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

OPTIMALIZACE PROCESU VÝROBY ELEKTROD PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY
OPTIMIZATION OF ELECTRODE PREPARATION TECHNOLOGY FOR LITHIUM-ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Patrik Zahálka**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Ing. Jiří Libich, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2017

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**
Ústav elektrotechnologie

Student: Patrik Zahálka ***ID:*** 173783
Ročník: 3 ***Akademický rok:*** 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Optimalizace procesu výroby elektrod pro lithium-iontové akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s lithium-iontovými akumulátory, jejich charakteristickými vlastnostmi, operačním principem s důrazem na zápornou elektrodu v lithium-iontovém akumulátoru. Prostudujte strukturní a elektrochemické vlastnosti přírodního grafitu a jeho použití v lithium-iontových akumulátorech. Optimalizujte technologické parametry elektrod (tloušťka, lisovací tlak). Analyzujte dopady těchto parametrů na kapacitní a proudové charakteristiky záporné elektrody v lithium-iontového akumulátoru.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2017 ***Termín odevzdání:*** 8.6.2017

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

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se věnuje optimalizaci technologických parametrů procesu výroby elektrod pro lithium-iontové akumulátory. Práce se zaměřuje na zápornou elektrodu lithium-iontového akumulátoru tvořenou grafitem. První část představuje stručný úvod do problematiky lithium-iontových akumulátorů a rešerši aktuálního stavu. V teoretické části se práce zaměřuje na studium strukturních a elektrochemických vlastností přírodního grafitu a operačního principu lithium-iontového akumulátoru. Praktická část řeší optimalizaci parametrů elektrod, a to lisovacího tlaku a tloušťky elektrodové vrstvy. Byly analyzovány a porovnány kapacitní a proudové charakteristiky elektrod tvořených přírodním grafitem vzhledem k výše zmíněným procesním parametrům.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium-iont, grafit, záporná elektroda

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with technological parameters of electrode production proces optimization for lithium-ion batteries. The thesis focuses on the negative electrode based on natural graphite. The first part presents a brief introduction to lithium-ion batteries and current status research. In the theoretical part the thesis focuses on the study of the structural and electrochemical properties of natural graphite and the operating principle of lithium-ion accumulator. The practical part solves optimization of electrode parameters, pressing pressure and electrode layer thickness. The capacitive and current characteristics of electrodes based on natural graphite have been analyzed and compared to the process parameters mentioned above.

KEYWORDS

Lithium-ion, graphite, negative electrode

ZAHÁLKA, P. *Optimalizace výroby elektrod pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 112 s., 1 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Optimalizace výroby elektrod pro lithium-iontové akumulátory jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

V Brně dne ....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za přidělení této bakalářské práce, ochotnému přístupu k mé osobě a za jeho odborné rady. Dále chci poděkovat rodině, zejména mé mamince i sestře a také přátelům za neocenitelnou podporu.

V Brně dne ....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod **7**

1 Elektrochemické zdroje elektrické energie **8**

2 Soustava lithium-iont **11**

2.1 Primární lithný článek ... 11
2.2 Lithium-iontový akumulátor ... 11
2.2.1 Nábojová kapacita článku ... 13
2.2.2 Specifická kapacita elektrodového materiálu ... 14
2.2.3 Coulombická účinnost ... 15
2.2.4 Nevratná nábojová kapacita ... 15
2.3 Proces interkalace lithných kationtů do vrstev grafitu ... 16
2.4 Co ovlivňuje SEI vrstva? ... 17
2.5 Pozoruhodnosti sloučeniny LiC_6 ... 17
2.6 Variability provedení článků ... 18

3 Fyzikální a chemické vlastnosti lithia **22**

3.1 Výskyt lithia v přírodě a současná situace ... 22
3.2 Výroba lithia ... 23

4 Grafit jako záporný elektrodový materiál **24**

4.1 Formy uhlíku ... 24
4.2 Od grafenu po grafit ... 25
4.3 Stacking ... 27
4.4 Přírodní grafit ... 29
4.4.1 Vločkový grafit (šupinkový) ... 30
4.4.2 Mikrokrystalický grafit (amorfní) ... 31
4.4.3 Žilní grafit ... 31
4.4.4 Expandovaný grafit (nabobtnaný grafit) ... 32
4.5 Syntetický grafit ... 32

5 Materiály pro lithium-iontový akumulátor **34**

5.1 Anodové materiály ... 34
5.2 Pokročilé uhlíkové materiály ... 34
5.3 Lithium titanát (LTO-lithium titan oxide) ... 37
5.4 Oxid titaničitý (TiO_2) ... 37
5.5 Křemík ... 38
5.6 Katodové materiály ... 38
5.7 Elektrolyty ... 40
5.8 Separátory ... 41

6 Praktická část 43

6.1 Použité materiály a jejich charakteristika ... 43
6.1.1 Binder PVDF ... 43
6.1.2 NMP ... 43
6.1.3 Super C65 ... 43
6.1.4 Přírodní grafit COND 5 995 ... 44
6.1.5 $LiPF_6$ (lithium hexafluorfosfát) ... 44
6.2 Příprava elektrodové hmoty ... 44
6.3 Depozice elektrodové hmoty ... 46
6.4 Sušení nanesené hmoty ... 47
6.5 Vysekávání elektrod ... 47
6.6 Lisování ... 48
6.7 Dehydratace elektrod ... 50
6.8 Sestava EL-Cely ... 50

7 Měřící metody 52

7.1 Potenciostat-galvanostat ... 52
7.1.1 Cyklická Voltametrie ... 52
7.1.2 Lineární Voltametrie ... 53
7.1.3 Galvanostatické Cyklování ... 53
7.1.4 Chronoamperometrie ... 53

