální nebo Rhombohedral mřížky (Obr. 15). Teplotou převyšující 2000 °C se Rhombohedral mříž stává nestabilní a mění se na hexagonální. Vzdálenost mezi uhlíkovými vrstvami je kolem 335 pm. Grafit je prvek, který se vyskytuje na celém světě a lze ho podle složení rozdělit do tří základních kategorií [1].



Obr. 15 Hexagonální mříž uhlíku a), Rhombohedral mříž uhlíku b) [13]

2.2 Přírodní grafit

Grafit je prvek, který se vyskytuje na celém světě a lze ho podle složení rozdělit do tří základních kategorií.

2.2.1 Vločkový grafit

Vločkový grafit (flake graphite) je nejvíce známý grafit a jeho podíl na trhu je asi 55 %. Těží se převážně z karbonových slojí. Krystalická struktura bývá zastoupena v rozmezí 80–98 %. V materiálu jsou patrné vločky, které jsou pro tento druh grafitu specifické. Jejich rozměr je od 2 μm do 800 μm . Vlastnost materiálu ovlivňuje velikost vloček a jejich struktura. Ceněné jsou co největší vločky, které je možné během následujícího zpracování zmenšit podle potřeby, protože výroba velkých vloček z malých není možná. Obsahuje od 5 do 40 % grafitu své vlastní váhy. Má dobrou tepelnou a elektrickou vodivost, chemickou stálost, malou teplotní expanzi a srážlivost. Vhodnou mechanickou separací a čištěním lze dosáhnout až 99,5 % čistoty. Pro dosažení vyšší čistoty je potřeba ho chemicky a tepelně čistit a odstranit nežádoucí složky [4].

2.2.2 Žilní grafit (vein)

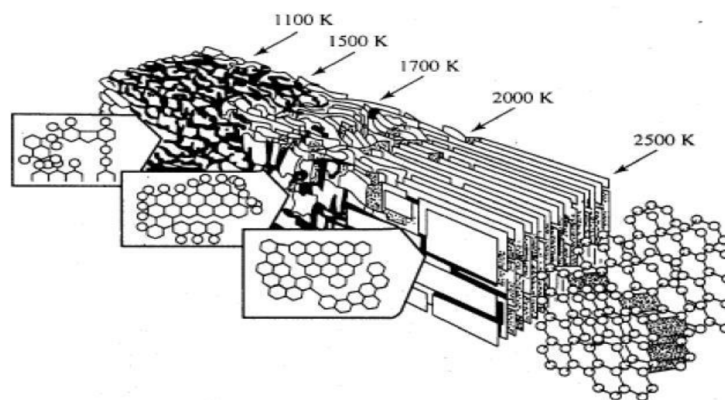
Jedná se o nejvzácnější, a proto i nejdražší přírodní grafit. Vyznačuje se velmi vysokým stupněm čistoty a podílu krystalických oblastí. Tento grafit se v současné době těží pouze na Srí Lance (Moore). Forma tohoto grafitu je velmi ceněna jak zpracovateli, tak i výrobci. Během zpracování není potřeba tento grafit tolik čistit a rafinovat jako jiné druhy grafitu a pro výrobce je ceněn pro svou kvalitu a vlastnosti [4].

2.2.3 Mikrokrystalický (amorfní) grafit

Jedná se o nejméně ceněný přírodní grafit, vyskytující se v přírodě nejčastěji. Jeho objem na trhu činí asi 60 % a je v něm obsaženo nejvíce popelu. Často se vyskytuje ve spojení s uhlím a obsahuje přibližně 70–75 % uhlíku. Je potřeba ho chemicky čistit a konečná čistota se pohybuje mezi 75–85 %. Jeho využití je různé, avšak v lithium-iontových akumulátorech se používá jako přísada elektrodových hmot, v nichž zabezpečuje dobrou vodivost aktivní elektrodové hmoty [4].

2.3 Syntetický grafit

Na výrobu syntetického grafitu musí být použity materiály obsahující uhlík, avšak ne všechny formy uhlíku mohou být použity. Při procesu grafítizace je potřeba za přítomnosti tepelného procesu uspořádat atomy uhlíku do grafitové struktury. Formování do grafitové struktury probíhá ve všech třech rovinách z amorfni struktury uhlíku. Stupeň pohybu je velmi důležitý v průběhu tepelného zpracování, kdy dochází k- přechodu na tekutou fázi. V této fázi jsou molekuly schopny se pohybovat a utvářet grafitovou strukturu. Po tomto procesu dochází k finálnímu zpracování za vysoké teploty a k vytvoření krystalové mřížky (Obr. 16) [4].

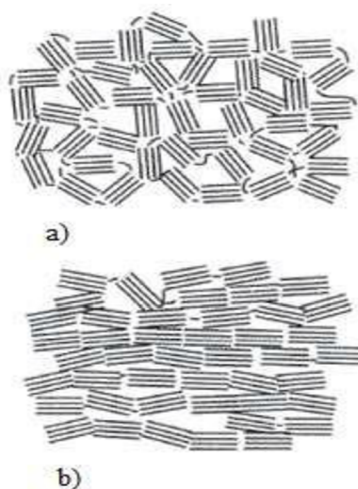


Obr. 16 Metoda grafitizace [14]

Materiály, které jsou schopné dočasně přejít do tekuté formy, jsou označovány jako měkké atomy uhlíku a materiály, které nepřecházejí do tekuté formy, jsou nazývány tvrdé (Obr. 17). Tvrdý uhlík se nedá grafitizovat. Vhodné formy grafitu pro zpracování a výrobu syntetického grafitu se nacházejí v ropě, a uhelném dehtu. Vhodnost těchto materiálů je pro jejich malou molekulární hmotnost, tedy schopnost tavit se za vhodných teplot [4].

Typické části grafitizace:

- pokojová teplota - kromě expanze nedochází k žádným změnám
- 900 – 1200 °C – po překročení kalcinační teploty se začíná tvořit grafitová struktura
- 1500 – 200 °C – dochází k uvolnění síry a vodíku z pojiva, nastává nevratná objemová expanze
- nad 1800 °C – dochází ke zrychlení tvorby grafitové struktury
- nad 2600 °C – objemová expanze se ustálí a převládá krystalická struktura
- 3000 °C – elektrická a tepelná vodivost dosahuje optimálních hodnot



Obr. 17 Tvrdý uhlík a), měkký uhlík b) [4]

2.4 Křemík

Tvrký polokov vyskytující se hojně v zemské kůře. V přírodě se nevyskytuje v čisté formě, pouze ve formě sloučenin. Jeho teoretická maximální kapacita je 4200 mAh/g. Bohužel už před lety se přestal po prvních pokusech používat pro záporné elektrody. Křemíková elektroda je schopna pojmout obrovské množství lithia, ale zvětší svůj objem na trojnásobek. Křemík lze rozdělit na krystalický a amorfni [15].

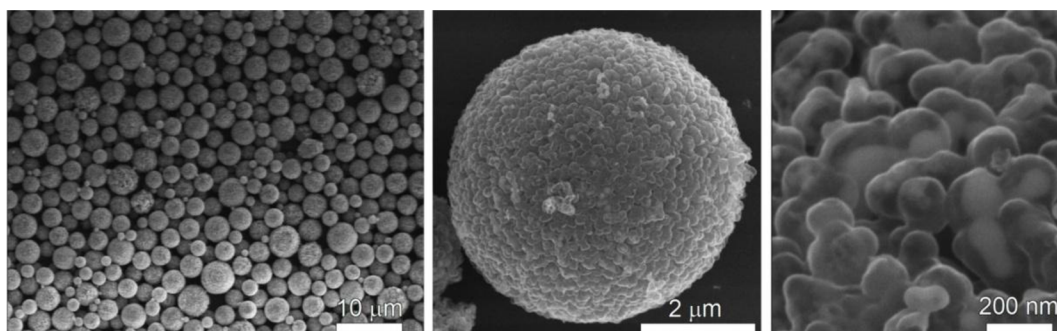
Krystalický křemík – vyrábí se z oxidu křemičitého (SiO_2) a pomocí Czochralského metody, při které roste ingot křemíku postupným tažením zárodečného krystalu z roztavené lázně. Tato metoda je využívána hlavně pro polovodičovou výrobu. Krystalický křemík má přesné uspořádání krystalové mřížky.

Amorfni křemík – křemík v neuspořádané formě, struktura křemíku jen na krátké vzdálenosti. Důsledkem jsou nenasycené vazby křemíku (poruchy), které nejsou rozloženy homogenně. Vazby a-Si, které nejsou nasyceny, jsou nežádoucí, a proto se pasivují vodíkem za vzniku a-Si:H (hydrogenizovaný amorfni křemík).

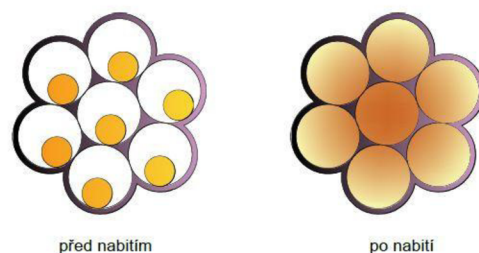
Opakované nabíjení a vybíjení křemíkové elektrody z krystalického křemíku způsobí, že po několika cyklech dojde k uvolnění vazeb a elektroda se rozpadne. Zlepšení lze dosáhnout použitím amorfniho křemíku, který nepojme tolik lithia jako krystalický, avšak k rozrušení vazeb dochází daleko později. Prozatím je použití amorfniho křemíku stále neefektivní vzhledem k jiným materiálům.

2.4.1 Křemíkové nanočástice

Poslední výzkumy ukazují, že je možné využít křemík pro záporné elektrody a přitom obejít jeho nevýhodu velké objemové roztažnosti. Záporná elektroda je tvořena uhlíkovými nanočásticemi, které jsou uzavřeny ve vlastním obalu (Obr. 18). V tomto obalu se mohou během nabíjení roztáhnout do své maximální velikosti, aniž by porušily strukturu elektrody. Během vybíjení se opět smrsknou na svou původní velikost. Obal pouzder, ve kterých jsou křemíkové nanočástice uzavřeny, je z grafitu a neovlivňuje rychlost nabíjení. Předběžné výsledky odhadují, že by se kapacita i životnost elektrod měla podstatně zvětšit. Problémem křemíkových nanočástic je náročnost výroby (Obr. 19) [16].



Obr. 18 Křemíkové nanočástice v grafitovém pouzdře [17]



Obr. 19 Křemíkové nanočástice před a po nabití

2.5 LTO (Lithium Titanate Oxid)

Jako nejpoužívanější materiál pro tvorbu záporných elektrod lithio-iontových akumulátoru je grafit. Během nabíjecího a vybíjecího cyklu však dochází k objemové expanzi, což vede k odlupování grafitu elektrod, a tím i ke snižování kapacity akumulátoru. Materiál LTO má poměrně vysokou hustotu, dobrou přilnavost k elektrodě a nedostatky záporné elektrody tvořené grafitem. LTO pracuje při potenciálu elektrody 1,55 V [1].

2.5.1 Výroba LTO

Elektrochemické vlastnosti LTO jsou závislé na čistotě, složení, struktuře a krystalizaci. Vhodnou kombinací materiálů mohou být ovlivněny jednotlivé vlastnosti záporné elektrody. Pro syntetizaci LTO je možné využít několik metod a každá je vhodná pro jiný druh materiálu. Mezi nejznámější patří pevná, gelová, hydrotermální, mikrovlnná, sonochemická, metoda sprejového spalování a interakce s roztavenou solí.

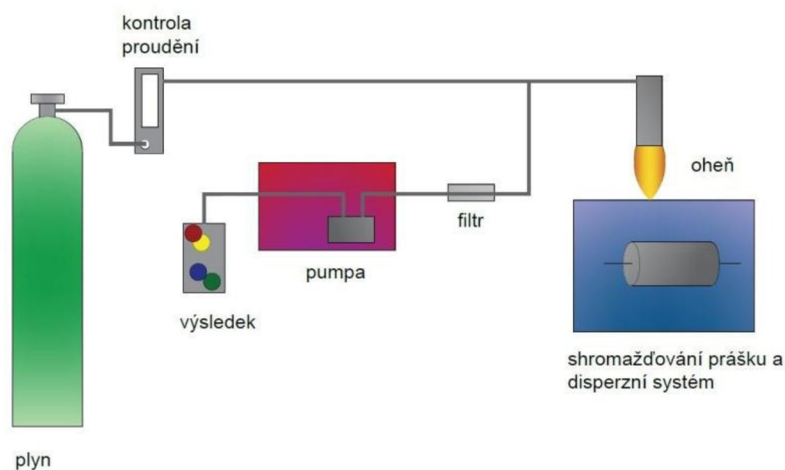
K *pevné syntéze* dochází při teplotách 800 – 1000 °C a době trvání 10–24 hodin. Celý proces se odehrává ve vodíkové a dusíkové atmosféře. Vodíková atmosféra slouží k zvýšení difuze kyslíkových iontů během vypalování, když prvotní vypalování probíhalo v dusíkové atmosféře, kde byl použit TiO_2 , který sloužil jako redukční činidlo. Nevhodnost této metody spočívá v nehomogenitě materiálu a nedostatečné velikosti částic. Tyto nedostatky odstraňuje průtoková metoda, která používá místo plynného prostředí roztok [1].

Gelová syntéza produkuje LTO s vysokou homogenitou a dostatečnou velikostí částic. Vypalovací teploty se pohybují od 700 – 800 °C. Při použití podpůrných prostředků (kyselina octová a citronová) se mění vlastnosti jako proudová zatížitelnost, kapacita a počet cyklů.

Hydrotermální syntéza patří mezi nejúspěšnější metody a poskytuje nano-strukturální materiál. Proces je možné jednodušeji kontrolovat a vytvářet různé struktury. Základní materiál pro výrobu představuje u této metody TiO_2 hrubosti 200 nm a $LiOH$. Použitím nejrůznějších aditiv lze dosáhnout různých elektrochemických vlastností.

Mikrovlnná syntéza probíhá za nízkých teplot. Vlivem mikrovlnného záření dochází k rychlému objemovému ohřevu, a tím i k rychlejší reakční době. Pro ozáření se používá frekvence 2,45 Ghz.

Sprejové spalování je metoda, při které je LTO vypalováno pomocí chemické kondenzace v plynné fázi. Spalování plynného spreje, který je dodáván do pece, dochází k tvorbě nano-prášku. Sprej je tvořen jednotlivými materiály a lze během procesu měnit jeho složení (Obr. 20).



Obr. 20 Metoda sprejového spalování

2.5.2 Vlastnosti LTO

Během implementace a deimplementace iontů lithia do struktury LTO dochází k minimální změně (až do 0,2 %). Struktura LTO poskytuje iontům lithia přesně tolik prostoru, kolik potřebují pro vstup. Díky této vlastnosti je struktura LTO minimálně namáhána, a proto je po celou životnost téměř neměnná. LTO tvoří s LiPF_6 poměrně čisté rozhraní a dochází jen k malé tvorbě SEI vrstvy, protože potenciál 1,55V vs. Li/Li^+ je daleko vyšší než redukční potenciál rozpouštědel. Potenciál lithia činí -3,04 V. Vyšší pracovní potenciál LTO má za následek pozitivní efekt na bezpečnost akumulátoru díky tomu, že zůstává v elektrolytickém okně stability [9].

SEI vrstva u záporné elektrody z materiálu LTO je daleko menší (zanedbatelná), než je tomu u záporné elektrody tvořené grafitem. Velikost SEI je závislá na povrchové rozloze, což vylučuje použití nano-materiálů, protože by docházelo k velké ztrátě kapacity.

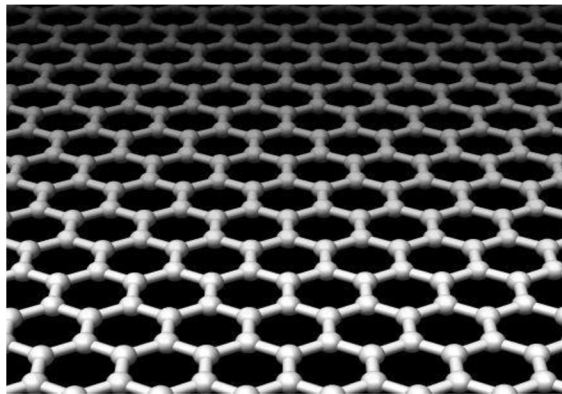
2.6 Grafen

První zmínky o grafenové vrstvě se datují do roku 1962, kdy byly popsány první podrobnosti o jednovrstvé formě tvořené uhlíkem. Poprvé byl grafen vyroben a představen v roce 2004, kdy byly zjištěny jeho zvláštní vlastnosti. Od té doby probíhá výzkum se zaměřením na jeho použití a jeho co nejefektivnější výrobu [4].

Za objevení grafenu dostali fyzikové Andre K. Geim a Konstantin Sergejevič Novoselov v roce 2010 Nobelovu cenu. Za pomoci lepicí pásky postupně odebírali ze vzorku

grafitu jednu vrstvu grafitu za druhou, až jim zbyla poslední vrstva o šířce jednoho atomu, tj. grafen (metoda postupné exfoliace) [11] [18].

Grafen (Obr. 21) je tenká vrstva uhlíku, který je svou strukturou podobný grafitu. Šířka grafenové vrstvy je pouze jeden atom a díky této vlastnosti je průhledný. Jedná se o nejpevnější materiál na světě. Grafen je extrémně stabilní a velice ohebný materiál. Lépe vede teplo a elektřinu než kovy a propustnost světla má grafen (pohlcuje jen 2,3 % světla ve viditelném spektru) lepší než sklo. Elektrony se ve vrstvě grafenu pohybují téměř stokrát rychleji než v křemíku, který je základním materiálem pro výrobu polovodičů. V kombinaci s atomy vodíku je grafen izolant [19].