8 Výsledky praktické části 54

8.1 Měření tloušťky vrstvy nenalisovaných elektrod ... 54
8.2 Měření tloušťky vrstvy lisovaných elektrod ... 54
8.3 Inspekce pomocí optického mikroskopu ... 57
8.4 Inspekce pomocí SEM ... 63
8.5 Inicializační cyklování 0,1C v praxi ... 67
8.6 Galvanostatické cyklování 0,2C v praxi ... 69
8.6.1 Nabíjecí, vybíjecí a nevratná kapacita akumulátoru v praxi ... 70
8.7 RC test („Rate-Capability test“) ... 71
8.8 Hodnocení dopadů zadaných výrobních parametrů na vybíjecí kapacity záporné elektrody akumulátoru ... 72
8.8.1 500 $kg \cdot cm^{-2}$, různé tloušťky ... 72
8.8.2 1000 $kg \cdot cm^{-2}$, různé tloušťky ... 75
8.8.3 1500 $kg \cdot cm^{-2}$, různé tloušťky ... 77
8.8.4 60 µm, různé lisovací tlaky ... 80
8.8.5 100 µm, různé lisovací tlaky ... 82
8.8.6 150 µm, různé lisovací tlaky ... 85

9 Zhodnocení výsledků 88

Závěr 91

Seznam použitých zdrojů 92

Seznam symbolů, veličin a zkratek 103

Seznam obrázků 104

Seznam tabulek 111

Příloha 1: Datasheet COND 5 995 112

ÚVOD

Lithum-iontovým akumulátorům, i elektrochemickým zdrojům elektrické energie obecně, je v dnešní době věnována velká pozornost, a to nejen vědecká. Zájem veřejnosti roste nejen díky jejich současnému komerčnímu využití v mnoha odvětvích, od těch nejdrobnějších elektronických zařízení až po vesmírný průmysl, ale i progresivnímu výhledu do budoucna. Výzkum a vědecký zájem se soustředí zejména na nové, hybridní materiály komponent, výrobní technologie i diagnostiku s cílem zajistit vysokou bezpečnost, co největší kapacitu, účinnost, trvanlivost i schopnost akumulátoru snášet velké proudy a snižovat náklady na výrobu. I přes velké množství již provedených studií je však komerční využití nových inovací dosud vzdálené.

Historie samotných lithium-iontových článků sahá až do 70 let 20. století. Vědci se snažili vyvinout akumulátor s vysokou energetickou hustotou na jednotku hmotnosti a objemu i s vysokým nominálním napětím, a proto zvolili nejlehčí známý kov, lithium, s vysokým záporným Standardním elektrodovým potenciálem -3,04 V. Dříve se jednalo o knoflíkové články Li-SO_2, Li-MnO_2 aj. Zlom přišel na přelomu 70. a 80. let 20. století. Roku 1979, kdy John Goodenough během svého působení na Oxfordské Univerzitě dokázal, že lze použít jako zdroj lithných iontů i jiný materiál než kovové lithium. Řeč je o kobaltitanu lithném ($LiCoO_2$), klasickém katodovém materiálu dnešní doby, který umožňuje reversibilní ukládání a vylučování lithných iontů. Počátkem letošního roku ve svých 94 letech se svým vědeckým týmem navíc představil novou technologii založenou na skleněném elektrolytu, která řeší typické problémy lithných akumulátorů s kapalnými elektrolyty, jako např. růst dendridů, a navíc zvyšuje stabilitu při cyklování i hustotu energie. Právě o rok později R. Yazami dokázal poprvé reversibilně interkalovat lithné kationty do lamelárního grafitu za vzniku proudotvorné sloučeniny LiC_6. S tím odstartovala nová éra výzkumů a dalších optimalizací sekundárních lithium-iontových článků pro co nejefektivnější parametry, neboť se v praxi od teoretických velice liší. Například co se týče hustoty energie, teoretická gravimetrická činí 410 $Wh \cdot kg^{-1}$, zatímco v praxi dosahuje až ~250 $Wh \cdot kg^{-1}$. Volumetrická hustota energie teoreticky dosahuje 1400 $Wh \cdot l^{-1}$, v praxi dosahuje přes ~600 $Wh \cdot l^{-1}$.

Z toho důvodu se mezi důležité charakteristiky akumulátoru řadí jejich coloumbická účinnost, vratná kapacita i specifická kapacita a k tomu, aby se je podařilo maximalizovat, je potřeba dosáhnout optimálních parametrů výroby, a také čelit překážkám velmi relativního kompozitního charakteru elektrodové hmoty, které se projeví při interkalačních a deinterkalačních procesech například tvorbou SEI vrstvy na rozhraní elektroda-elektrolyt.

Grafit je v dnešní době ideální volbou anodového aktivního materiálu. Existují i uhlíkové anodové materiály s mnohem větší kapacitou jako amorfní uhlík či nadějné pokročilé uhlíkové nanomateriály, které však zatím stále vykazují velkou nevratnou kapacitu. Vedle konkurence totiž vynikají malou objemovou expanzí, chemickou stabilitou a v případě krystalické formy uhlíku morfologií s nenahraditelnými elektrickými vlastnostmi plynoucími z sp^2 hybridizace orbitalů atomů uhlíku.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Mezi elektrochemické zdroje elektrického proudu patří taková zařízení, která jsou schopna přeměny chemické energie na elektrickou. Základní stavební jednotkou elektrochemického zdroje energie je tzv. galvanický článek, který se sestává ze dvou poločlánků o různých Standardních elektrodových potenciálech E^0: záporné elektrody (anody, na které probíhá oxidace), kladné elektrody (katody, na které probíhá redukce) uloženými v elektrolytu a oddělenými separátorem. Další částí je elektrolyt. To je taková látka, jejíž molekuly jsou schopny se štěpit na kationty a anionty zprostředkovávající přenos lithných kationtů mezi elektrodami. Separátor je další stěžejní část galvanického článku, neboť zabraňuje zkratování elektrod. Z hlediska konstrukce galvanického článku musí být dodrženy dvě základní pravidla: [1]

a) prostorové oddělení reaktantů (oddělení elektrodových reakcí)