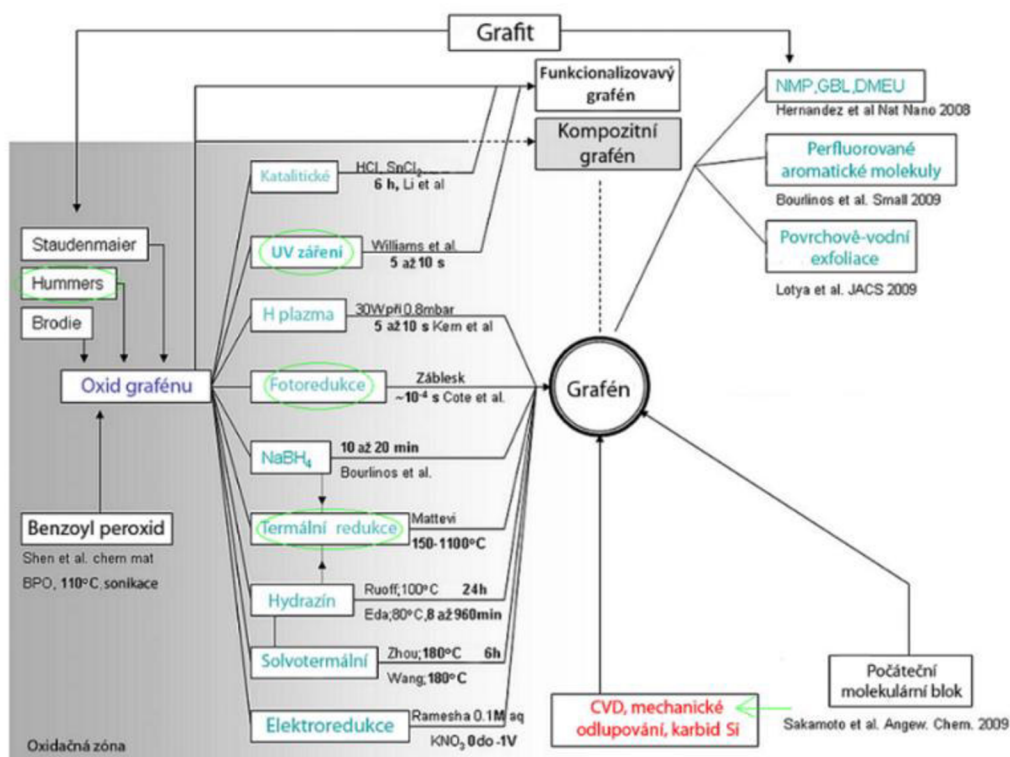


Obr. 21 Struktura grafenu [11]

Výroba grafenu je značně složitá, ale s pokročilým výzkumem se jeho postup zjednodušuje a urychluje. V roce 2009 byla cena za 1 cm² 100 milionů dolarů, ale s novými technologiemi klesla cena na 100 dolarů za 1 cm² [19]

2.6.1 Výroba Grafenu

Při objevu grafenu v roce 2004 byla použita metoda mechanické exfoliace. Od té doby byla vymyšlena celá řada výrobních postupů (Obr. 22). Pro výrobu grafenu lze použít přírodní grafit (syntéza a chemická exfoliace) nebo reakce plynného metanu s vodíkem (CVD – chemical vapor deposition) [18].



Obr. 22 Schémata výrobních postupů grafenu [18]

Mechanická exfoliace – metoda spočívá v použití externí síly ($300\text{nM}\mu\text{m}^{-2}$) k překonání van der Waalsovské vazby, pojící jednotlivé grafenové vrstvy. Při objevu grafenu byla použita adhezivní páska, která se používá i nadále, ale lze použít i hrot AFM mikroskopu. Nevýhoda použití AFM mikroskopu spočívá v tom, že nelze získat šupinky grafenu menší než 10 nm [18].

Chemická syntéza redukcí oxidu grafenu – syntéza oxidu grafenu vznikající oxidací grafitu, který je následně redukován na grafen. Oxid grafenu je grafen, na který jsou navázány epoxidové a hydroxylové skupiny. Pro redukci jsou využívány 3 metody. Hummers–Offemanova, Brodieho a Staudenmaierova. Všechny jsou založeny na principu oxidace grafitu silnými kyselinami a oxidačními činidly za zvýšené teploty a tlaku [18].

CVD – chemical vapor deposition – jedná se o metodu chemického nanášení na kovový povrch. Horké páry metanu jsou profukovány nad kovovým povrchem, na kterém se utváří film grafitu. Metoda vyžaduje velmi nízký tlak, blízký se vakuu. Inovovaná metoda výroby grafenu, nevyžadující nízké vakuum, spočívá v nahrazení kovového povrchu měděnou fólií, která musí být dostatečně hladká. Pro výrobu dostatečně hladké měděné folie se využívá elektrolýza [18].

Termická redukce – metoda, kdy za prudkého zvyšování teploty dochází u oxidu grafenu k odtrhávání jednotlivých vrstev. Plyny vznikající při termické reakci (CO a CO_2) zvyšují tlak mezi jednotlivými vrstvami oxidu grafenu, a tím dochází k exfoliaci [18].

Fotoredukce – fotoredukce oxidu grafenu xenonovou lampou. Energie záblesku xenonové lampy na tenké vrstvě dodá dostatek energie k ohřátí oxidu grafenu a při použití masky lze vypalovat vzory na oxidu grafenu. Xenonovou lampu je možné nahradit laserem, který zmírňuje defekty v grafenové vrstvě [18].

UV redukce – pro redukci oxidu grafenu lze využít UV záření. Tento postup spočívá v osvětlování kapaliny s oxidem grafenu UV lampou po dobu dvou hodin ze vzdálenosti 4 centimetrů [18].

3 Praktická část

Cílem praktické části této bakalářské práce bylo vytvořit pomocí dostupné technologie záporné elektrody z 3 druhů expandovaného grafitu. Polovinu takto vytvořených elektrod poté lisovat předepsaným tlakem. Takto připravené záporné elektrody poté analyzovat elektrochemickým článkem, za použití lithia a lithného elektrolytu LiPF_6 , a porovnat lisované a nelisované elektrody stejného materiálu, jakož i jednotlivé materiály vzájemně. U nejlépe vycházejícího vzorku záporné elektrody následně provést stejnou analýzu za použití sodíku a elektrolytů EC/DMC NaClO_4 a EC/PC NaPF_6 .

3.1 Výroba záporných elektrod

Výrobu záporných elektrod lze rozdělit na 4 základních fází:

- Míchání elektrodové směsi
- Nanášení elektrodové směsi
- Vysekávání a lisování elektrod
- Sušení elektrod

3.1.1 Míchání elektrodové směsi

Elektrodová směs se skládá ze 4 složek, které jsou stanoveny v příslušném poměru (tabulka).

Tabulka. 3 Poměr složek elektrodové směsi

Vzorek expandovaného grafitu	Aktivní elektrodová hmota	Pojivo	Zvodivující složka	Elektrodová směs	Rozpouštědlo
	80[%]	10[%]	10[%]	100[%]	
3806	0,2 g	0,25 g	0,25 g	2,5 g	1,3ml
3807	3,2g	0,4g	0,4g	4g	2,8ml
3775	3,2g	0,4g	0,4g	4g	2,8ml

Aktivní elektrodová hmota

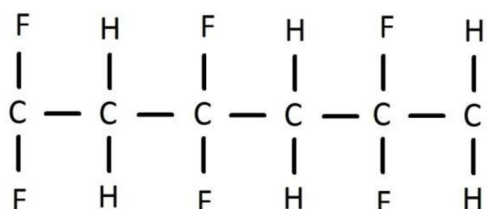
Hlavní složkou elektrodové směsi je aktivní elektrodová hmota (expandovaný grafit). Pro výrobu elektrod byly použity vzorky expandované grafitu označené jako 3806, 3807 a 3775 firmy Asbury Carbon, New Jersey, USA. Jejich základní parametry jsou uvedeny v tabulce, a katalogové listy jsou uvedeny v příloze A, B a C. Rozdíl mezi jednotlivými vzorky spočívá v čistotě vzorku, velikost částic grafitu, měrné ploše povrchu a příměsi síry.

Tabulka. 4 Parametry jednotlivých vzorků grafitu

Vzorek expandovaného grafitu	Měrná plocha povrchu [m^2/g]	Čistota vzorku [%]	Maximální velikost 90% částic grafitu [μm]	Příměs síry [%]
3806	23,39	99,43	50,41	0,06
3807	17,20	98,90	192,75	0,06
3775	23,70	97,96	18,13	0,07

Pojivo

Jako pojivo byl použit polyvinyliden-fluorid (PVDF) výrobce Sigma - Aldrich, patřící do skupiny termoplastů a vyznačující se vysokou elektrochemickou a mechanickou odolností, který zůstává neměnný i při velkém rozsahu teplot (Obr. 23). Výhodou je též jeho nenasákavost a odolnost vůči UV záření. Čistota materiálu se pohybuje přes 99,5 %.



Obr. 23 Chemická struktura PVDF

Rozpouštědlo pro pojivo

Pro pojivo PVDF byl použito rozpouštědlo NMP (n-metyl-2-pyrrolidon), které má průsvitnou barvu s teplotou varu 204 °C. Jedná se o rozpouštědlo patřící do skupiny organických bipolárních rozpouštědel s obsahem vody menším než 0,1 %. Mezi nevýhody tohoto rozpouštědla patří těkavost, hořlavost a toxicita. Vzniká reakcí butyrolaktonu s metylaminem. Jeho použití je rozšířené zvláště v elektrotechnickém a petrochemickém průmyslu.

Zvodivující složka

Zvodivující složka je amorfni uhlík (carbon black), který obaluje jednotlivá grafitová zrnka, čímž způsobuje jejich dobrý vzájemný dotyk a také dobrý elektrický kontakt s kolektorem. Jedná se o mikrokrytalický uhlík, protože je krystalický jen ve velmi malém měřítku. Charakteristickou vlastností zvodivující složky je velký měrný povrch v řádu stovek m². Částečně jsou tyto malé krystalky schopny přijmout lithiové ionty ve formovacím cyklu, avšak v dalších nabíjecích cyklech se postupně rozpadají a tuto schopnost ztrácejí. Základním požadavkem na zvodivující složku je jeho čistota, nízká úroveň síry a nečistot. Pro elektrodovou směs byla použita zvodivující složka SUPER C65 neznámého výrobce.

3.1.2 Míchání elektrodové směsi

Před vlastním mícháním bylo potřeba připravit nástroje, ve kterých byla elektrodová hmota míchána. Laboratorní lžička a vialka byla umyta čisticím prostředkem v teplé vodě a posléze opláchnuta v demineralizované vodě. Po 20 minutách vysoušení byly nástroje připraveny pro míchání elektrodové směsi. Na výrobu elektrodové směsi bylo potřeba navážit 10% pojiva (PVDF) z celkové hmotnosti elektrodové směsi a posléze ho rozpustit v rozpouštědle (NMP). Rozpouštědlo bylo pipetou umístěno do vialky a pojivo nasypáno do rozpouštědla. Poté byla vialka i s obsahem směsi promíchávána 1 hodinu. K promíchané směsi byla po hodině přidána zvodivující složka SUPER C65 o hmotnosti 10% celkové hmotnosti elektrodové směsi. Tato směs byla promíchávána 24 hodin a poté byla přidána aktivní elektrodová hmota v množství 80% a promíchávána 48 hodin.



Obr. 24 Vialka s elektrodovou směsí

3.1.3 Nanášení elektrodové směsi

Kolektor elektrody představuje jednostranně vyleštěná měděná fólie o tloušťce 50 μ m. Měděnou fólii bylo nutno očistit izopropyl alkoholem, aby nedošlo ke kontaminaci elektrodové směsi. Na tuto fólii byla nanášena viskózní elektrodová směs a pomocí roztírací tyče (200 μ m) Obr. 25. Takto nanášená směs má přesnou tloušťku po celém povrchu. Nanášenou elektrodovou směs bylo potřeba vysušit, a to po dobu 48 hodin při atmosférickém tlaku a teplotě 50 °C. Při tomto procesu docházelo k odpařování rozpouštědla NMP a vytvrzování elektrodové směsi.



Obr. 25 Roztírací tyč

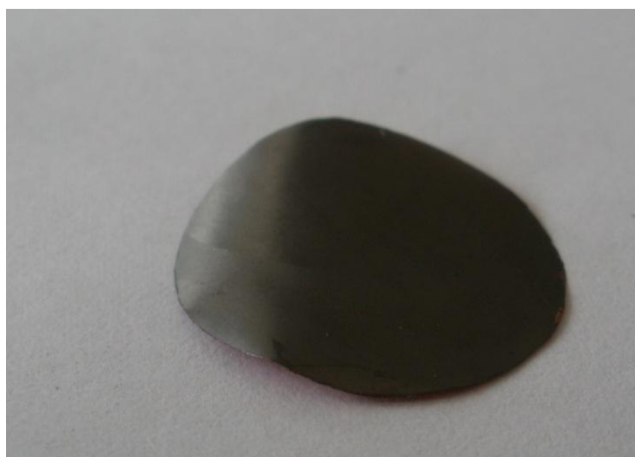
3.1.4 Vysekávání a lisování elektrod

Vysekávání elektrod probíhalo pomocí výsečnicku Obr. 26. Takto připravené elektrody měly průměr 18 mm a plochu 2,55 cm². Hmotnost měděné folie o tloušťce 50 μ m a průměru 18 mm byla 27,7mg. Po vysekání elektrod výsečnickem o průměru 18mm proběhla selekce elektrod, a k odstranění elektrod, které byly během vysekávání poškozeny. Zbylé elektrody

byly rozděleny na polovinu a lisování bylo provedeno u poloviny elektrod. Na doporučení vedoucího práce byly elektrody lisovány po dobu 3 sekund za tlaku 2 tuny na cm^2 . Po vyjmutí měly elektroda optimální tvar a strukturu Obr. 27.



Obr. 26 Výsečník



Obr. 27 Elektroda

3.1.5 Sušení elektrod

Poslední fází v přípravě elektrod bylo jejich sušení. Pro elektrody je nežádoucí jakákoliv vlhkost. Sušení probíhalo za sníženého tlaku blížícího se vakuu, a to při 100 Pa. Za těchto podmínek byla elektroda ponechána 48 hodin, aby bylo dosaženo co nejlepší dehydratace. Následně byly elektrody umístěny do rukavicového boxu s argonovou atmosférou.

3.1.6 Kompletace elektrochemické cely

Kompletace cel probíhala v rukavicovém boxu s inertní argonovou atmosférou, protože lithium je na vzduchu reaktivní prvek. Nejprve bylo nutno vyříznout lithium o průměru 18mm, a očistit ho pomocí skalpelu od oxidů a usazenin. Na spodní část cely bylo umístěno lithium (sodík pro elektrolyty NaClO_4 a NaPF_6), na něj byl uložen separátor a pomocí pipety bylo vstříknuto 130ml elektrolytu LiPF_6 (180ml pro sodík a elektrolyty NaClO_4 a NaPF_6). Na

separátor byla přiložena elektroda, kterou bylo nutno zvážit. Takto připravená cela Obr. 28 byla uzavřena a utěsněna víčkem. Poté mohla být cela vyjmuta z rukavicového boxu Obr. 29.



Obr. 28 Elektrochemická měřící cela

3.2 Měřicí přístroje a metody

Pro měření parametrů a charakteristik jednotlivých záporných elektrod byl použit vícekanálový potenciostat-galvanostat VMP od firmy BioLogic Obr. 30. Obsahuje 16 nezávisle pracujících kanálů, s maximálním proudovým výstupem až do 500 mA. Nejmenší nastavitelný proud je v řádu pA. Součástí zařízení je i PC se softwarem EC-Lab. Pomocí tohoto přístroje proběhla na každé z cel se zápornou elektrodou dvakrát metoda GPCL, která charakterizovala vlastnosti jednotlivých záporných elektrod.



Obr. 29 Rukavicový box s inertní argonovou atmosférou

3.2.1 Cyklická voltametrie (CV)

Jedná se o jednu ze základních metod odvozenou z polarografie. Je charakterizována plynulým nárůstem nehybné pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Základními nastavitelnými parametry jsou meze a rychlost posuvu potenciálu. Odezvou při této metodě je polarizační křivka Obr. 33, tedy závislost proudu, který protéká elektrodou na potenciálu elektrody. Z polarizační křivky lze tedy zjistit proudotvorné reakce, které probíhají v analyzovaném materiálu, a lze určit jejich velikost. [4] [20] [21] [22]

3.2.2 Galvanostatické cyklování (GC, GPCL)

Metoda založená na cyklickém nabíjení a vybíjení akumulátoru předem definovaným proudem. Během cyklování (nabíjecího a vybíjecího) dochází k zaznamenávání průběhu nabíjecího a vybíjecího cyklu a k zaznamenávání změn potenciálů. [4] [21] [22]

3.2.3 OCV (Open circuit voltage)

Metoda, při které není na pracovní elektrodu přiváděn žádný proud ani napětí. Jedná se o měření vlastního potenciálu cely, a konečné hodnoty OCV dosahuje v době, kdy dojde ustálení napětí. Doba, po kterou OCV probíhá, bývá používána pro stabilizaci cely, a dosažení termodynamické rovnováhy. [4] [21] [22]

3.3 Postup měření

Po vyjmutí cely z rukavicového boxu byla připojena na potenciostat-galvanostat VMP. Přístroj umožňuje nastavit obě metody (OCV i GPCL) najednou, tudíž byla pro první měření nastavena OCV (stabilizace cely) a poté dva cykly GPCL, při kterých byla nastavena hodnota

zatěžovacího hodinového proudu na hodnotu 100 μA , což odpovídá v rámci průměrné hmotnosti elektrod 20. hodinovému nabíjecímu proudu. Během těchto prvních dvou cyklů došlo k formování SEI vrstvy. Po dvou cyklech GPCL, a uložení zaznamenaných hodnot a charakteristik, bylo nutno doplnit do programu Obr. 31 hmotnost elektrodového materiálu záporné elektrody. Tato hmotnost byla vypočtena jako rozdíl hmotnost záporné elektrody zvážené v rukavicovém boxu a hmotnost měděného kolektoru (27,7 mg).



Obr. 30 Potenciostat/galvanostat firmy BioLogic

Po doplnění hodnoty hmotnosti elektrodové hmoty na záporné elektrodě byla z grafu Obr. 32 odečtena hodnota maximální vybíjecí kapacity na hmotnost 1 gramu při druhém cyklu. Z této hodnoty byla posléze pomocí vzorce (9) vypočtena nová hodnota zatěžovacího hodinového proudu. Po dosažení této hodnoty bylo měření znovu spuštěno pro 10 cyklů GPCL.