b) reaktanty musí být ve styku s elektrolytem

Takové články se dělí podle toho, jestli jsou chemické reakce vratné (sekundární články) či nevratné (primární články). Zbývá ještě jeden typ, a to články palivové, pracující pod podmínkou neustálého přísunu elektrochemicky aktivní látky do elektrod. [2] Nevýhodou chemických zdrojů proudu je vliv samovybíjení a tepelného lavinového jevu. Problémem je také s omezenou životností. Samovybíjení je spontánní ztráta kapacity vlivem reakcí uvnitř elektrochemického zdroje, který však ani nemusí být připojen k vnějšímu elektrickému obvodu. [1] V následujících podkapitolách jsou mimo funkce lithných článků popsány i některé pojmy charakterizující vlastnosti nejen záporného materiálu, ale i celého akumulátoru. Než se k nim dostaneme, je nutné představit si tzv. Beketovu řadu kovů, která napoví, který elektrodový materiál bude mít tendenci ztrácet elektrony a bude tedy reaktivnější.

Beketova řada se používá pro charakterizaci ušlechtilosti kovů čili jejich termodynamické stability se svými ionty. Tuto řadu uspořádal Nikolaj Nikolajevič Beketov na počátku 20. století. V případě ponoření kovu do vodného roztoku vzniká soustava s určitou termodynamickou stabilitou se svými ionty a kov se stává elektrodou s určitým standardním potenciálem E^0 [V] vůči referenční vodíkové elektrodě (SHE – standard hydrogene electrode) za standardizovaných podmínek. Jde o napětí článku naprázdno, které uvolňuje energii, jakmile je připojen k zátěži, protože se takový systém snaží dostat do stavu s nejmenší volnou Gibbsovou energií. Celkovou energii, kterou může galvanický článek dodat, je ekvivalentní právě standardnímu elektrodovému potenciálu E^0.

Úbytek Gibbsovy volné energie je dán tímto termodynamickým vztahem: [3][13]

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E^0 \tag{1}$$

kde F je Faradayova konstanta (F = 96 484 $C \cdot mol^{-1}$), ΔG je změna volné Gibbsovy energie [$J \cdot mol^{-1}$], z [-] je počet elektronů připadající na jeden atom, které se vymění během reakce (náboj elektronu e = $1{,}602.10^{-19}$ C) a E^0 je standardní elektrický potenciál [V], který je vztažen vůči referenční vodíkové elektrodě SHE (Standard Hydrogen Electrode) za normovaných podmínek, a to při tlaku 101 325 Pa, teplotě 25 °C a molární

koncentraci 1 mol·l^{-1}. Její potenciál je považován ideálně za nulový. Záporné znaménko znamená, že zatímco se článek vybíjí, uvolňuje se přitom energie.

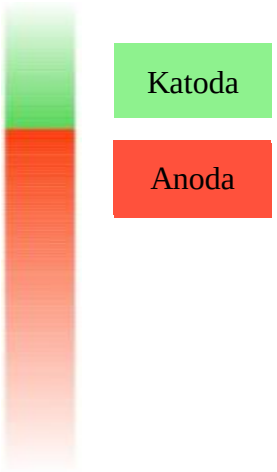
Je-li kov se svými ionty v rovnováze, lze ho označit za termodynamicky stabilní. Naopak, probíhají-li v systému redoxní (redukční a oxidační) reakce, a to různou rychlostí, pro stanovení výsledného elektrického potenciálu za nestandardních podmínek lze aplikovat Nernstovu rovnici: [3]

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot ln \frac{a_0}{a_r} \; [V] \qquad (2)$$

kde R je univerzální plynová konstanta (R = 8,314 J·K^{-1}·mol^{-1}) T je teplota [K], E^0 [V] je standardní potenciál, který charakterizuje termodynamickou stabilitu kovu a E [V] popisuje výsledný elektrochemický potenciál poločlánku, který závisí na daném kovu, a_r [mol·dm^{-3}] je aktivita (koncentrace) redukovaných iontů kovu v roztoku, a_o [mol·dm^{-3}] je aktivita redukované složky a n je počet elektronů. Čím kladnější je hodnota elektrochemického potenciálu E, tím je kov ušlechtilejší. [3]

Tab. 1: Standardní elektrodové potenciály (převzato z [4][5]).

Systém	Potenciál E^0 [V]
Au/Au^{3+}	1,5
Ag/Ag^{+}	0,8
Cu/Cu^{2+}	0,34
H_2/H^{+}	0
Pb/Pb^{2+}	-0,13
Ni/Ni^{2+}	-0,25
Fe/Fe^{2+}	-0,44
Cr/Cr^{3+}	-0,74
Zn/Zn^{2+}	-0,76
Al/Al^{3+}	-1,66
$LiC_6/Li^{+} + C_6$	-2,84
Li/Li^{+}	-3,04
Sr/Sr^{+}	-4,1