Z těchto změřených hodnot byly následně vytvořeny grafy pro další zpracování.

$$I_n = \frac{C_s * m_E}{5} [\mu\text{A}] \quad (9)$$

I_n ... nově vypočtený zatěžovací proud [μA]

C_s .. hodnota maximální vybíjecí kapacity materiálu odečtená z grafu [m.A.hg^{-1}]

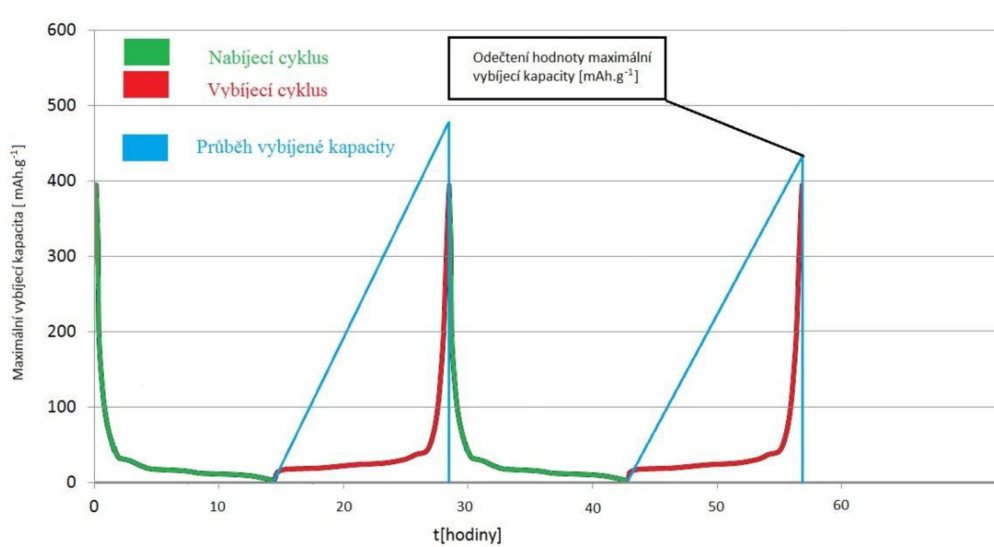
m_E ... hmotnost aktivní elektrodové hmoty [mg]

5 ... koeficient udávající relativní poměr zatěžovacího hodinového proudu vzhledem ke

kapacitě elektrody



Obr. 31 Doplnění hodnoty plochy elektrody a hmotnosti elektrodové směsi

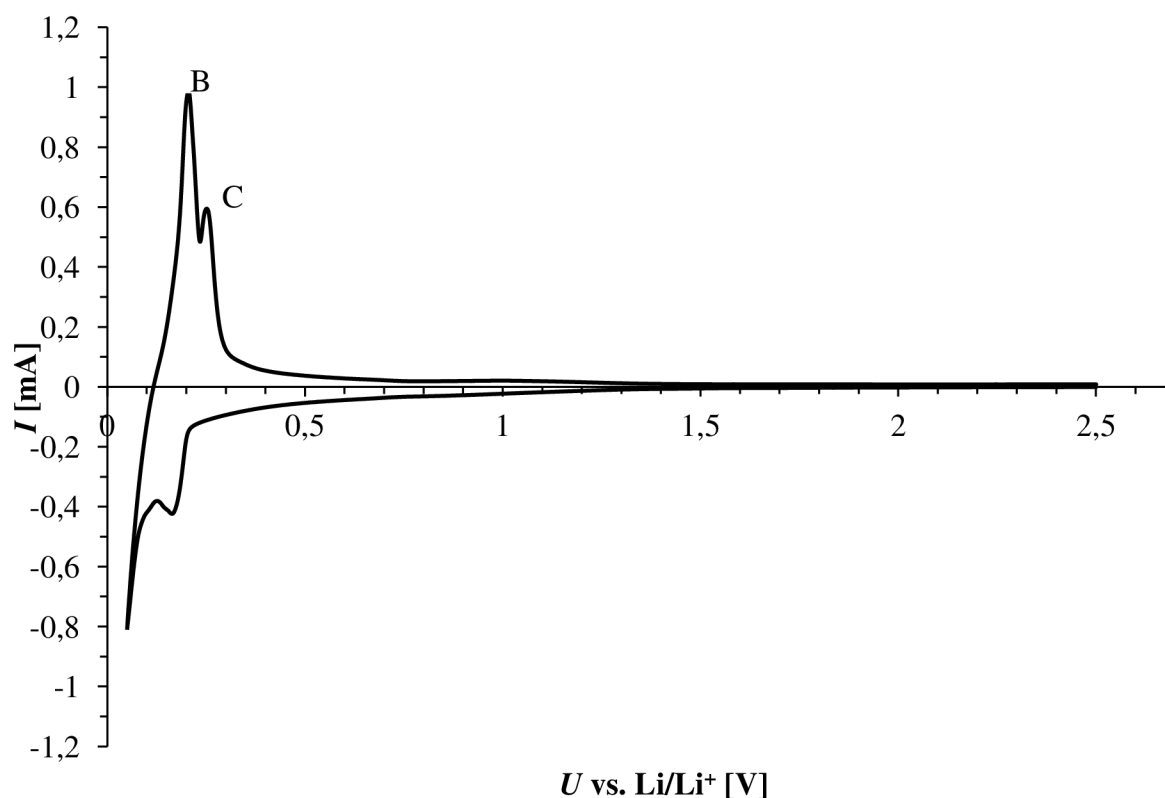


Obr. 32 Odečtení hodnoty kapacity vztážené k 1 gramu elektrodové hmoty

4 Výsledky měření

Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, z každého z materiálů byla vyrobena záporná elektroda a to v lisované a nelisované formě. Tyto elektrody byly analyzovány v elektrochemickém poločlánku za použití technik OCV a GPCL. V této kapitole budou shrnuty a porovnány výsledky získané pomocí těchto měření.

Křivka cyklické voltametrie Obr. 33, dodána vedoucím práce, je pro všechny typy přírodního grafitu společná. Z charakteristiky lze zjistit reakční potenciál kovového lithia vůči přírodnímu grafitu. Jednotlivé píky představují interkalaci lithných iontů do struktury grafitu a vytváření nestechiometrické sloučeniny LiC_x .



Obr. 33 Cyklická voltametrie přírodního grafitu

Oxidační oblast, nacházející se nad osou X, představuje vybíjení elektrodové hmoty, a tudíž píky B a C značí deinklinaci lithných iontů z přírodního grafitu. Redukční oblast, nacházející se pod osou X, představuje nabíjení elektrodové hmoty, a tudíž píka A značí inklinaci lithných kationtů do přírodního grafitu.

Po prvních dvou cyklech GPCL byla doplněna hodnota aktivní elektrodové směsi a odečtena hodnota maximální vybíjecí kapacity. Z odečtené hodnoty byla pomocí vzorce (9) vypočten nový zatěžovací hodinový proud a bylo spuštěno měření pro následujících 10 cyklů GPCL. Ze získaných dat byly vytvořeny grafy a z nich odečteny hodnoty pro porovnání jednotlivých záporných elektrod.

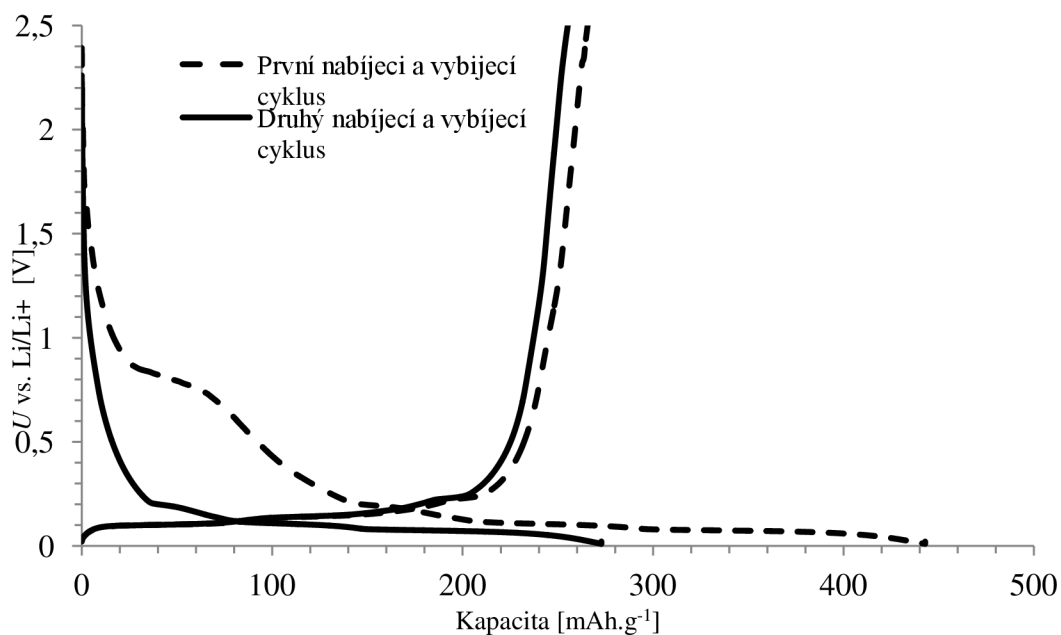
4.1 Přírodní expandovaný grafit 3807

4.1.1 Přírodní expandovaný grafit 3807 lisovaný

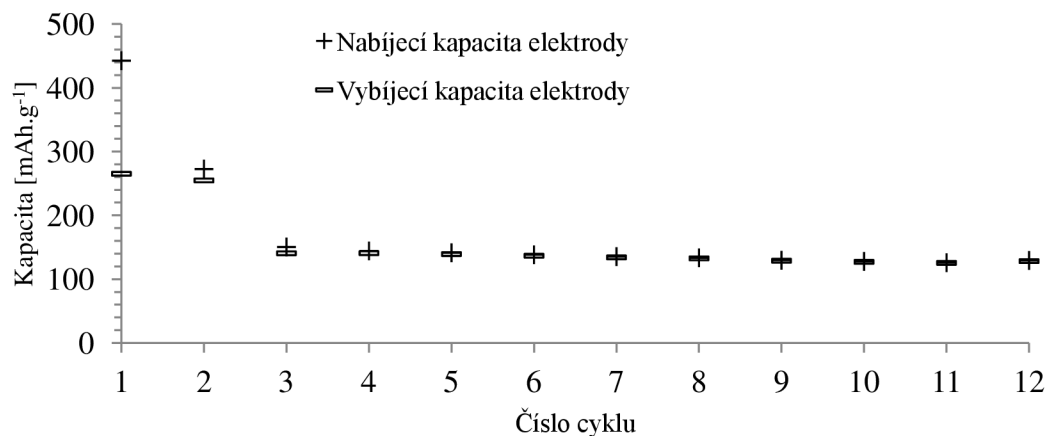
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3807 pro lisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech.

Tabulka. 5 Hodnoty grafitu 3807 lisovaný

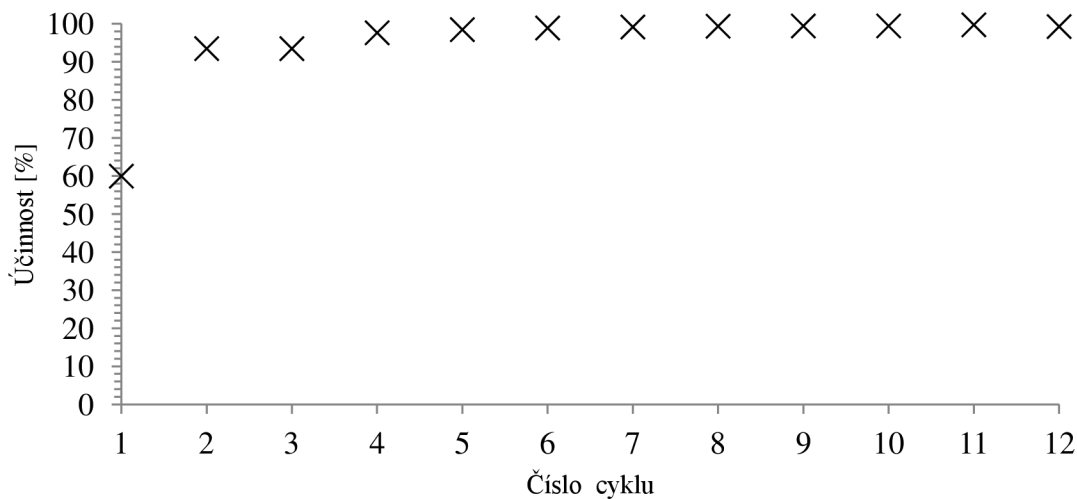
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	442,7	265,4	177,2	60,0	40,0
2	272,9	255,0	17,8	93,5	6,5
3	150,6	140,8	9,9	93,5	6,5
4	144,4	141,0	3,4	97,6	2,4
5	141,7	139,5	2,2	98,5	1,5
6	138,4	136,9	1,5	98,9	1,1
7	135,5	134,4	1,1	99,2	0,8
8	133,7	132,8	0,9	99,3	0,7
9	129,9	129,1	0,8	99,4	0,6
10	128,0	127,3	0,7	99,4	0,6
11	126,1	125,7	0,4	99,7	0,3
12	129,5	128,5	1,0	99,3	0,7



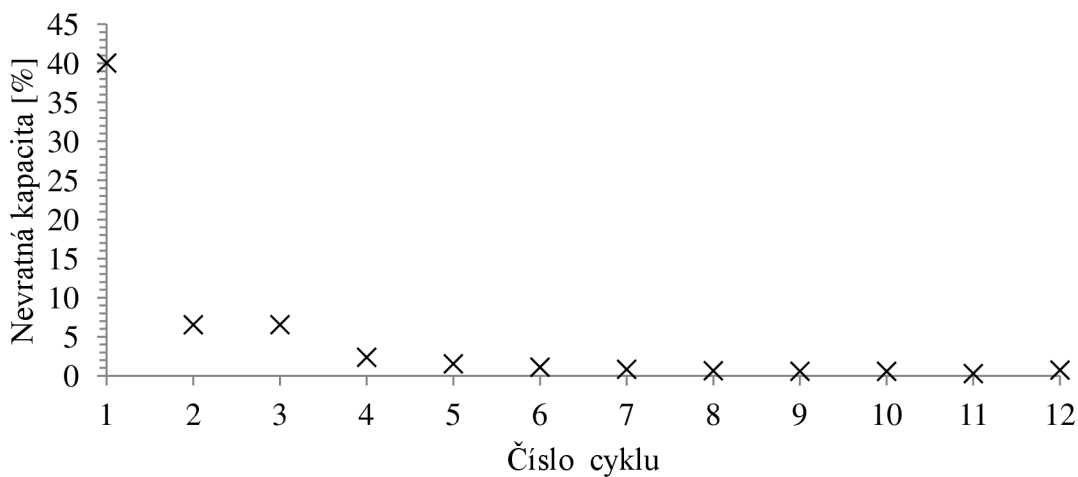
Obr. 34 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3807 lisovaný



Obr. 35 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3807 lisovaný



Obr. 36 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3807 lisovaný



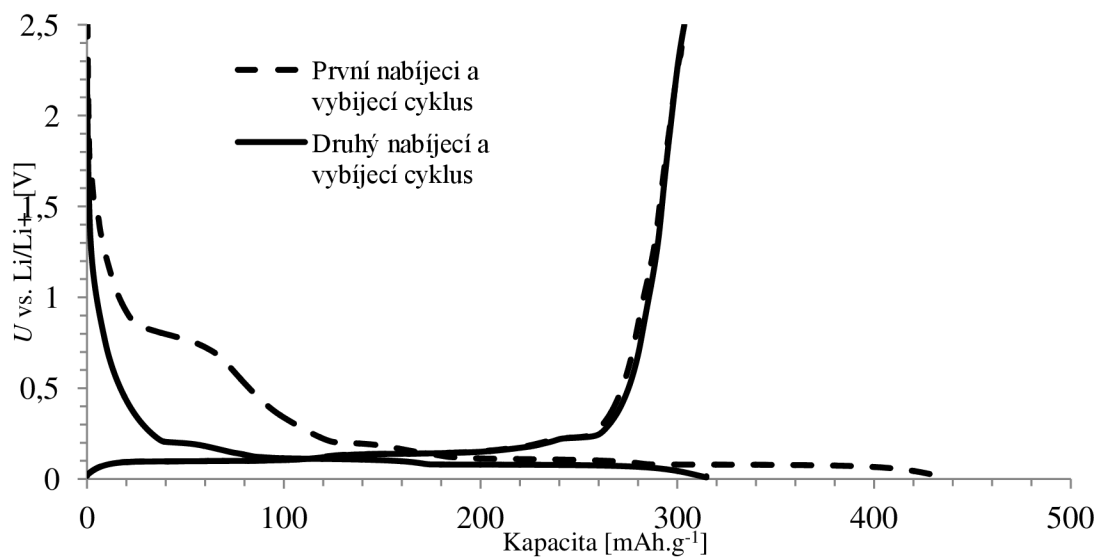
Obr. 37 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3807 lisovaný

4.1.2 Přírodní expandovaný grafit 3807 nelisovaný

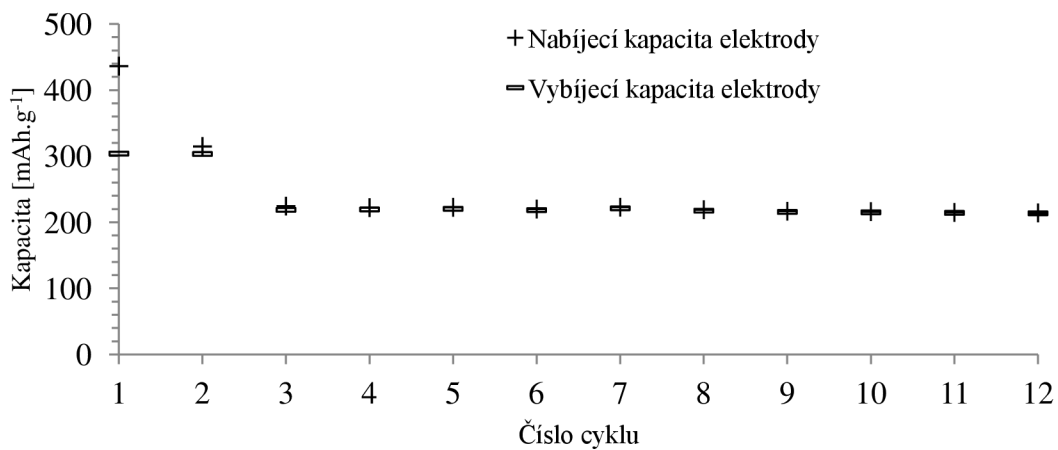
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3807 pro nelisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech.

Tabulka. 6 Hodnoty grafitu 3807 nelisovaný

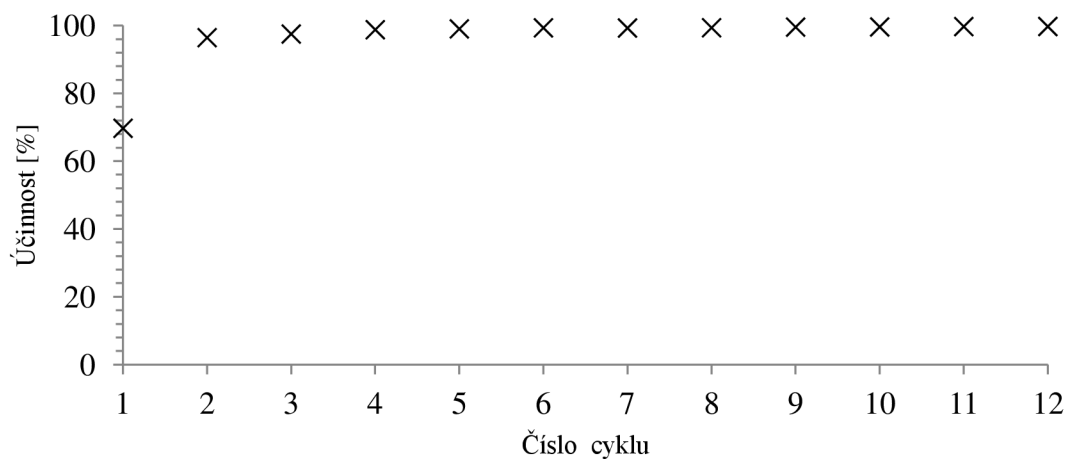
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	436,4	304,1	132,3	69,7	30,3
2	314,8	303,5	11,3	96,4	3,6
3	224,6	219,0	5,7	97,5	2,5
4	222,3	219,5	2,8	98,8	1,2
5	222,7	220,5	2,2	99,0	1,0
6	220,1	218,6	1,5	99,3	0,7
7	222,9	221,3	1,7	99,3	0,7
8	219,2	217,7	1,4	99,3	0,7
9	216,9	215,8	1,0	99,5	0,5
10	216,2	215,3	0,9	99,6	0,4
11	215,1	214,4	0,7	99,7	0,3
12	214,3	213,7	0,6	99,7	0,3



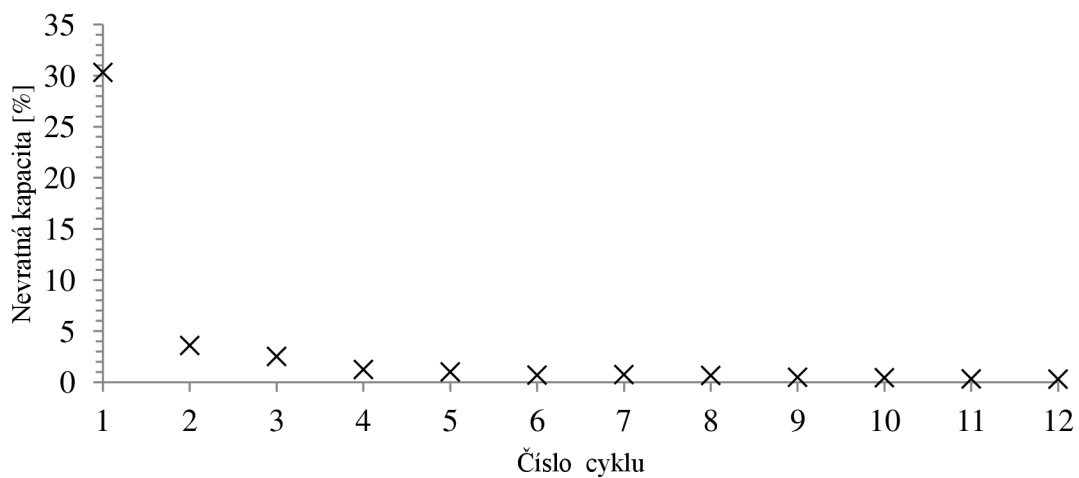
Obr. 38 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3807 nelisovaný



Obr. 39 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3807 nelisovaný



Obr. 40 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3807 nelisovaný



Obr. 41 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3807 nelisovaný

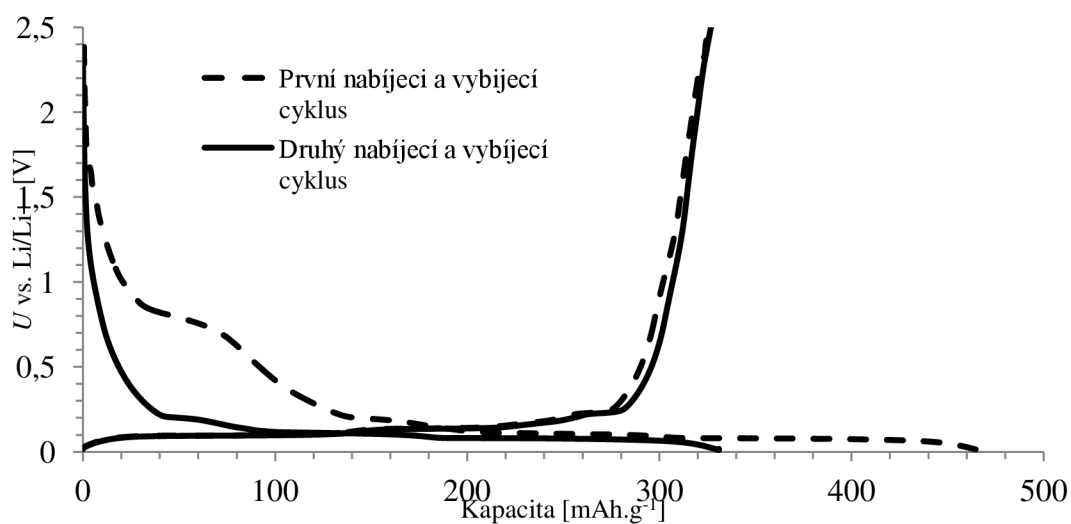
4.2 Přírodní expandovaný grafit 3775

4.2.1 Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný

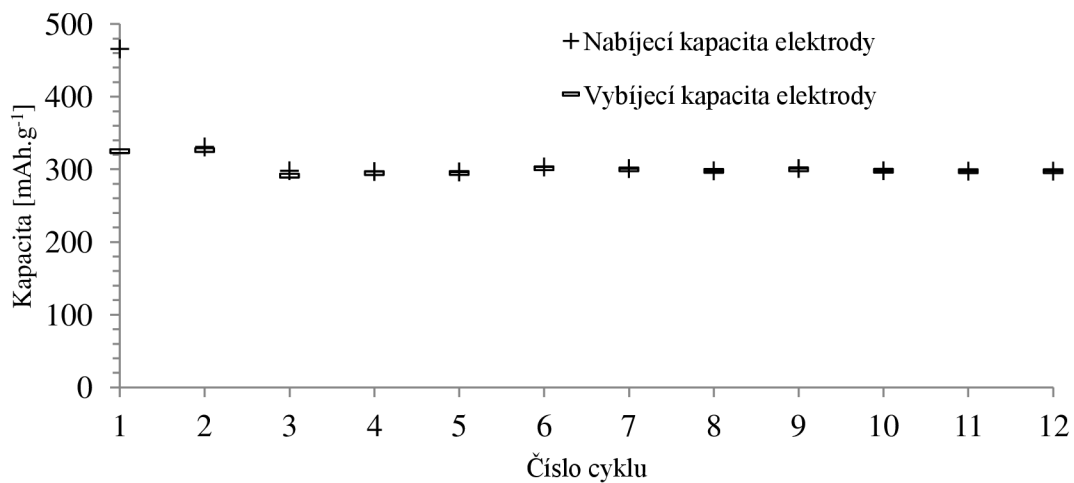
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3775 pro lisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech.

Tabulka. 7 Hodnoty grafitu 3775 lisovaný

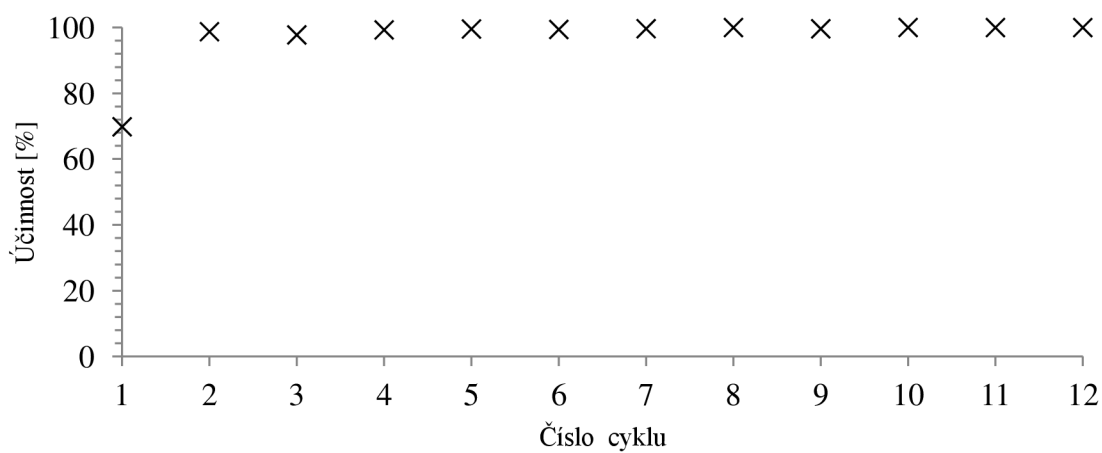
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	465,9	325,2	140,6	69,8	30,2
2	331,0	326,7	4,3	98,7	1,3
3	298,2	291,5	6,8	97,7	2,3
4	297,2	295,0	2,2	99,3	0,7
5	296,6	295,2	1,4	99,5	0,5
6	303,5	301,7	1,8	99,4	0,6
7	301,2	300,1	1,1	99,6	0,4
8	298,2	298,1	0,1	100,0	0,0
9	301,4	300,2	1,2	99,6	0,4
10	298,3	298,2	0,0	100,0	0,0
11	297,7	297,6	0,1	100,0	0,0
12	297,7	297,6	0,1	100,0	0,0



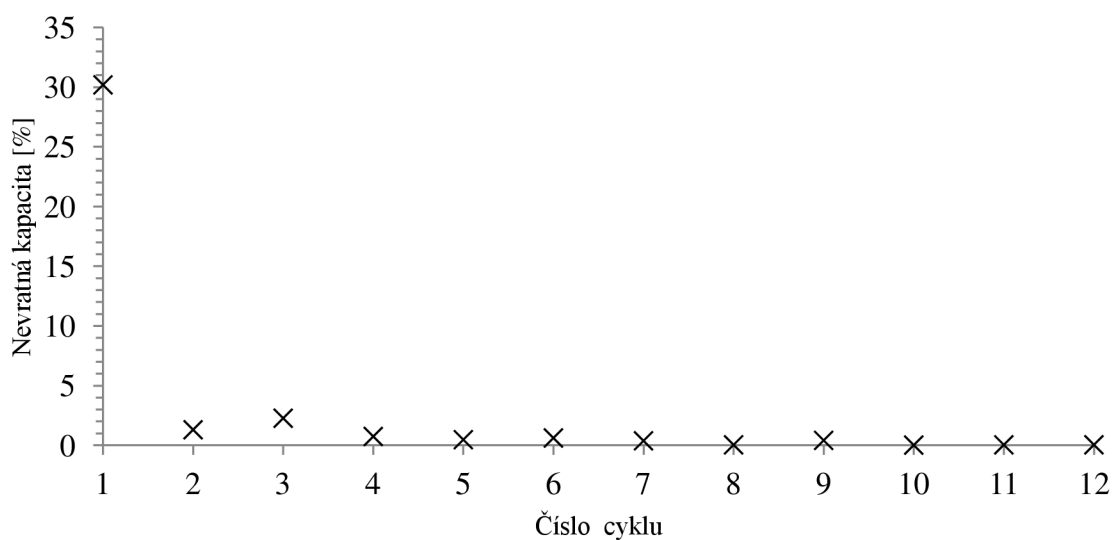
Obr. 42 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 lisovaný



Obr. 43 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný



Obr. 44 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný



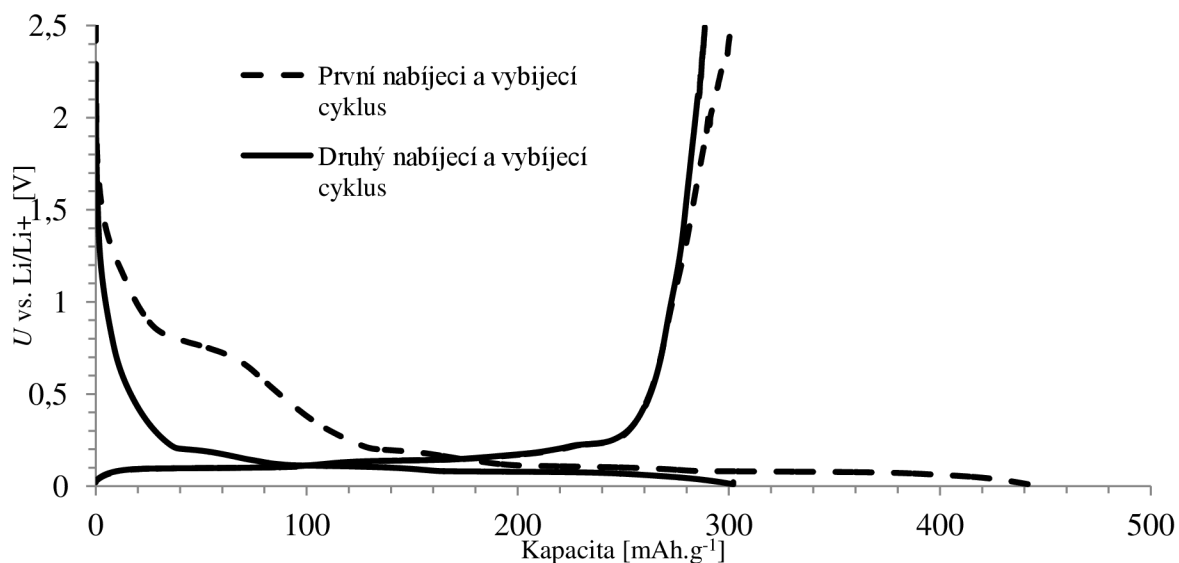
Obr. 45 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný

4.2.2 Přírodní expandovaný grafit 3775 nelisovaný

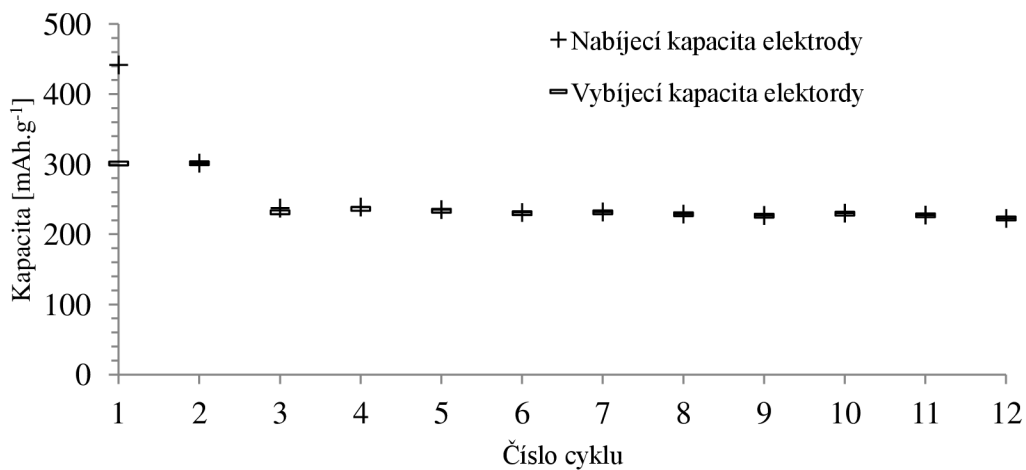
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3775 pro nelisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech.

Tabulka. 8 Hodnoty grafitu 3775 nelisovaný

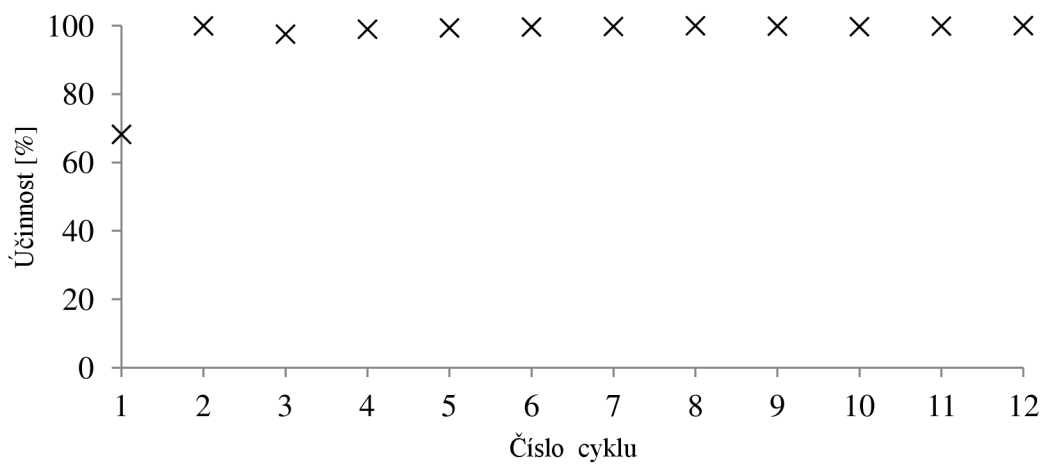
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	441,8	301,2	140,6	68,2	31,8
2	301,8	301,5	0,3	99,9	0,1
3	237,5	231,5	6,0	97,5	2,5
4	239,0	236,4	2,6	98,9	1,1
5	235,4	233,7	1,6	99,3	0,7
6	231,2	230,2	1,0	99,6	0,4
7	232,1	231,5	0,6	99,7	0,3
8	228,9	228,8	0,1	99,9	0,1
9	227,1	226,7	0,4	99,8	0,2
10	230,3	229,6	0,8	99,7	0,3
11	227,6	227,2	0,4	99,8	0,2
12	222,8	222,8	0,1	100,0	0,0



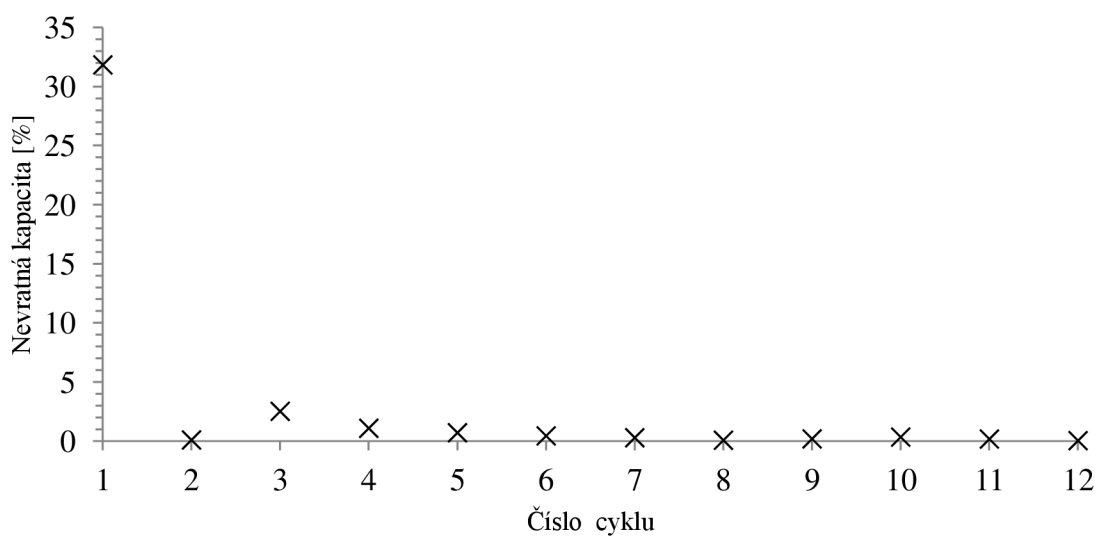
Obr. 46 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 nelisovaný