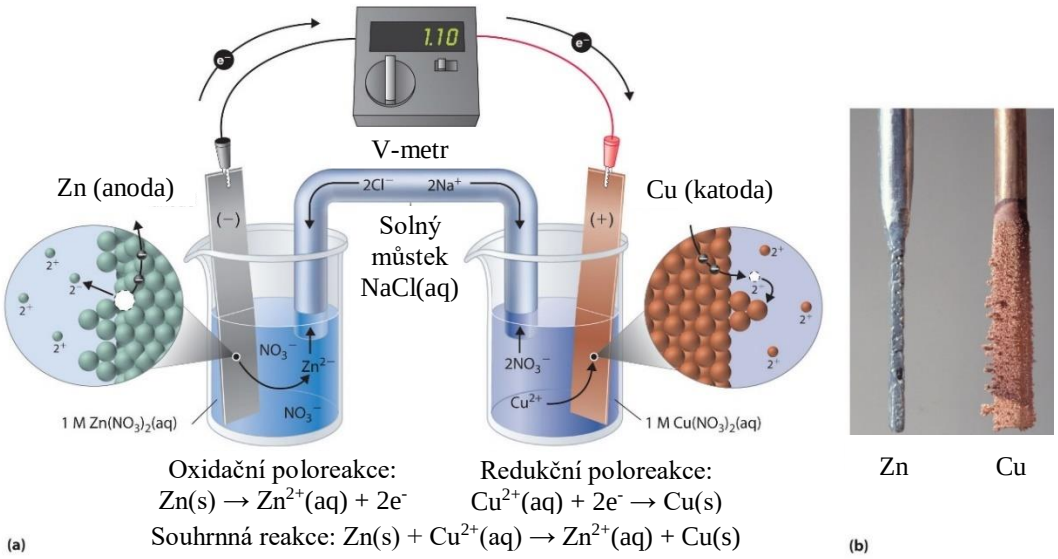


Lithium má záporný standardní elektrodový potenciál odpovídá -3,04 V [6], a proto jde tedy o neušlechtilý a velice reaktivní kov. Standardní elektrodový potenciál E^0 uhlíku odpovídá +0,6 V [7], tudíž patří dle Beketovy řady k ušlechtilým prvkům, tedy méně reaktivním než vodík. Neušlechtilý kov se dobře oxiduje tím, že redukuje např. H^+. Naopak ušlechtilý prvek se dobře redukuje přijetím vazebného elektronu prostřednictvím oxidace např. H^+.[3][7]

Výsledný elektrochemický potenciál celého článku se také nazývá elektromotorické napětí:

$$E_{článek} = E_{+elektroda} - E_{-elektroda}\ [V] \tag{3}$$

kde $E_{článek}$ je výsledný elektrochemický potenciál článku, $E_{+elektroda}$ elektrochemický potenciál kladné elektrody (katody) a $E_{-elektroda}$ je elektrochemický potenciál záporné elektrody (anody).



Obr. 1: a) Galvanický článek realizovaný dvěma poločlánky oddělenými solným můstkem z NaCl(aq): zinkovou anodou, měděnou katodou ve vodném roztoku. b) Výsledek redoxních reakcí ve formě redukovaných protonů na měděné katodě (převzato z [8]).

Jako příklad lze uvést článek Zn-Cu na Obr. 1. Vzhledem k jejich standardním elektrodovým potenciálům lze usoudit, že zinek se záporným E^0 = -0,76 bude dobře své atomy oxidovat a stane se anodou, zatímco měď s kladným E^0 = 0,36 V oproti vodíkové elektrodě bude snadno tyto protony na svém povrchu redukovat a je tedy katodovým materiálem, přičemž výsledné napětí tohoto článku bude 1,1 V. [8]

2 SOUSTAVA LITHIUM-IONT

V zahraniční literatuře se funkce lithium-iontového systému přirovnává k tzv. rocking chair (houpacímu křeslu) nebo swing (houpačce). Tyto výrazy se snaží přiblížit princip lithium-iontového akumulátoru, neboť při nabíjení totiž přechází Li^+ z katody do anody a naopak při vybíjení. [9]

2.1 Primární lithný článek

Primární články jsou obecně takové elektrochemické zdroje, které z důvodu reagování omezeného množství aktivních materiálů vlivem chemických reakcí ztrácejí možnost zpětného nabití článku. Produkty reakcí nelze znovu převést pomocí chemických reakcí na aktivní materiály schopné generovat elektromotorické napětí a článek nelze znovu použít. [1]

V primárním článku probíhají redoxní reakce spontánně bez vnějšího zdroje elektrické energie. Právě tyto reakce určují směr toku elektronů. Je to dáno velikostí změny Gibbsovy volné energie $\Delta G<0$, kdy se energie systému spotřebovává na jinou formu energie. Proud elektronů směřuje z anody, protože na ní probíhá oxidace. Anodový materiál se stane zápornou elektrodou od okamžiku generace volných elektronů. Ty dále směřují ke katodě, kde se „sbírají“ a dochází zde k redukci. [10]

Tab. 2: Porovnání některých primárních a sekundárních systémů v provedení AAA (převzato z [11])

Systém	Jmenovité pracovní napětí [V]	Kapacita AAA článku [mAh]
Lithiový ($LiFeS_2$)	1,5	~1200
ZnC	1,5	~300
NiCd (sekundární)	1,2	300-500
NiMH (sekundární)	1,2	600-1250

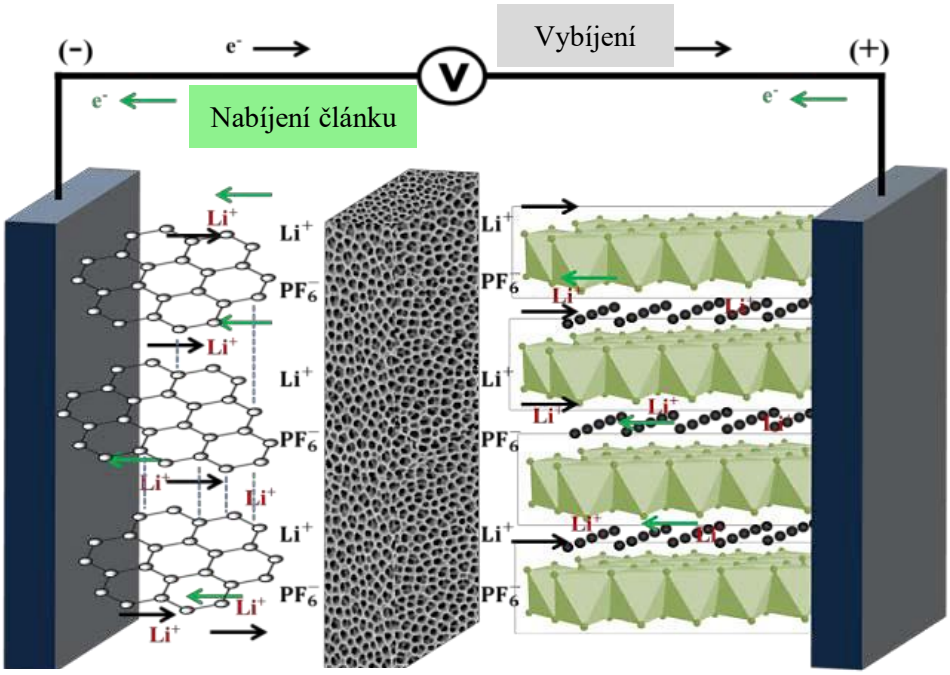
2.2 Lithium-iontový akumulátor

Stejně jako primární mají sekundární články omezené množství reaktantů, které však lze znovu převést elektrickým proudem na původní reaktanty. Existují zde tedy dvě fáze, které lze díky chemickému složení článku opakovat. [1]