Obr. 47 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 nelisovaný



Obr. 48 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 nelisovaný



Obr. 49 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 nelisovaný

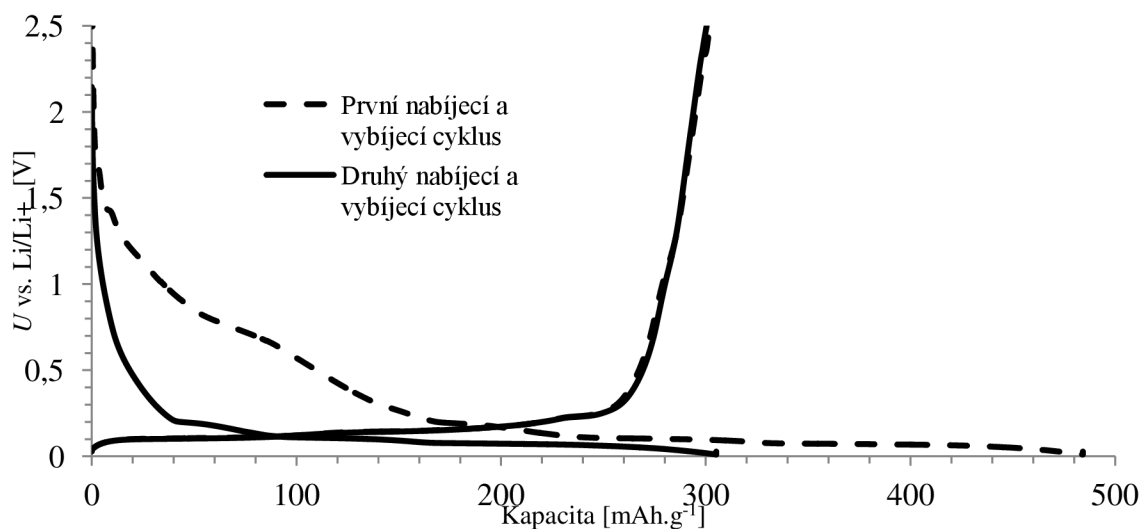
4.3 Přírodní expandovaný grafit 3806

4.3.1 Přírodní expandovaný grafit 3806 lisovaný

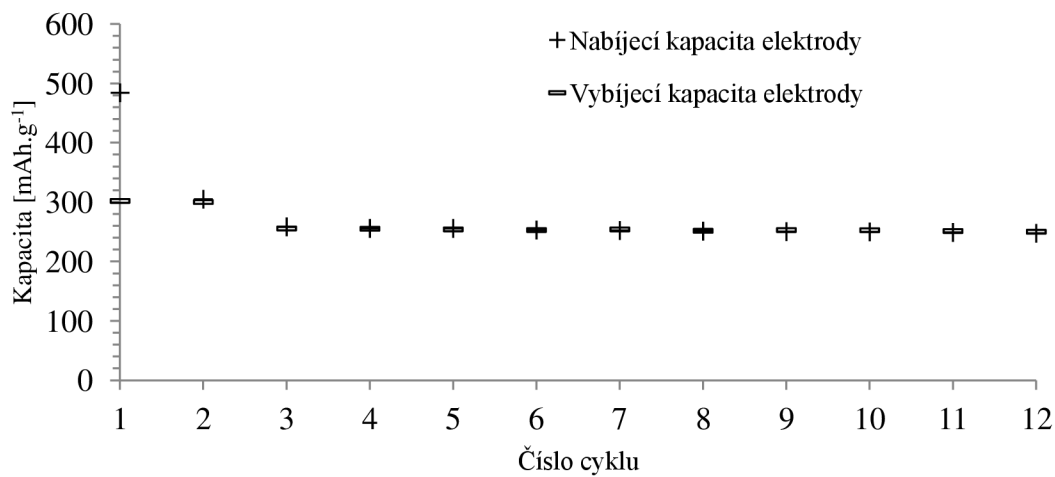
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3806 pro lisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech.

Tabulka. 9 Hodnoty grafitu 3806 lisovaný

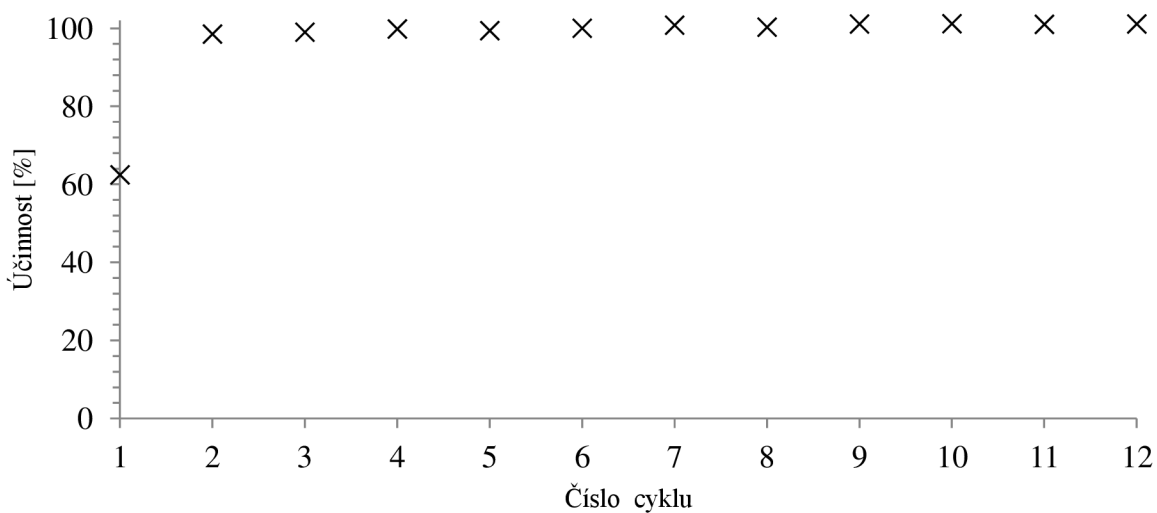
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	484,3	302,2	182,1	62,4	37,6
2	305,1	300,4	4,7	98,5	1,5
3	258,5	255,8	2,7	99,0	1,0
4	255,9	255,3	0,6	99,8	0,2
5	255,9	254,2	1,7	99,3	0,7
6	253,2	253,1	0,1	100,0	0,0
7	252,3	254,2	-1,9	100,8	-0,8
8	251,3	251,9	-0,6	100,2	-0,2
9	250,5	253,1	-2,6	101,0	-1,0
10	250,1	252,9	-2,8	101,1	-1,1
11	249,1	251,5	-2,4	101,0	-1,0
12	247,7	250,3	-2,6	101,0	-1,0



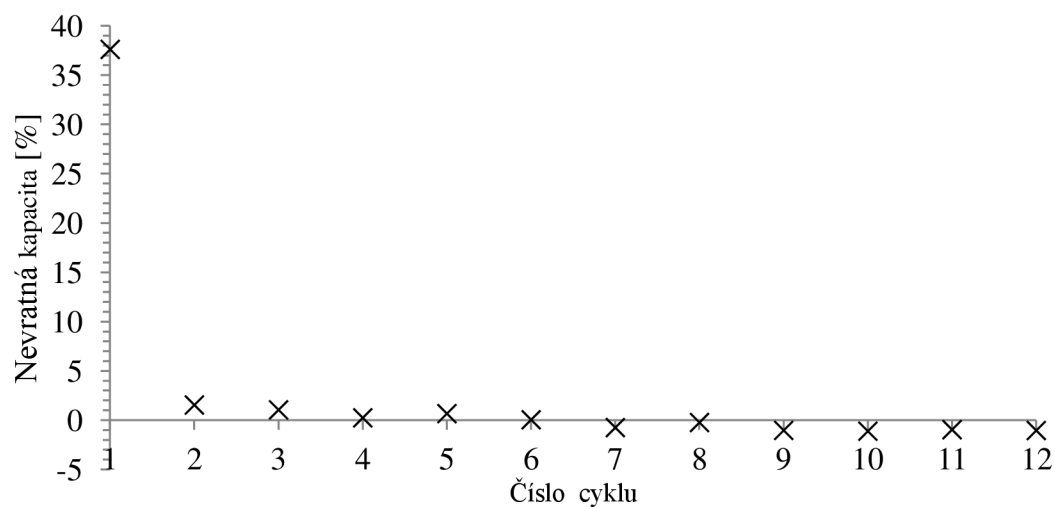
Obr. 50 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3806 lisovaný



Obr. 51 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3806 lisovaný



Obr. 52 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3806 lisovaný



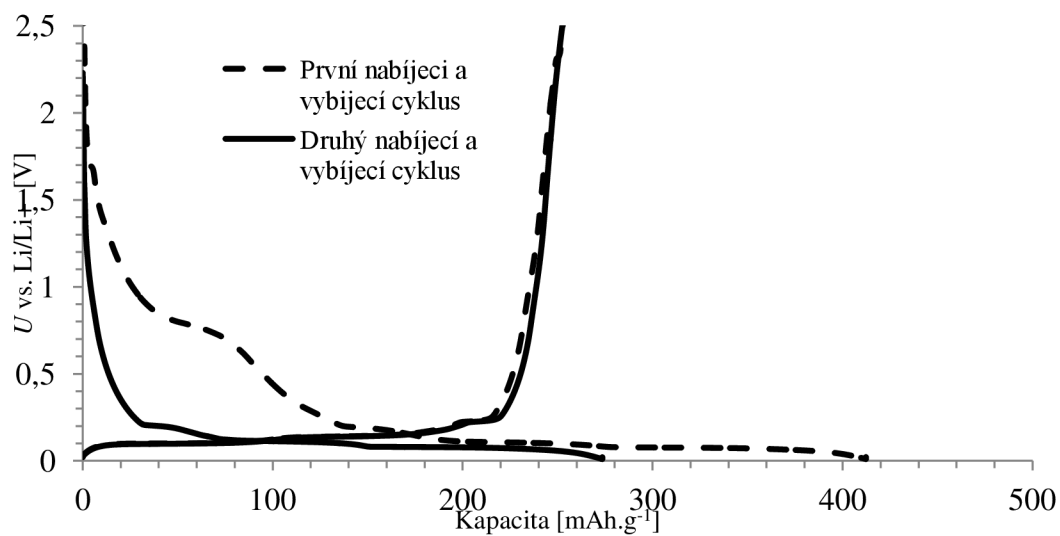
Obr. 53 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3806 lisovaný

4.3.2 Přírodní expandovaný grafit 3806 nelisovaný

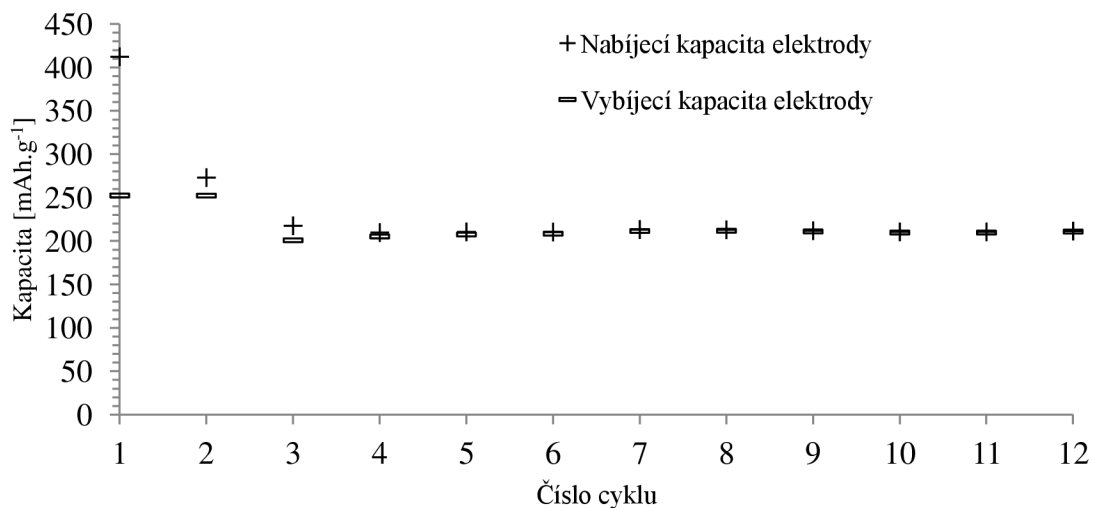
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3806 pro nelisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech.

Tabulka. 10 Hodnoty grafitu 3806 nelisovaný

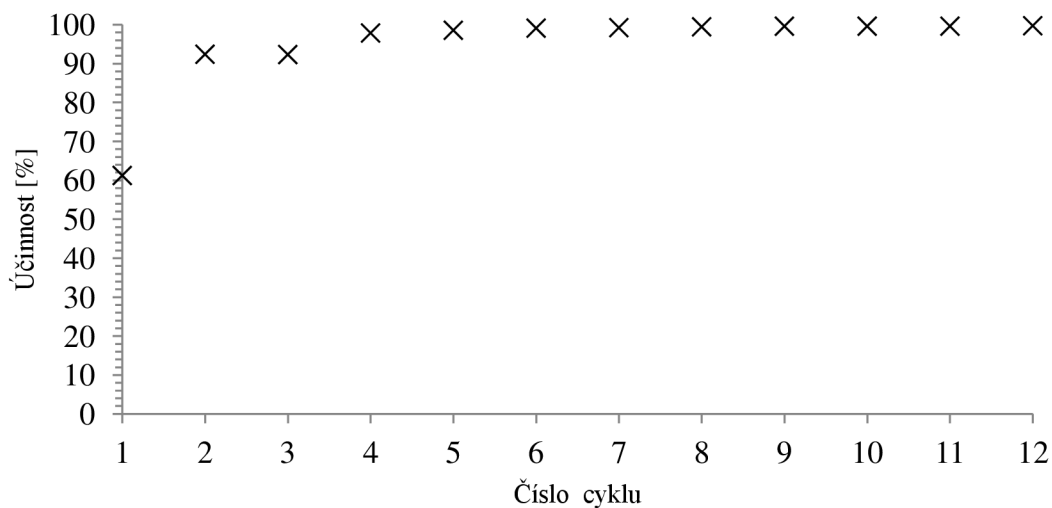
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	412,4	252,6	159,8	61,3	38,7
2	273,2	252,4	20,7	92,4	7,6
3	217,7	201,0	16,7	92,3	7,7
4	209,8	205,4	4,5	97,9	2,1
5	210,6	207,6	3,0	98,6	1,4
6	210,5	208,6	1,9	99,1	0,9
7	213,3	211,7	1,6	99,2	0,8
8	213,0	211,9	1,2	99,5	0,5
9	212,0	211,1	0,8	99,6	0,4
10	210,7	209,9	0,8	99,6	0,4
11	210,7	209,9	0,8	99,6	0,4
12	211,6	211,0	0,6	99,7	0,3



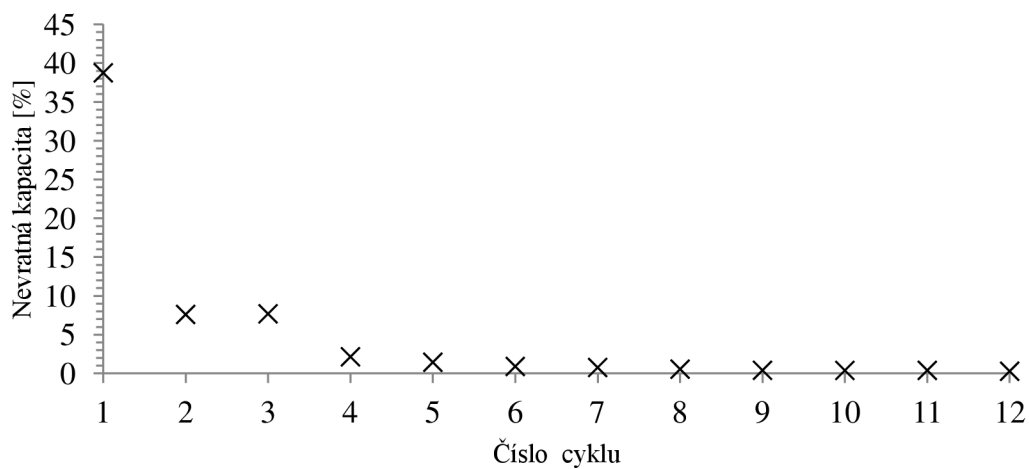
Obr. 54 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3806 nelisovaný



Obr. 55 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3806 nelisovaný



Obr. 56 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3806 nelisovaný



Obr. 57 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3806 nelisovaný

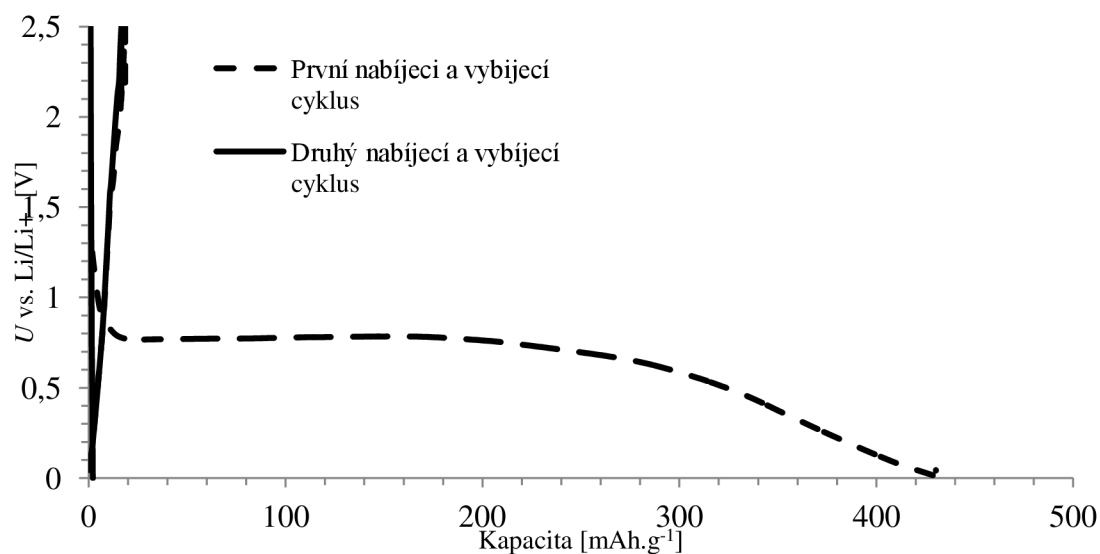
4.4 Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný interkalovaný sodíkem

4.4.1 Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný -NaClO₄

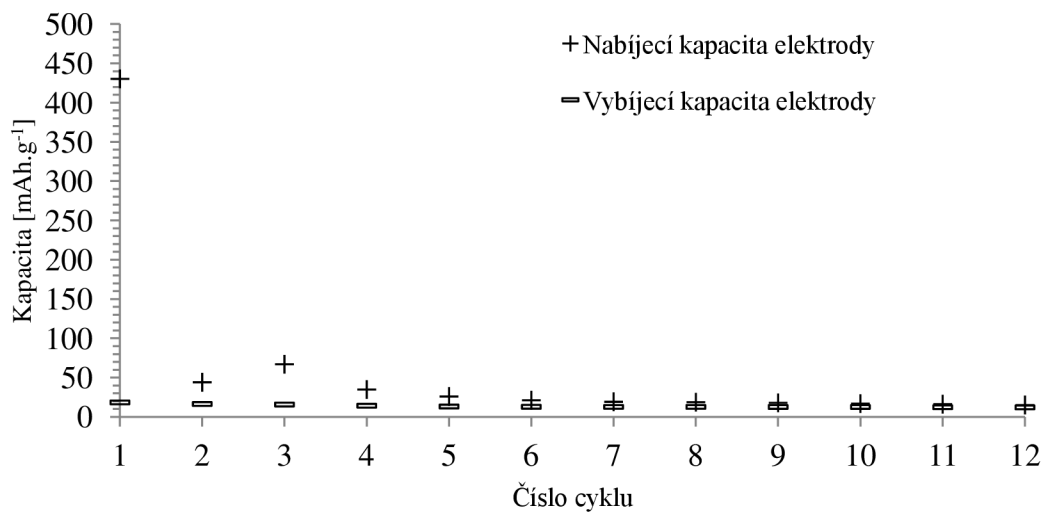
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3775 pro lisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech

Tabulka. 11 Hodnoty grafitu 3775 lisovaný - NaClO₄

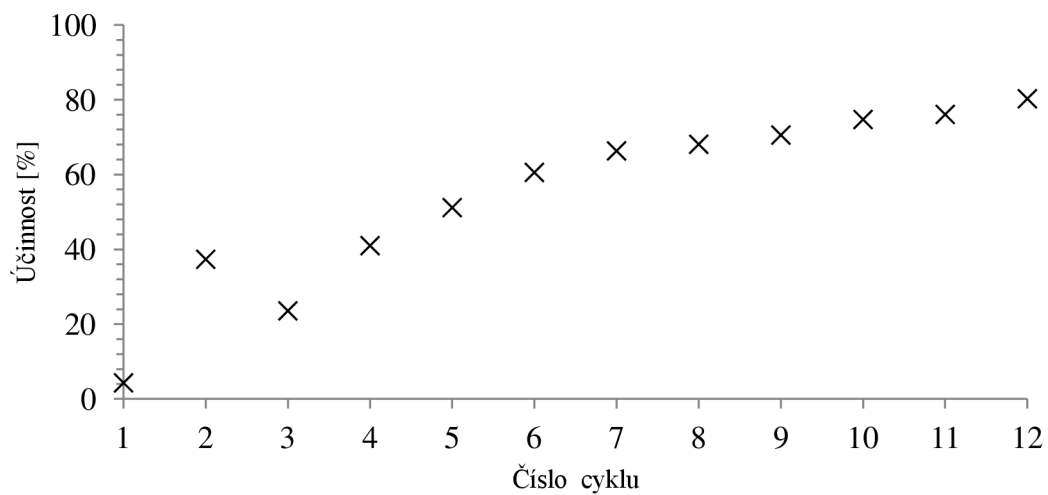
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	430,3	18,5	411,8	4,3	95,7
2	44,2	16,5	27,7	37,3	62,7
3	67,1	15,8	51,3	23,5	76,5
4	34,9	14,3	20,6	41,0	59,0
5	26,0	13,3	12,7	51,2	48,8
6	21,3	12,9	8,4	60,6	39,4
7	19,3	12,8	6,5	66,3	33,7
8	18,8	12,8	6,0	68,1	31,9
9	18,0	12,7	5,3	70,6	29,4
10	17,0	12,7	4,3	74,7	25,3
11	16,3	12,4	3,9	76,1	23,9
12	15,2	12,2	3,0	80,3	19,7



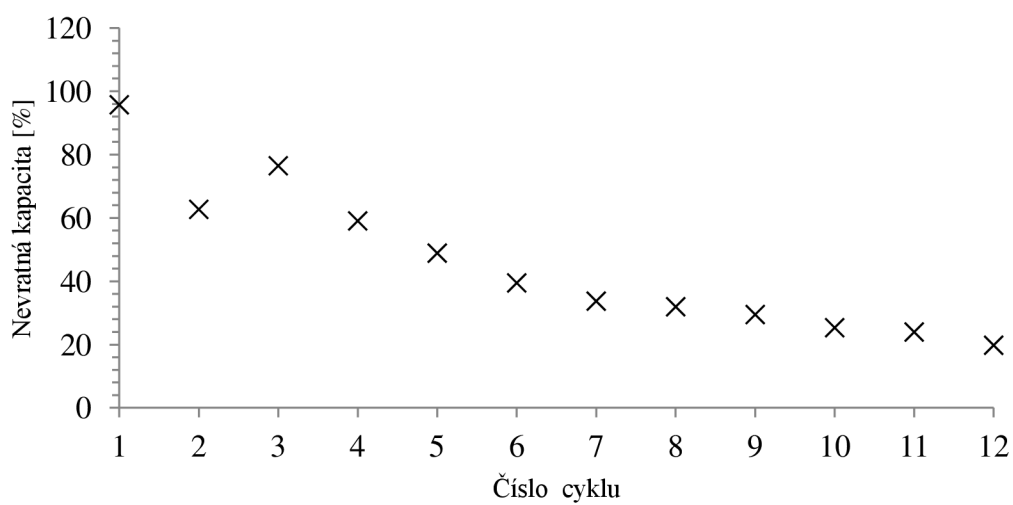
Obr. 58 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 lisovaný interkalovaný sodíkem a NaClO₄



Obr. 59 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaClO₄



Obr. 60 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaClO₄



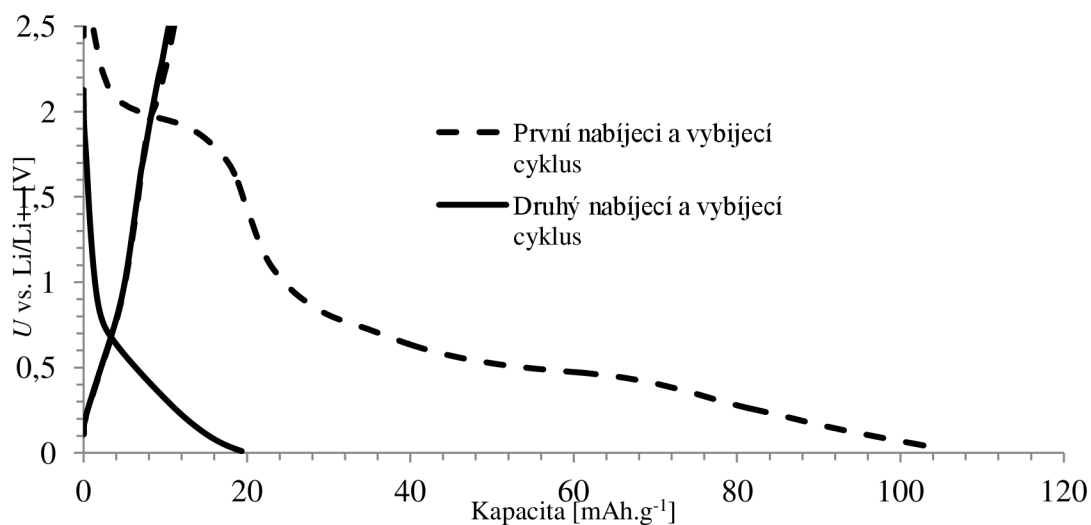
Obr. 61 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaClO₄

4.4.2 Přírodní expandovaný grafit 3775 lisovaný -NaPF₆

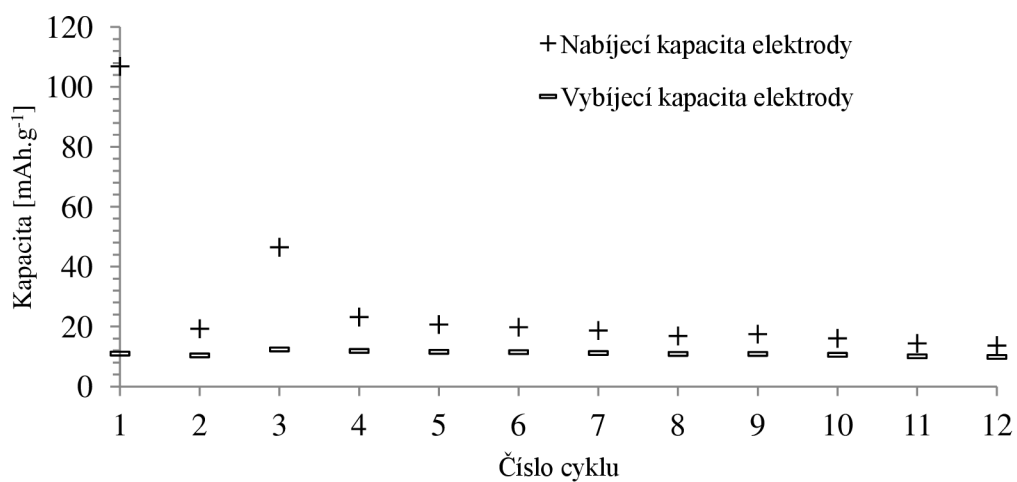
Zaznamenané a vypočtené hodnoty přírodního grafitu 3775 pro lisovanou elektrodu a jejich zobrazení v grafech

Tabulka. 12 Hodnoty grafitu 3775 lisovaný - NaPF₆

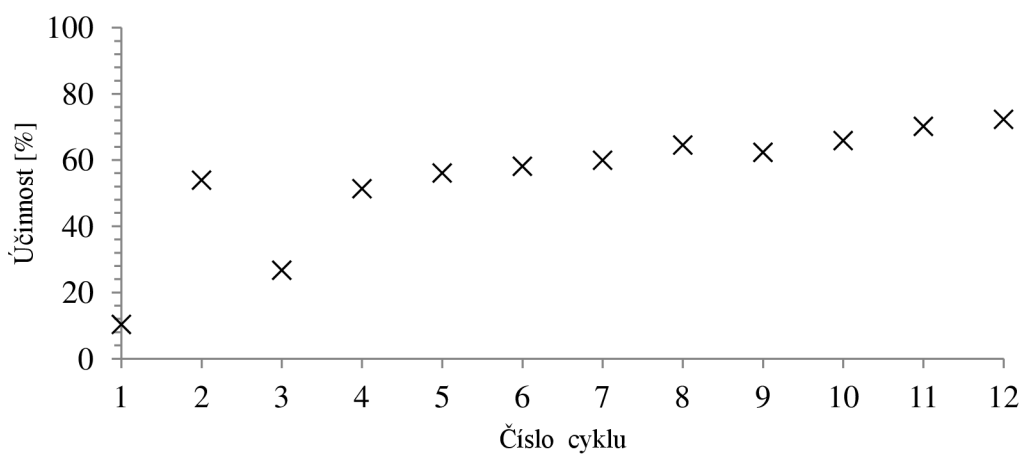
Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	106,9	11,0	95,9	10,3	89,7
2	19,3	10,4	8,9	53,9	46,1
3	46,5	12,4	34,1	26,7	73,3
4	23,2	11,9	11,3	51,3	48,7
5	20,7	11,6	9,1	56,0	44,0
6	19,8	11,5	8,3	58,1	41,9
7	18,7	11,2	7,5	59,9	40,1
8	16,9	10,9	6,0	64,5	35,5
9	17,5	10,9	6,6	62,3	37,7
10	16,1	10,6	5,5	65,8	34,2
11	14,4	10,1	4,3	70,1	29,9
12	13,7	9,9	3,8	72,3	27,7



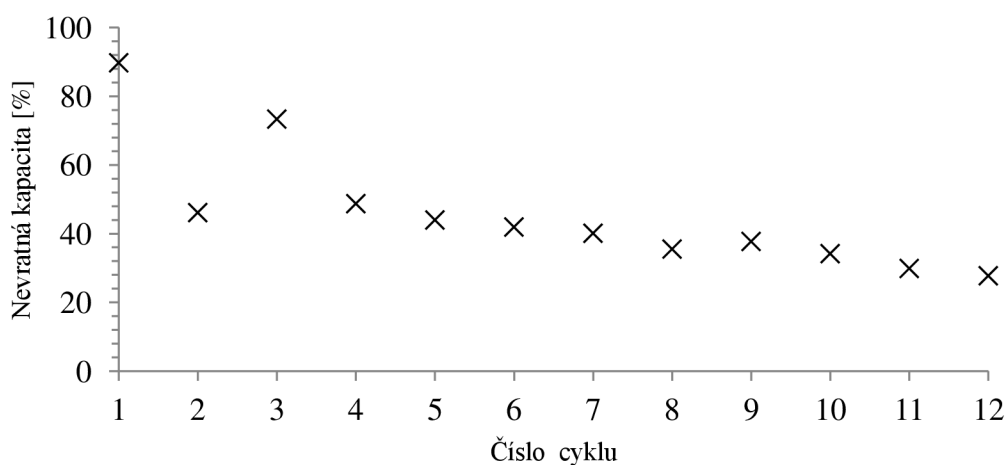
Obr. 62 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 lisovaný interkalovaný sodíkem a NaPF₆



Obr. 63 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaPF₆



Obr. 64 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaPF₆



Obr. 65 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaPF₆

5 Zhodnocení výsledků

Jednotlivé vzorky přírodního grafitu mohou být porovnávány z několika hledisek. Tato práce byla zaměřena na porovnávání jednotlivých vzorků přírodního grafitu z pohledu nevratné kapacity, vratné kapacity a účinnosti v jednotlivých cyklech. Další porovnání proběhlo v rámci cyklu, kdy klesla hodnota rozdílu mezi nabíjenou a vybíjenou kapacitou pod 1 %, tedy účinnost elektrochemické cely byla větší než 99 %. Zkoumání byly podrobeny 3 vzorky přírodního grafitu, z nichž každý byl v lisované a nelisované formě.

5.1.1 Zhodnocení přírodního expandovaného grafitu 3807

Charakteristiky vzorku přírodního grafitu 3807 lisovaný (dále jen 3807L) jsou zobrazeny na Obr. 34, Obr. 35, Obr. 36, Obr. 37 a charakteristiky vzorku označeného jako 3807 nelisovaný (dále jen 3807N) jsou na Obr. 38, Obr. 39, Obr. 40, Obr. 41. Získané a vypočtené hodnoty obou vzorků jsou uvedeny v Tabulka. 5 pro 3807L a Tabulka. 6 pro 3807N. U obou vzorků došlo během prvního cyklu k tvorbě vrstvy SEI, avšak zatímco u 3807N byla pozorována nevratná kapacita 30,3 %, u 3807L byla zjištěna nevratná kapacita 40 %. Vzorek 3807L tedy potřeboval k tvorbě SEI více lithných iontů, čímž se snížila kapacita. Z pohledu účinnosti během prvního cyklu bylo zjištěno, že 3809L byl účinný z 60 %, kdežto 3807N s účinností 69,7 %. U obou vzorků následně došlo v dalších cyklech ke snižování nevratné kapacity. Pro vzorek 3807L došlo ke snížení nevratné kapacity pod 1 % u 7. cyklu, kdežto u 3807N nevratná kapacita klesla pod 1 % už během 5. cyklu. Z pohledu vratné kapacity během 12. (posledního) cyklu bylo zjištěno, že u 3807N dosahoval hodnoty 213,7 mAh.g⁻¹, kdežto pro vzorek 3807L dosahoval hodnoty 128,5 mAh.g⁻¹. Z těchto hodnot byla určena účinnost vzorku přírodního grafitu během 12. cyklu, a to pro 3807N 99,7 % a pro 3807L 99,3 %. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje 3807N oproti 3807L, a to ve všech sledovaných parametrech.

5.1.2 Zhodnocení přírodního expandovaného grafitu 3775

Charakteristiky vzorku přírodního grafitu 3775 lisovaný (dále jen 3775L) jsou zobrazeny na Obr. 42, Obr. 43, Obr. 44, Obr. 45 a charakteristiky vzorku označeného jako 3775 nelisovaný (dále jen 3775N) jsou na Obr. 46, Obr. 47, Obr. 48, Obr. 49. Získané a vypočtené hodnoty obou vzorků jsou uvedeny v Tabulka. 7 pro 3775L a Tabulka. 8 pro 3775N. U obou vzorků došlo během prvního cyklu k tvorbě vrstvy SEI. U obou byla pozorována podobná hodnota nevratné kapacity, a to 30,2 % pro 3775L a 31,8 % pro 3775N, avšak 3775L dosahoval během prvního cyklu vyšší nabíjecí i vybíjecí kapacity. Z pohledu účinnosti během prvního cyklu bylo zjištěno, že 3775L byl účinný z 69,8 %, kdežto 3775N s účinností 68,2 %. U obou vzorků následně došlo v dalších cyklech ke snižování nevratné kapacity. Pro vzorek 3775L došlo ke snížení nevratné kapacity pod 1 % u 4. cyklu, kdežto u 3775N nevratná kapacita klesla pod 1 % až během 5. cyklu. Z pohledu vratné kapacity během 12. (posledního) cyklu bylo zjištěno, že u 3775L dosahoval hodnoty 297,6 mAh.g⁻¹, kdežto pro vzorek 3807N dosahoval hodnoty 222,8 mAh.g⁻¹. Z těchto hodnot byla určena účinnost vzorku přírodního grafitu během 12. cyklu, a to pro 3775L i 3775N 100 %. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje 3775L oproti 3775N, a to ve všech sledovaných parametrech.

Na základě těchto zjištění byl 3775L vybrán pro další zkoumání a porovnání při použití sodíku a sodných elektrolytů NaClO_4 a NaPF_6 .

5.1.3 Zhodnocení přírodního expandovaného grafitu 3806

Charakteristiky vzorku přírodního grafitu 3806 lisovaný (dále jen 3806L) jsou zobrazeny na Obr. 50, Obr. 51, Obr. 52, Obr. 53 a charakteristiky vzorku označeného jako 3806 nelisovaný (dále jen 3806N) jsou na Obr. 54, Obr. 55, Obr. 56, Obr. 57. Získané a vypočtené hodnoty obou vzorků jsou uvedeny v Tabulka. 9 pro 3806L a Tabulka. 10 pro 3806N. U obou vzorků došlo během prvního cyklu k tvorbě vrstvy SEI. U obou byla pozorována podobná hodnota nevratné kapacity, a to 37,6 % pro 3806L a 38,7 % pro 3806N, avšak 3806L dosahoval během prvního cyklu vyšší nabíjecí i vybíjecí kapacity. Z pohledu účinnosti během prvního cyklu bylo zjištěno, že 3806L byl účinný z 62,4 %, kdežto 3806N s účinností 61,3 %. U obou vzorků následně došlo v dalších cyklech ke snižování nevratné kapacity. Pro vzorek 3806L došlo ke snížení nevratné kapacity pod 1 % už během 4. cyklu, kdežto u 3806N nevratná kapacita klesla pod 1 % až během 6. cyklu. U vzorku 3806L byla pro cykly 7-12 pozorována účinnost vyšší než 100 %. To bylo pravděpodobně způsobeno uvolňováním lithných iontů, které tak přispěly k tomu, že vybíjecí kapacita elektrochemické cely byla vyšší než nabíjecí kapacita. Hodnoty rozdílu se pohybovaly do 1 %. Z pohledu vratné kapacity během 12. (posledního) cyklu bylo zjištěno, že u 3806L dosahoval hodnoty $250,3 \text{ mAh.g}^{-1}$, kdežto pro vzorek 3806N dosahoval hodnoty 211 mAh.g^{-1} . Z těchto hodnot byla určena účinnost vzorku přírodního grafitu během 12. cyklu, a to pro 3806L 101 % a pro 3806N 99,7 %. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje 3806L oproti 3807N, a to ve všech sledovaných parametrech.