Mezi základní komponenty lithium-iontového akumulátoru patří záporná elektroda, kladná elektroda, elektrolyt a separátor. Na Obr. 2 je znázorněn princip funkce lithium iontového článku. Anoda lithium-iontového akumulátoru je běžně složena z měděného kolektoru a materiálu, který se při vybíjení článku oxiduje, uvolňuje elektrony a má určitý záporný standardní elektrodový potenciál E^0_A. Katoda elektrony přijímá prostřednictvím hliníkového kolektoru s kladným potenciálem E^0_K. [1]

Jejich životnost se udává v počtu cyklů nabití/vybití. Je to jeden z hlavních parametrů charakterizující daný akumulátor. Kvalitu také ovlivňuje pasivace elektrod, samovybíjení elektrod, způsob provozování akumulátoru aj. Vnitřní odpor

akumulátoru je tvořen odporem jednotlivých částí článků po celé dráze proudu a nepatrný úbytek napětí má vliv elektrické charakteristiky, mezi které patří např. nabíjecí napětí, ampérhodinová a watthodinová účinnost aj. [1]



Obr. 2: Princip funkce lithium iontového akumulátoru (převzato z [12]).

Funkce sekundárního lithium-iontového článku je založena na vratných redoxních chemických reakcích. Nespontánní reakce nastávají při nabíjení článku, kdy je na kladnou elektrodu přiložen kladný potenciál a na zápornou potenciál záporný. Na kladné elektrodě dochází k oxidaci katodového materiálu, což se projeví odštěpením nejreaktivnějšího prvku v materiálu Li^+ (host). Na záporné elektrodě probíhá redukce těchto hostů na Li^0 a jejich interkalace do vrstvové struktury záporné elektrody (hostitele) za současného vytvoření, v tomto případě, stabilních sloučenin s materiálem záporné elektrody (grafit). Tyto reakce jsou nespontánní z toho důvodu, že změna velikosti standardní volné Gibbsovy energie po přiložení vnějšího elektrického pole je $\Delta G>0$. To znamená, že produkty reakcí nabývají schopnosti přeměny svého termodynamického potenciálu na jinou formu energie. Při ukládání Li+ do svých pozic v záporném materiálu, tzv. interkalaci, však ke změně oxidačních čísel hostitele (C) nedochází, jeho struktura je dostatečně stabilní. Grafit v tom případě funguje jen jako vodivé médium mezi lithnými kationty a zdrojem elektronů. [7][1]

Podle konvence se označuje oxidace jako anodický děj, viz vzorec (4), a redukce jako katodický děj, který popisuje vzorec (5). Reakce z pohledu nabíjení, kde je jako kladná elektroda z $LiCoO_2$ (4) a záporná grafit C_6 (5), dochází k těmto poloreakcím: [7][1]

$$LiCoO_2 \rightarrow xLi^+ + xe^- + Li_{1-x}CoO_2 \qquad (4)$$

$$C_6 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_6 \quad (5)$$

Z pohledu vybíjení dochází naopak ke spontánním chemickým reakcím, a to oxidaci na záporné elektrodě (7) a redukci na kladné elektrodě (6). Změna standardní volné Gibbsovy energie je zde ΔG<0. Tato energie se spotřebovává pro vznik elektromotorického napětí. [7][10]

$$LiCoO_{1-x} + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2 \quad (6)$$

$$Li_xC_6 \rightarrow C_6 + xLi^+ + xe^- \quad (7)$$

Souhrnná chemická redoxní reakce:

$$LiCoO_2 + C_6 \leftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- + LiC_6 \quad (8)$$

Elektrody akumulátoru jsou také tvořeny tzv. elektronovými kolektory. Kolektor elektronů na kladné elektrodě je hliník a zápornou tvoří měď. Jsou to materiály, na které se nanáší elektrodové vrstvy. Důvodem použití mědi pro odvádění elektronů je její vysoký oxidační potenciál, a také dokáže zvýšit své oxidační číslo až na Cu^{2+} přijmutím dvou valenčních elektronů bez vytvoření vrstvy oxidu na povrchu. Hliník naopak oxidy tvoří už při nízkém napětí, protože podporuje formování lithných sloučenin, a proto je záměrně používán jako katodový kolektor. Porézní separátory jsou realizovány zpravidla formou porézního izolátoru, a to tkaniny, fólie, desky apod. [7][10]

2.2.1 Nábojová kapacita článku

Jde o velikost elektrického náboje, který je schopen dodat úplně nabitý článek. Značí se C [A·h] a je odvozena z 1. Faradayova zákona o elektrolýze. Prošlý náboj je roven určitému spotřebovanému množství látky při reakci. 1 mol látky dokáže uvolnit cca 96 500 coulombů (26,8 A·h) při jednoelektronové reakci, viz následující vzorec: [7]

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t)dt \; = n \cdot z \cdot F \; [\mathrm{A \cdot h}] \quad (9)$$

kde *I(t)* je proud částic v daném čase, *n* je počet atomů Li [14], *z* je počet elektronů potřebných pro vyloučení jedné částice, *F* je Faradayova konstanta (96485,33 $C \cdot mol^{-1}$) dána následujícím vztahem:

$$F = e \cdot N_A \; [\mathrm{C \cdot mol^{-1}}] \quad (10)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}) a *e* je elementární náboj ($1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ C).

2.2.2 Specifická kapacita elektrodového materiálu

Náboj Q [Ah·kg^{-1}] je taková hodnota elektrického náboje, kterou nabyl materiál chemickou reakcí. Stanovuje se výpočtem ze vztahu (9) odvozeného z 1. Faradayova zákona o elektrolýze: [7]

Specifická kapacita hmoty je vztažena na jednotku hmotnosti materiálu. Teoretickou kapacitu lze vypočítat podle vzorce (11) odvozeného z 2. Faradayova zákona pro elektrolýzu, a přitom se řídit příslušnými elektrodovými reakcemi:

$$Q = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} \ [\mathrm{mAh \cdot g^{-1}}] \tag{11}$$

kde M je molární hmotnost [kg·mol^{-1}], další veličiny jsou popsány spolu se vzorci (9) a (10).

Jako příklad lze uvést specifickou kapacitu kovového lithia:

$$Q(Li) = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 964853{,}33 \cdot 10^{-3}}{3600 \cdot \mathbf{6{,}941}} \doteq 3861 \ \mathrm{mAh \cdot g^{-1}} \tag{12}$$

Specifickou kapacitu hexagonu LiC_6 při jednoelektronové reakci:

$$Q(LiC_6) = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 964853{,}33 \cdot 10^{-3}}{3600 \cdot (6 \cdot 12{,}0107)} \doteq 372 \ \mathrm{mAh \cdot g^{-1}} \tag{13}$$

Kdyby se tedy podařilo převést 1 g kovového lithia do formy Li^+ bez ztrát, uvolněné elektrony by byly ve výsledku schopny napájet obvodu o velikosti 3,86 A po dobu jedné hodiny. Této teoretické kapacity však nelze v praxi dosáhnout. Reálně je často oproti teoretické kapacitě LiC_6 (372 mAh·g^{-1}) k dispozici jen ~180 mAh·g^{-1} nebo méně než 50 % teoretické kapacity, protože se jednak vztahuje k nulovému proudu, a navíc je ovlivněna reálnými podmínkami i materiály, a proto není kapacita článku konstantní ani souhlasná s nominální hodnotou. To je způsobeno nejen katodovým materiálem, elektrolytem, ale i kinetikou reakcí a těmito faktory:

- **Rychlost vybíjení** – čím pomaleji se článek vybíjí, tím více energie je schopen celkem dodat, ale poskytuje relativně málo energie za jednotku času než při rychlém vybíjení, při kterém však klesá jmenovitá kapacita daleko rychleji a celková energie dodaná článkem je menší než při pomalém vybíjení. Při velkých rychlostech může být ztraceno až 50 % jmenovité kapacity.
- **Úbytek kapacity při cyklování** – vnitřní odpor se při cyklování zvětšuje, což znamená úbytek napětí a méně dodané energie. Při rychlém vybíjení během cyklu a vysokých teplotách se kapacita snižuje. Kapacita komerčního $LiCoO_2$ článku klesá až o ~10-30 % při rychlosti vybíjení 1C (realistický indikátor – trvá jednu hodinu, než se článek vybije a např. C/20 trvá 20 hodin). Proto se vyrábí články s kapacitou přibližně o 25 % větší, než udává nominální hodnota.
- **Anodový materiál** – nedokonalosti v uspořádání mřížky grafitu způsobují nevyhnutelný odpor při transportu Li^+. Ačkoliv se používá vysoce uspořádaný grafit s minimálním odporem, napětí článku při vybití klesne až na 0,3 V, protože se z plně interkalované sloučeniny LiC_6 utváří energeticky stabilnější $Li_{0,4}C_6$ i nižší formy a hustota energie se ztratí.

Jakmile je proud odebírán, článek ztrácí svou volnou Gibbsovu energii ΔG a kapacita aktivního materiálu klesá. Baterie pro náročné aplikace, jako např. pro elektromobily, jsou schopny dodat pouze ~10-25 % své teoretické energie, kterou disponují. Ve výsledku potřebují takové baterie v praxi 4 až 10krát více aktivního materiálu. [13]

2.2.3 Coulombická účinnost

Anglicky coulombic efficiency (*CE*) [%] je poměr nabíjecí a vybíjecí nábojové kapacity, což vyjadřuje, jak dobře „udržuje" akumulátor svou specifickou kapacitu během cyklování při působení všech nepříznivých vlivů. Při formátování se v případě dobrých komerčních grafitových anod pohybuje CE v rozmezí 90-95 %. Díky malým expanzím, kontrakcím a vysoké stabilitě SEI, CE v následujících cyklech dosahuje až 99,99 % nebo i více. Ztráta elektrochemicky neaktivních atomů Li lze kompenzovat nadbytečným množstvím Li v katodě. To je ale nevýhodné z toho důvodu, že se tím při dalších cyklech dále snižuje kapacita katody a maximální hustota energie klesá. Je dána tímto vztahem: [15][16][17]

$$CE = \frac{Q_{vyb}}{Q_{nab}} \cdot 100\ [\%] \tag{14}$$

kde Q_{vyb} [mAh·g^{-1}] je kapacita plně vybitého článku potom, co byl plně nabit a Q_{nab} [mAh·g^{-1}] je kapacita na začátku nabíjecího cyklu. [17]

2.2.4 Nevratná nábojová kapacita

Irreversibilní nábojová kapacita Q_{irr} [A·h] udává nenávratný pokles kapacity článku po ukončení daného cyklu. Již při formátování lze pozorovat první permanentní úbytek specifické kapacity. Při prvním cyklu, kdy se utváří tzv. SEI vrstva, se v případě komerčních grafitových anod nevratně spotřebuje 5-10 % kapacity a určitý podíl lithia je elektrochemicky neaktivní. Význam tedy má především při hodnocení formátovacího cyklu článku a značí i další usazené atomy Li při delithiaci v katodě. Velikost této kapacity je dána vzorcem (15), veličiny jsou popsány spolu se vzorcem (14): [13][16]

$$Q_{irr} = Q_{nab} - \frac{Q_{vyb}}{Q_{nab}}\ [\mathrm{A} \cdot \mathrm{h}] \tag{15}$$