5.2 Porovnání lisovaných a nelisovaných záporných elektrod

5.2.1 Lisované elektrody

Vzorky lisovaných záporných elektrod ukázaly výhody a nevýhody jednotlivých materiálů Tabulka. 13. Jako materiál s nejhorsími parametry byl zjištěn 3807L, který měl oproti ostatním zkoumaným vzorkům nejvyšší nevratnou kapacitu během prvního cyklu, nevratné kapacity pod 1 % dosáhl v pozdějších cyklech, dosáhl nejnižší vybíjecí kapacity 12. cyklu i účinnosti během 12. cyklu. Lepších parametrů dosáhl 3806L, který dosáhl během 7.-12. cyklu účinnosti přes 100 %. Nejlepších parametrů kromě účinnosti během 12. cyklu, dosáhl 3775L. Proto byl tento vzorek vybrán pro zkoumání a interkalaci sodíkových iontů, za použití sodíkových elektrolytů EC/PC NaClO_4 a EC/DMC NaPF_6 .

Tabulka. 13 Porovnání hodnot a parametrů záporných lisovaných elektrod

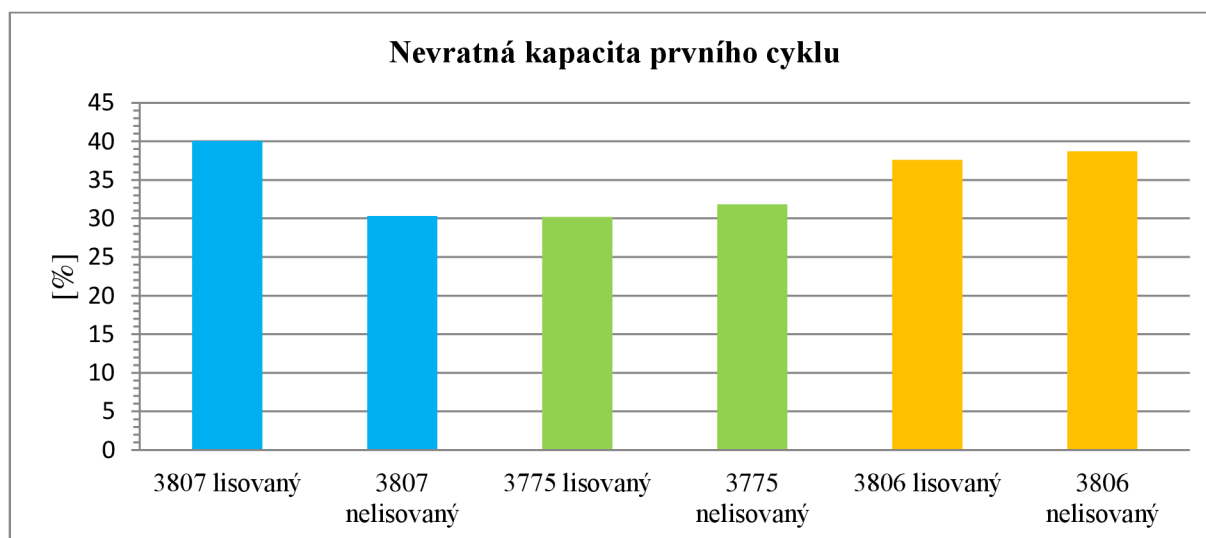
Vzorek přírodního grafitu	Nevratná kapacita v prvním cyklu [%]	Vratná kapacita v prvním cyklu [mAh.g^{-1}]	Nevratná kapacity pod 1% [číslo cyklu]	Vratná kapacita v posledním cyklu [mAh.g^{-1}]	Účinnost v posledním cyklu [%]
3807L	40,0	265,4	7	128,5	99,3
3775L	30,2	325,2	4	297,6	100
3806L	37,6	302,2	4	250,3	101

5.2.2 Nelisované elektrody

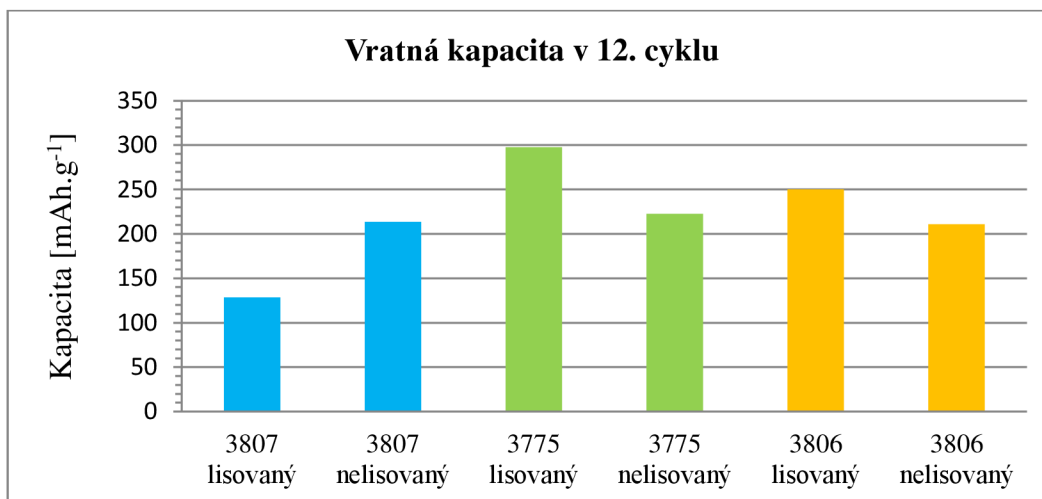
Vzorky nelisovaných záporných elektrod ukázaly výhody a nevýhody jednotlivých materiálů Tabulka. 14. Jako materiál s nejhoršími parametry byl zjištěn 3806N, který měl oproti ostatním zkoumaným vzorkům nejvyšší nevratnou kapacitu během prvního cyklu a nevratné kapacity pod 1 % dosáhl v pozdějších cyklech. Vzorky 3775N a 3807N dosahují podobných parametrů. U vzorku 3775N byla zjištěna vyšší vratná kapacita ve 12. cyklu a účinnost během 12. cyklu a dosáhl též nevratné kapacity pod 1 % dříve než 3807N. Vzorek 3807N dosahoval lepších parametrů nevratné kapacity během prvního cyklu a účinnost během 12. cyklu měl stejnou jako 3806N.

Tabulka. 14 Porovnání hodnot a parametrů záporných nelisovaných elektrod

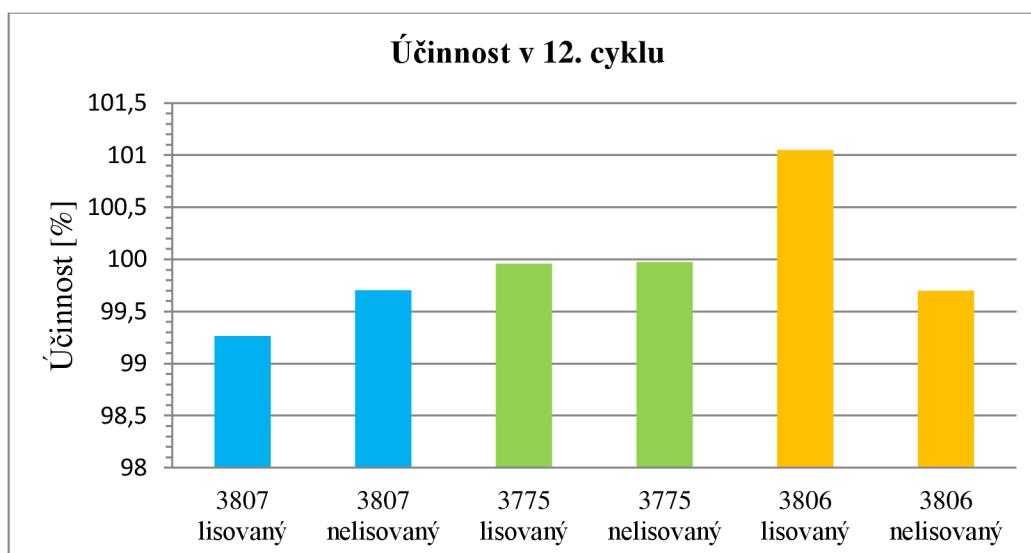
Vzorek přírodního grafitu	Nevratná kapacita v prvním cyklu [%]	Vratná kapacita v prvním cyklu [mAh.g ⁻¹]	Nevratná kapacity pod 1% [číslo cyklu]	Vratná kapacita v posledním cyklu [mAh.g ⁻¹]	Účinnost v posledním cyklu [%]
3807N	30,3	304,1	6	213,7	99,7
3775N	31,8	301,2	5	222,8	100
3806N	38,7	252,6	6	211	99,7



Obr. 66 Srovnání nevratné kapacity vzorků během prvního cyklu



Obr. 67 Srovnání vratné kapacity v 12. cyklu



Obr. 68 Účinnost v 12. cyklu

5.3 Zhodnocení 3775L za použití sodíku

Během odečítání hodnoty maximální vybíjecí kapacity v druhém cyklu došlo vlivem nepozornosti k odečtení maximální nabíjecí kapacity, a to u obou vzorků interkalovaných sodíkem. Způsobená nepřesnost měla za následek výpočet vyššího hodinového zatěžovacího proudu podle vzorce (9). Tato skutečnost by neměla mít významnější vliv na dosažené výsledky, avšak je potřeba ji brát v potaz. Díky velkému počtu provedených měření (experimentů) nebylo možné tento konkrétní experiment zopakovat.

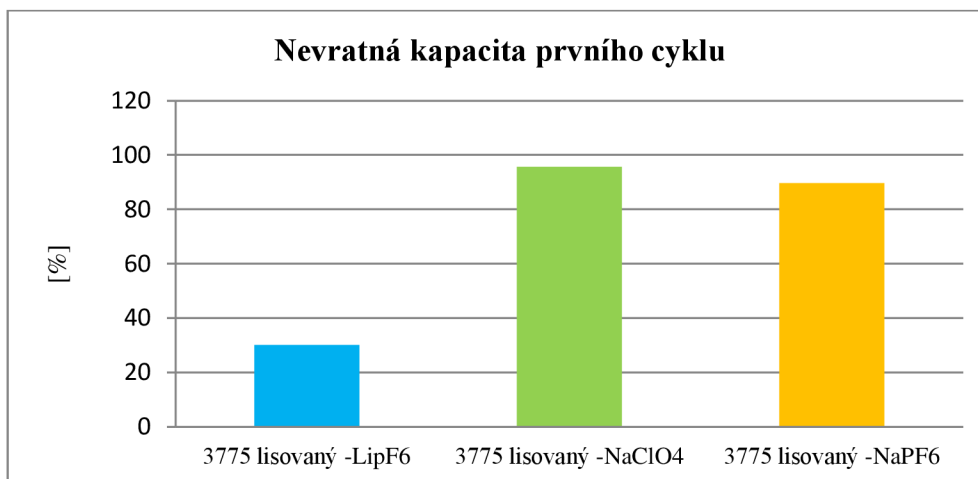
Charakteristiky vzorku přírodního grafitu 3775L za použití sodíku a EC/PC elektrolytu NaClO₄ (dále jen 3775L1) jsou zobrazeny na Obr. 58, Obr. 59, Obr. 60, Obr. 61 a charakteristiky vzorku označeného jako 3775L za použití sodíku a EC/DMC elektrolytu NaPF₆ (dále jen 3775L2) jsou na Obr. 62., Obr. 63, Obr. 64, Obr. 65. Získané a vypočtené hodnoty obou vzorků jsou uvedeny v Tabulka. 11 pro 3775L1 a Tabulka. 12 pro 3775L2. U obou vzorků došlo během prvního cyklu k tvorbě výrazné vrstvy SEI. Ze získaných dat je

patrné, že 3775L1 dosahuje během prvního cyklu nevratné kapacity 95,7 %, nevratná kapacita vzorku 3775L2 dosahuje 89,7 %. Z pohledu účinnosti během prvního cyklu bylo zjištěno, že 3775L1 dosáhl účinnosti pouze 4,3 %, kdežto 3775L2 10,3 %. U obou vzorků následně došlo v dalších cyklech ke snižování nevratné kapacity. Pro žádný vzorek interkalovaný sodíkem nedošlo ke snížení nevratné kapacity pod 1 % během žádného z cyklu. Nejnižší hodnoty nevratné kapacity dosáhl 3775L1 v 12. cyklu a to 19,7%, a 3775L2 v 12. cyklu 27,7%. Z pohledu vratné kapacity během 12. (posledního) cyklu bylo zjištěno, že 3775L1 dosahoval hodnoty 12,2 mAh.g⁻¹, kdežto pro vzorek 3775L2 dosahoval hodnoty 9,9 mAh.g⁻¹. Z těchto hodnot byla určena účinnost vzorku přírodního grafitu během 12. cyklu, a to pro 3775L1 80,3 % a pro 3775L2 72,3 %. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje 3775L1 oproti 3775L2, a to ve vratné kapacitě 12. cyklu a vyšší účinnosti v 12. cyklu.

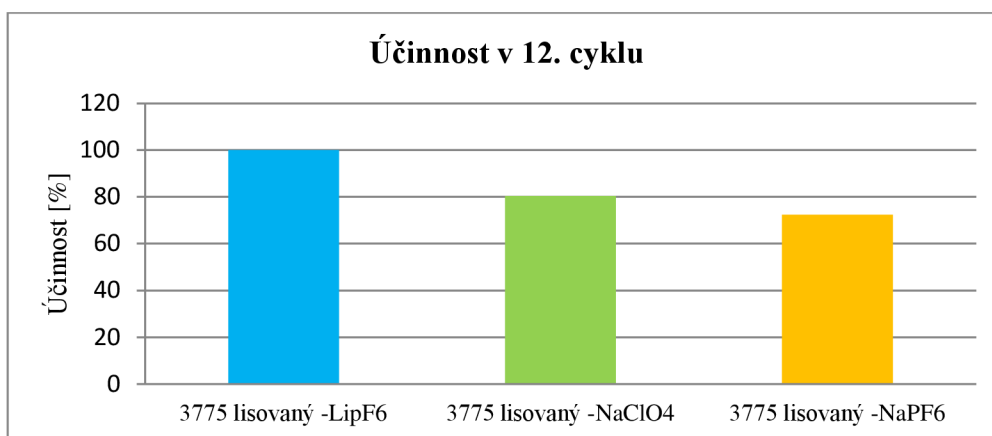
5.4 Porovnání 3775L Li/NA

Záporná lisovaná elektroda z přírodního grafitu 3775 byla interkalována lithiem za použití lithné soli EC/DMC LiPF₆. Výsledky dosažené analýzou byly porovnány s výsledky dosaženými interkalováním stejné záporné elektrody sodíkem za použití sodných elektrolytů EC/PC NaClO₄ a EC/DMC NaPF₆. Z porovnání nevratné kapacity bylo zjištěno, že záporné elektrody interkalované sodíkem dosahují daleko horších parametrů. Nevratná kapacita záporné elektrody s elektrolytem NaClO₄ dosahuje 1. cyklu 95,7 % a elektroda s elektrolytem NaPF₆ 89,7 %. Z pohledu nevratné kapacity během 12. cyklu je patrné, že došlo u záporné elektrody s elektrolytem NaPF₆ ke stabilizaci. Hodnota účinnosti byla 72,3 %, avšak vratná kapacita dosahovala pouze 9,9 mAh.g⁻¹. U záporné elektrody s elektrolytem NaClO₄ byla zjištěna hodnota účinnosti v 12. cyklu 80,3% a vratná kapacita činila pouze 12,2 mAh.g⁻¹. Porovnáním dosažených výsledků bylo zjištěno, že přírodní expandovaný grafit 3775 interkalovaný sodnými ionty dosahuje výrazně nižší vybíjecí kapacity, nižší účinnosti a větší nevratné kapacity ve všech cyklech.

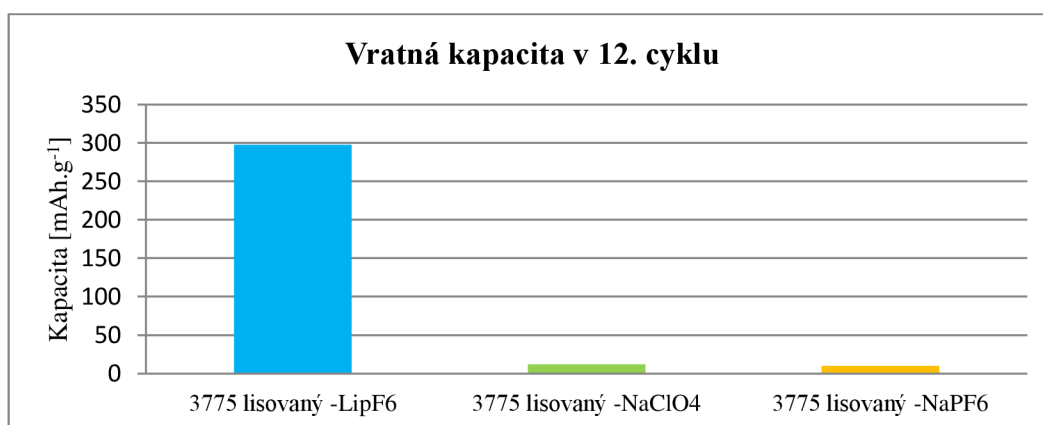
Vzorek přírodního grafitu	Nevratná kapacita v prvním cyklu [%]	Vratná kapacita v prvním cyklu [mAh.g ⁻¹]	Nevratná kapacity pod 1% [číslo cyklu]	Vratná kapacita v posledním cyklu [mAh.g ⁻¹]	Účinnost v posledním cyklu [%]
3775L	30,2	325,2	4	297,6	100
3775L1	95,7	18,5	-	12,2	80,3
3775L2	89,7	11	-	9,9	72,3



Obr. 69 Srovnání nevratné kapacity vzorku 3775L během prvního cyklu



Obr. 70 Účinnost vzorku 3775L v 12. cyklu



Obr. 71 Srovnání vratné kapacity 3775L v 12. cyklu

6 Závěr

Bakalářská práce se zabývala základním výzkumem expandovaného přírodního grafitu jako elektrodového materiálu pro záporné elektrody. V práci byl porovnáván vliv lisování záporných elektrod a také interkalování záporné grafitové elektrody lithnými a sodíkovými ionty.

Cílem bakalářské práce bylo připravit záporné elektrody z vybraných druhů expandovaného přírodního grafitu. Polovina vyrobených záporných elektrod byla posléze lisována a podrobena zkoumání, zda má lisování vliv na změnu parametrů jednotlivých záporných elektrod. Zkoumání materiálů proběhlo za využití interkalace lithných iontů, a za použití lithného EC/DMC elektrolytu LiPF_6 . Ze získaných dat bylo zjištěno, že vliv lisování je pro každý materiál různorodý. Pro vzorek přírodního grafitu 3807 bylo zjištěno, že záporná nelisovaná elektroda dosahuje daleko lepších parametrů, než elektroda lisovaná. Pro nelisovanou elektrodu z expandovaného přírodního grafitu 3807 dosahuje hodnota vybíjecí kapacity pro 12. cyklus $213,7 \text{ mAh.g}^{-1}$, naproti tomu lisovaná záporná elektroda dosahuje vybíjecí kapacity $128,5 \text{ mAh.g}^{-1}$. Pro záporné elektrody z přírodního grafitu 3775 a 3806 byl zjištěn opačný vliv lisování. Hodnoty pro zápornou lisovanou elektrodu z přírodního expandovaného grafitu 3775 byly pro 12. vybíjecí cyklus $297,6 \text{ mAh.g}^{-1}$ a účinnost 100 %, kdežto pro nelisovanou $228,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ a účinnost taktéž 100 %. Vzorek lisované záporné elektrody přírodního grafitu 3775 dosáhl vysoké vybíjecí kapacity v posledním 12. cyklu, a to $297,6 \text{ mAh.g}^{-1}$ v porovnání s teoretickou maximální kapacitou grafitu, která je 372 mAh.g^{-1} .