Velikost nevratné kapacity se pohybuje od 50-200 mAh·g^{-1} čili zhruba šestina až polovina Li zůstane permanentně v anodovém materiálu. Proto je nutné při výrobě počítat s ~20 % nadbytkem anodového materiálu (grafitu), aby se pokryly tyto ztráty oproti specifické kapacitě LiC_6. Pokročilé uhlíkové materiály však disponují kapacitou nad 500 mAh·g^{-1}, ale také je nezbytné očekávat velkou nevratnou kapacitu nad 200 mAh·g^{-1}. I vzhledem k malé velikosti atomů uhlíku je ve struktuře grafitu mnoho prostoru pro interkalaci atomů lithia, což ale znamená, že jich bude s čím dál menším místem postupnou interkalací mnoho permanentně vázáno v mřížce.

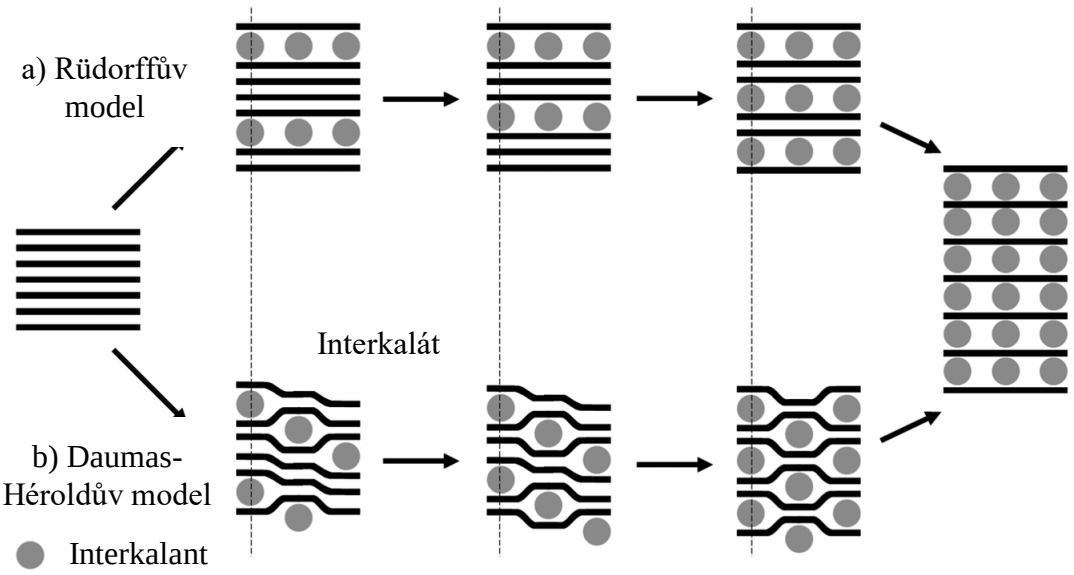
I kinetika reakcí ovlivňuje nevratnou kapacitu. Při rychlé změně potenciálu se uvolňuje velké množství lithia, a to přispívá k růstu dendritů na povrchu elektrody, což nevratně snižuje kapacitu. A vzhledem k tomu, že lithné kationty nemohou být okamžitě transportovány k opačné elektrodě okamžitě, hromadí se lokálně na rozhraní elektroda-elektrolyt, kde vzniká velké množství lithiovaných grafitových zrn, což se projeví ztrátou kapacity. K aglomeraci dochází zejména při nízkých potenciálech ~1 mV

oproti Li/Li^+ [7]. V této práci je katodou kovové lithium, proto se mohou ztráty na kladné elektrodě zanedbat.

2.3 Proces interkalace lithných kationtů do vrstev grafitu

Proces interkalace Li^+ do grafitu probíhá pod podmínkou překonání interkalačního potenciálu 0,2-0,05 V proti Li/Li^+ (je-li použita katoda z kovového lithia). Při cyklování poté dochází k tzv. procesu interkalace, při kterém jednotlivé atomy difundují vrstvami podle určitého modelu. Za standardních podmínek se přitom vytváří hlavní proudotvorná sloučenina LiC_6 blíže u SEI vrstvy spolu s dalšími minoritními stabilnějšími fázemi LiC_{12} a LiC_{18} dále od rozhraní elektroda-elektrolyt. Není však podmínkou, že lithné kationty interkalují v celém objemu záporné elektrody. Do nejzazších částí dokonce nemusí interkalovat vůbec.

Tzv. Daumas-Héroldův model předpokládá, jak ukazuje Obr. 3, že se grafenové vrstvy při posunu lithných atomů vlivem určitého mechanického stresu deformují. Rüdorffův model s touto deformací nepočítá. Naopak, grafitová struktura je dle tohoto modelu pevná a lithné ionty vnikají vždy mezi jednotlivé vrstvy, dokud nejsou jedna po druhé postupně plně obsazeny. [7]



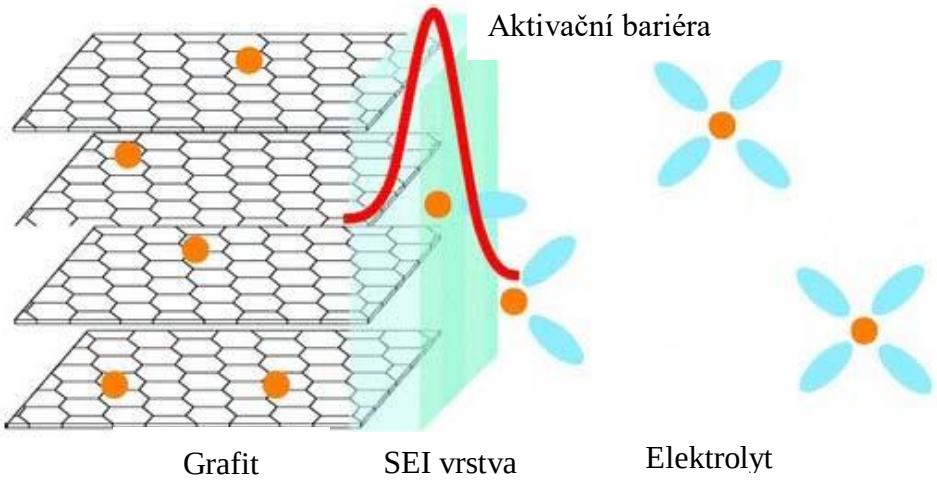
Obr. 3: Dva hlavní modely procesu interkalace [18]