Vzorky expandovaného přírodního grafitu se liší v jednotlivých aspektech, jako pórozita, velikost částic, čistota, od čehož se odvíjí i dosažené výsledky. Expandovaný přírodní grafit 3775 dosahuje nejlepších výsledků proto, že 90 % jeho částic je menších než $18,13 \mu\text{m}$, kdežto expandovaný grafit 3806 má 90 % částic menších než $50,41 \mu\text{m}$. Z toho lze vyvodit, že menší průměr částic lépe interkaluje lithné ionty.

Jistou zajímavost vykazala záporná lisovaná elektroda z přírodního grafitu 3806, která během 7-12. nabíjecího a vybíjecího cyklu měla vyšší účinnost než 100 %. Této skutečnosti bylo nejspíš docíleno uvolňováním lithných iontů během vybíjecího cyklu (které se během některého z dřívějších cyklů podílely na nevratné kapacitě), a tím elektroda vykazovala vyšší kapacitu, než kterou přijala během nabíjecího cyklu.

Dalším cílem bakalářské práce bylo prověřit schopnost přírodního expandovaného grafitu v roli hostitele lithných a sodných iontů. Porovnání proběhlo pro zápornou lisovanou elektrodu z přírodního grafitu 3775, která dosáhla nejlepších výsledků. Záporná elektroda byla interkalována sodnými ionty, a za použití sodných elektrolytů NaClO_4 a NaPF_6 . Ze získaných výsledků a porovnání bylo zjištěno, že lisovaný přírodní grafit 3775 není vhodný v roli hostitele sodných iontů. Nevratná kapacita při tvorbě SEI vrstvy v prvním cyklu dosahovala při interkalaci lithiem 30,3 %, kdežto při interkalaci sodíkem pro elektrolyty NaClO_4 95,7 a NaPF_6 89,7%. Také vratná kapacita pro 12. cyklus dosáhla pro elektrolyt NaClO_4 pouze hodnoty $12,2 \text{ mAh.g}^{-1}$ a pro elektrolyt NaPF_6 $9,9 \text{ mAh.g}^{-1}$, v porovnání vratné kapacity při použití lithia $297,3 \text{ mAh.g}^{-1}$. Tato skutečnost může být způsobena rozdílným

průměrem lithných a sodných iontů. Lithné ionty dosahují průměru 304 pm, kdežto sodné ionty 372 pm. Vzhledem k průměrné vzdálenosti mezi grafitovými vrstvami, která činí 335 pm, je interkalace sodných iontů do přírodního expandovaného grafitu obtížná. [23]

Hlavním přínosem této bakalářské práce bylo zjištění, že expandovaný přírodní grafit vykazuje výrazně nižší účinnost v roli hostitele sodných iontů, než je tomu v případě lithných iontů. Úpravy záporných elektrod lisováním, mají u některých druhů expandovaného přírodního grafitu značný vliv na změnu parametrů, avšak záleží na konkrétním druhu a parametrech expandovaného přírodního grafitu (rozdílná úroveň expanze - oddálení grafenových vrstev). Z pohledu budoucího zkoumání bych se rád zaměřil na úpravy elektrodoých hmot, u kterých by změnou procentuálního zastoupení jednotlivých složek došlo ke zlepšení parametrů záporných elektrod, nebo ke zlepšení vlivem změny lisovacích parametrů. Tato oblast zkoumání je stále otevřená a nabízí potenciální zlepšení parametrů lithium-iontových akumulátorů.

7 Bibliografie

1. **ŠIKUDA, M.** Záporné elektrodové materiály v lithium-iontovém akumulátoru. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich.
2. **DRAHOKOUPIL, P.** Výzkum záporných elektrod pro lithno-iontové akumulátory. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 51 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
3. **PLÉHA, D.** *Metodika měření separátorů, jejich role v alkalickém akumulátoru.* Internet : [online], 2011[citace 14.11.2015]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/metodika-mereni-separatoru-jejich-role-v-alkalickem-akumulatoru>.
4. **LIBICH, J.** Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 108 s., Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
5. **ŠIMÍŠEK, P.** *Vývoj baterií přenosných počítačů.* Internet : [online], 2005[citace 6.10.2015]. Dostupné z: <http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2005/xsimicek.htm>.
6. *Dobíjecí baterie AW 14500 (Li-Ion).* Internet : [online], [citace 18.11.2015]. Dostupné z: http://www.kronium.cz/dobijeci-baterie-aw-14500-li-ion/prod_59.html.
7. *The High-power Lithium-ion.* Internet : [online], 2010[citace 9.10.2015]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/the_high_power_lithium_ion.
8. **REICHL, J., VŠETIČKA, M.** *Faradayovy zákony elektrolyzy.* internet : [online], 2006 [citace 28.11.2015]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy>.
9. **ŠIKUDA, M.** Elektrodové hmoty pro záporné elektrody lithium-iontových akumulátorů. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich.
10. **NEJEDLÝ, L.** Studium vlivu příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů lithno-iontových baterií. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 62 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně.
11. **STOKLASA, F.** *Grafen.* internet : [online], 2009[Citace 27.10.2015]. Dostupné z: <http://coptel.coptkm.cz/?action=2&doc=5263&instance=1>.
12. *Aktivní uhlí.* Internet : [online], 2015 [citace 21.11.2015]. Dostupné z: http://www.aces.pl/cz/4,aktivn%C3%AD_uhl%C3%AD.

13. **KWIECINSKA, B., PETERSEN, H.** Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char. Cracow : Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, AGH University of Science and Technology, 2003. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/222540928_Graphite_semi-graphite_natural_coke_and_natural_char_classificationICCP_system.
14. *Graphite production and further processing*. Internet : [online], Citace[21.11.2015]. Dostupné z: http://www.carbonandgraphite.org/pdf/graphite_production.pdf.
15. **VÁLEK, J.** Studium degradace tenkých vrstev. Brno : Masarykova univerzita, Fakulta pedagogická, Katedra fyziky, 2009. 74 l., 0 l. příl. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Petr Sládek, CSc.
16. *Design baterií inspirovaný granátovými jablky*. Internet : [online], 2014 [citace 27.10.2015]. Dostupné z: <http://www.osel.cz/7473-design-baterii-inspirovany-granatovymi-jablky.html>.
17. *New 'Pomegranate-inspired' Design Solves Problems for Lithium-Ion Batteries*. Internet : [Online], 2014 [citace 27.10.2015]. Dostupné z: <https://www6.slac.stanford.edu/news/2014-02-16-pomegranate-inspired-batteries.aspx>.
18. **ZAHRAŇÍČEK, R.** Příprava grafenových vrstev různými metodami a charakterizace a jejich vlastností. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zuzana Lišková.
19. **JAVŮREK, K.** *Grafen: zázračná forma uhlíku překvapuje*. Internet : [online], [citace 21.11.2015]. Dostupné z: <http://vtm.e15.cz/grafen-zazracna-forma-uhliku-prekvapuje>.
20. **KŘÍŽOVÁ, H.** *Cyklická voltametrie polyfenolů*. internet : [internet], 2014 [citace: 4.4.2016]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/130125191>.
21. **DVOŘÁK, P.** Materiály pro superkondenzátory. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 108 s., Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
22. **O. Čech, A. Fedorková, M. Sedlaříková.** *Progresivní elektrodové materiály pro lithniontové akumulátory*. Internet : [online], 2013 [citace 4.5.2016]. Dostupné z: <https://dspace.zcu.cz/bitstream/handle/11025/6210/r7c4c5.pdf?sequence=1>.
23. **Emsley, John.** *Periodic Trends — Atomic and Ionic Radii*. Internet : [online], 1998. Dostupné z: https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/periodic/trends_atomicradius.htm.
24. *Používání Li-Ion akumulátorů v praxi*. Internet : [online], 2012 [citace 19.11.2015]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/pouzivani-li-ion-akumulatoru-v-praxi>.
25. *Asbury Carbons*. Internet : [online], [citace 6.12.2015]. Dostupné z: <http://asbury.com/images/pdf/Brochure%20Expandable.pdf>.

26. **KRIŠTOF, P.** Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 54s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
27. *Electrochemical Cells and Potentiostats*. [2009 [citace 11.4.2016]] Internet : [online]. Dostupné z: <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-10.html>.
28. **TAMASHAUSKY, A.** *An Introduction to Synthetic Graphite*. Internet : online, 2006 [citace 3.3.2016]. Dostupné z: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>.
29. **CLAUS, D.** *Materials and Processing for Lithium-ion Batteries*. Internet : [online], 2014 [citace 17.3.2016]. Dostupné z: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html>.
30. **Limited, Nexeon.** *About Li-ion batteries*. Internet : [online], [citace 28.4.2016]. Dostupné z: <http://www.nexeon.co.uk/about-li-ion-batteries/>.
31. **RAICHEL, T.** *Sodíkové baterie – konstrukce, princip činnosti a aplikace*. Internet : [online], [citace 14.5.2016]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/elektrina/akumulace-energie/sodikove-baterie-konstrukce-princip-cinnosti-a-aplikace/>.
32. *Cyklická voltametrie*. Internet : [online], [citace 17.4.2016]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf.

Seznam obrázků

Obr. 1 Schéma Li-ion akumulátoru.....	10
Obr. 2 Složení akumulátorů [2].....	11
Obr. 3 Li-ion akumulátor do notebooku.....	12
Obr. 4 Li-ion akumulátor do mobilního telefonu	12
Obr. 5 Li-ion baterie AA [6]	13
Obr. 6 Li-ion akumulátor do tabletu.....	13
Obr. 7 Li-ion akumulátor – nafouklý, došlo k poruše řídicího obvodu	14
Obr. 8 Pohyb iontů lithia během procesu nabíjení	15
Obr. 9 Pohyb iontů lithia během procesu vybíjení	16
Obr. 10 SEI vrstva u anody na bázi grafitu	18
Obr. 11 SEI vrstva u anody na bázi LTO	19
Obr. 12 Formování SEI vrstvy na pomezí elektrolyt – záporná elektroda.....	19
Obr. 13 Struktura grafitu – grafitová mříž [12].....	21
Obr. 14 Schematické znázornění posunutí grafenových vrstev v grafitu.....	22
Obr. 15 Hexagonální mříž uhlíku a), Rhombohedral mříž uhlíku b) [13]	22
Obr. 16 Metoda grafitizace [14]	24
Obr. 17 Tvrdý uhlík a), měkký uhlík b) [4]	24
Obr. 18 Křemíkové nanočástice v grafitovém pouzdře [17]	25
Obr. 19 Křemíkové nanočástice před a po nabití	26
Obr. 20 Metoda sprejového spalování.....	27
Obr. 21 Struktura grafenu [11]	28
Obr. 22 Schémata výrobních postupů grafenu [18]	29
Obr. 23 Chemická struktura PVDF	32
Obr. 24 Vialka s elektrodovou směsí	33
Obr. 25 Roztírací tyč	33
Obr. 26 Výsečník.....	34
Obr. 27 Elektroda	34
Obr. 28 Elektrochemická měřicí cela	35
Obr. 29 Rukavicový box s inertní argonovou atmosférou	36
Obr. 30 Potenciostat/galvanostat firmy BioLogic	37
Obr. 31 Doplnění hodnoty plochy elektrody a hmotnosti elektrodové směsi	38
Obr. 32 Odečtení hodnoty kapacity vztažené k 1 gramu elektrodové hmoty	38
Obr. 33 Cyklická voltametrie přírodního grafitu.....	39
Obr. 34 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3807 lisovaný	40
Obr. 35 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3807 lisovaný	41
Obr. 36 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3807 lisovaný.....	41
Obr. 37 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3807 lisovaný.....	41
Obr. 38 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3807 nelisovaný.....	42
Obr. 39 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3807 nelisovaný.....	43
Obr. 40 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3807 nelisovaný.....	43
Obr. 41 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3807 nelisovaný.....	43
Obr. 42 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 lisovaný	44

Obr. 43 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný	45
Obr. 44 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný.....	45
Obr. 45 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný.....	45
Obr. 46 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 nelisovaný.....	46
Obr. 47 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 nelisovaný.....	47
Obr. 48 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 nelisovaný.....	47
Obr. 49 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 nelisovaný.....	47
Obr. 50 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3806 lisovaný	48
Obr. 51 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3806 lisovaný	49
Obr. 52 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3806 lisovaný.....	49
Obr. 53 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3806 lisovaný.....	49
Obr. 54 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3806 nelisovaný.....	50
Obr. 55 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3806 nelisovaný.....	51
Obr. 56 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3806 nelisovaný.....	51
Obr. 57 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3806 nelisovaný.....	51
Obr. 58 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 lisovaný interkalovaný sodíkem a NaClO_4	52
Obr. 59 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaClO_4	53
Obr. 60 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaClO_4	53
Obr. 61 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaClO_4	53
Obr. 62 Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro první dva cykly grafitu 3775 lisovaný interkalovaný sodíkem a NaPF_6	54
Obr. 63 Vývoj nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaPF_6	55
Obr. 64 Účinnost během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaPF_6	55
Obr. 65 Vývoj nevratné kapacity během 12 cyklů grafitu 3775 lisovaný - NaPF_6	55
Obr. 66 Srovnání nevratné kapacity vzorků během prvního cyklu.....	58
Obr. 67 Srovnání vratné kapacity v 12. cyklu.....	59
Obr. 68 Účinnost v 12. cyklu	59
Obr. 69 Srovnání nevratné kapacity vzorku 3775L během prvního cyklu	61
Obr. 70 Účinnost vzorku 3775L v 12. cyklu.....	61
Obr. 71 Srovnání vratné kapacity 3775L v 12. cyklu	61

Seznam tabulek

Tabulka. 1 Základní charakteristiky různých druhů akumulátorů [4].....	12
Tabulka. 2 Porovnání různých materiálů používaných pro anodu Li-ion baterií [2]	14
Tabulka. 3 Poměr složek elektrodové směsi	31
Tabulka. 4 Parametry jednotlivých vzorků grafitu.....	31
Tabulka. 5 Hodnoty grafitu 3807 lisovaný.....	40
Tabulka. 6 Hodnoty grafitu 3807 nelisovaný.....	42
Tabulka. 7 Hodnoty grafitu 3775 lisovaný.....	44
Tabulka. 8 Hodnoty grafitu 3775 nelisovaný.....	46
Tabulka. 9 Hodnoty grafitu 3806 lisovaný.....	48
Tabulka. 10 Hodnoty grafitu 3806 nelisovaný.....	50
Tabulka. 11 Hodnoty grafitu 3775 lisovaný - NaClO ₄	52
Tabulka. 12 Hodnoty grafitu 3775 lisovaný - NaPF ₆	54
Tabulka. 13 Porovnání hodnot a parametrů záporných lisovaných elektrod	57
Tabulka. 14 Porovnání hodnot a parametrů záporných nelisovaných elektrod	58

Seznam příloh

Příloha A – Katalogový list grafitu 3775 firmy Asbury Carbons


Příloha B – Katalogový list grafitu 3807 firmy Asbury Carbons

Příloha C – Katalogový list grafitu 3806 firmy Asbury Carbons

Seznam použitých symbolů a zkratek

CV	cyklická voltametrie
Super C65	Přírodní amorfní uhlík
OCV	Open circuit voltage
GPCL	Galvanostatické cyklování
CVD	chemical vapor deposition
DMC	Dimethyl carbonate
EC	Ethylene carbonate
LTO	Lithium Titanát Oxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEI	Solid Electrolyte Interface
3806	Přírodní grafity od společnosti Asbury Carbons Inc.
3775	Přírodní grafity od společnosti Asbury Carbons Inc.
3807	Přírodní grafity od společnosti Asbury Carbons Inc.

Příloha A



Product Data Sheet
3775

General Product Description

	Min	Max	Target
%Carbon (LOI)	97	100	<input type="checkbox"/>
%Moisture	0	1	<input type="checkbox"/>
MT%50 (Microns)	5	10	<input type="checkbox"/>
Surface Area m ² /g	20		<input checked="" type="checkbox"/>

Type: Surface Enhanced Flake Graphite

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	97.96
%Moisture	0.32
%Sulfur	0.07
%+325 Mesh (44 Micron)	0.01
%-325 Mesh (44 Micron)	99.99
MT%10 (Microns)	3.1
MT%50 (Microns)	8.04
MT%90 (Microns)	18.13
Surface Area m ² /g	23.7

Test Methods

Carbon	E4-1
Microtrac	E3-5B
Moisture	E4-7
Sieve Analysis	E2-3
Sulfur	E4-9
Surface Area	E36/9

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: Revision 4
Revision Date: 12/13/2012

Asbury Graphite Mills, Inc.
 PO Box 144 405 Old Main St.
 Asbury, New Jersey 08802
Tel: (908) 537-2155 **Fax:** (908) 537-2108 **http://** www.asbury.com

Příloha B



Product Data Sheet 3807

General Product Description

	Min	Max	Target
%Carbon (LOI)	98	100	<input type="checkbox"/>
%-325 Mesh (44 Micron)	55	70	<input type="checkbox"/>

Type: Surface Enhanced Flake Graphite

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	98.9
%Moisture	0.36
%Sulfur	0.06
%+100 Mesh (150 Micron)	3.62
%+200 Mesh (75 Micron)	19.19
%+325 Mesh (44 Micron)	14.61
%-325 Mesh (44 Micron)	62.58
MT%10 (Microns)	12.91
MT%50 (Microns)	68.33
MT%90 (Microns)	152.75
Surface Area m2/g	17.2

Test Methods

%Carbon	E4-1
%Moisture	E4-7
%Sulfur	E4-9
Microtrac	E3-5B
Sieve Analysis	E2-2
Surface Area	E3-9

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: REVISION 2

Revision Date:

11/1/2006

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.

Asbury, New Jersey 08802

Tel: (908) 537-2155 **Fax:** (908) 537-2108 **http://** www.asbury.com

Příloha C



Product Data Sheet 3806

General Product Description

	Min	Max	Target
%Carbon (LOI)	98	100	<input type="checkbox"/>
MT%50 (Microns)	16	22	<input type="checkbox"/>

Type: Surface Enhanced Flake Graphite

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	99.43
%Moisture	0.42
%Sulfur	0.06
%+325 Mesh (44 Micron)	0.01
%-325 Mesh (44 Micron)	99.99
MT%10 (Microns)	5.49
MT%50 (Microns)	19.02
MT%90 (Microns)	50.41
Surface Area m ² /g	23.39

Test Methods

%Carbon	E4-1
%Moisture	E4-7
%Sulfur	E4-9
Micp trac	E3-5B
Sieve Analysis	E2-3
Surface Area	E3-9

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: REVISION 2

Revision Date:

7/9/2007

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.
Asbury, New Jersey 08802

Tel: (908) 537-2155 Fax: (908) 537-2108 <http://www.asbury.com>