Lamelární struktura grafitu se během interkalace v objemu periodicky rozpíná a při vybíjení zase smršťuje o ~6-12 %. [19] Tím se ale začínají grafitová zrna oddělovat od měděného kolektoru, který se postupně obnažuje a kapacita akumulátoru klesá. [7]

2.4 Co ovlivňuje SEI vrstva?

SEI vrstva (Solid Electrolyte Interface) vzniká na rozhraní obou elektrod, viz Obr. 4, a elektrolytu během formátovacích cyklů (první a druhý nabíjecí cyklus). Funguje jako selektivní membrána, kterou mohou projít lithné ionty. Pro elektrony je nevodivá a díky tomu zamezuje na záporné elektrodě redukci zadržením elektronů. Nevýhodou je, že při jejím vzniku se nenávratně spotřebuje množství lithia, a to 18 % až 50 % kapacity.

SEI vrstva svým složením, tloušťkou i morfologií ovlivňuje vlastnosti článku. Při vysokém zatížení dochází k popraskání elektrod a odhalení povrchu elektrody, kde se vytvoří nová SEI vrstva, což vede k další ztrátě kapacity. Čím více je povrch elektrody porézní, tím větší budou ztráty kapacity článku. [20][21][22] Důvodem, proč se nedoporučuje vystavovat akumulátor teplotám nad 60 °C je právě dekompozice SEI vrstvy za vzniku tepla, které pomalu zahřívá systém od 1 °C za minutu. To může vést až k dalšímu kumulativnímu a lavinovému zvyšování teploty komponent až rychlostí 100 °C za minutu, které mohou tímto vlivem vzplanout. [23]



Obr. 4: SEI vrstva jako aktivační bariéra, kterou musí překonat lithné ionty. Velikost aktivační energie se pohybuje ~0,52 eV (převzato z [24][25]).

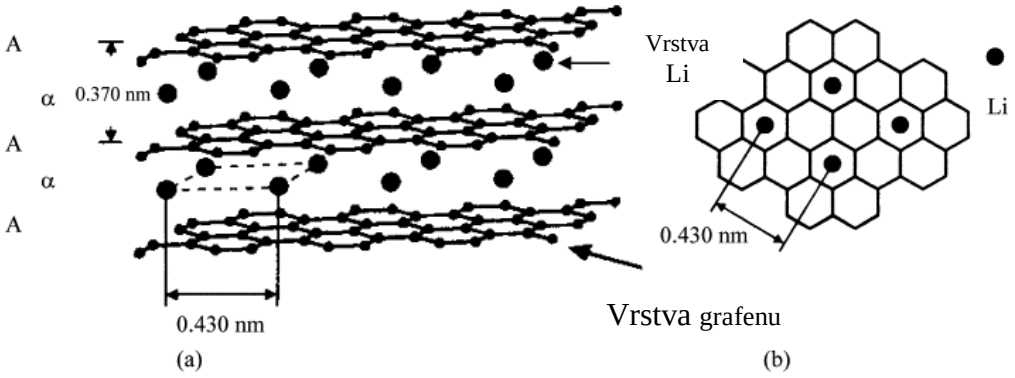
Její složení závisí zejména na typech aprotických rozpouštědel v elektrolytu. Nejběžnější jsou EC (ethylen-karbonát) a DMC (dimetyl-karbonát) či jejich kombinace. S přítomností EC vzniká nejdříve LiEDC (dilithium ethylene dicarbonate) spolu s ~30 % Li_2O, 15 % Li_2CO_3 a také 40 % C_2H_4, CO a CO_2. Přítomnost DMC dává vzniku dominantní složky $LiOCH_3$ spolu s CO, který u DMC tvoří ~30 % SEI vrstvy. Se směsí EC-DMC je nejvíce zastoupena sloučenina Li_2O (25 %). [20][21][22]

2.5 Pozoruhodnosti sloučeniny LiC_6

Jedná se o nestechiometrickou interkalační sloučeninu, která vzniká při nabíjecích cyklech v grafitu. Při interkalaci se lithné kationty redukují a obsazují pozice čelem k centrům uhlíkových hexagonů. Tato sloučenina je díky výhodnosti uložených lithných atomů důležitá z důvodu dosažení vysoké měrné hustoty energie, přičemž grafit zprostředkovává výměnu elektronů mezi ionty lithia ve struktuře a vnějším elektrickým

obvodem. Sloučenina LiC_6 je nejvíce saturovanou stabilní fází grafitu, jejíž struktura je znázorněna na Obr. 5. [7]

Vznik této sloučeniny je doprovázen tvorbou přechodných nestechiometrických a hypotetických sloučenin LiC_x. Sloučeniny LiC_{12} a LiC_{18} jsou stejně jako LiC_6 stabilní fáze za standardních podmínek, zatímco hypotetické sloučeniny, jako LiC_2, LiC_4, LiC_8 za takových podmínek stabilní nejsou. Sloučeniny podle vzorce LiC_{6n} jsou stabilními fázemi, z nichž nejvyšší specifickou měrnou energii má právě LiC_6 (-0,58 eV). [7]



Obr. 5: a) Uspořádání atomů lithia sloučeniny LiC_6 v {AAA} uspřádání grafenových vrstev. b) Uspořádání lithných atomů v rovině grafenové vrstvy (převzato z [27]).

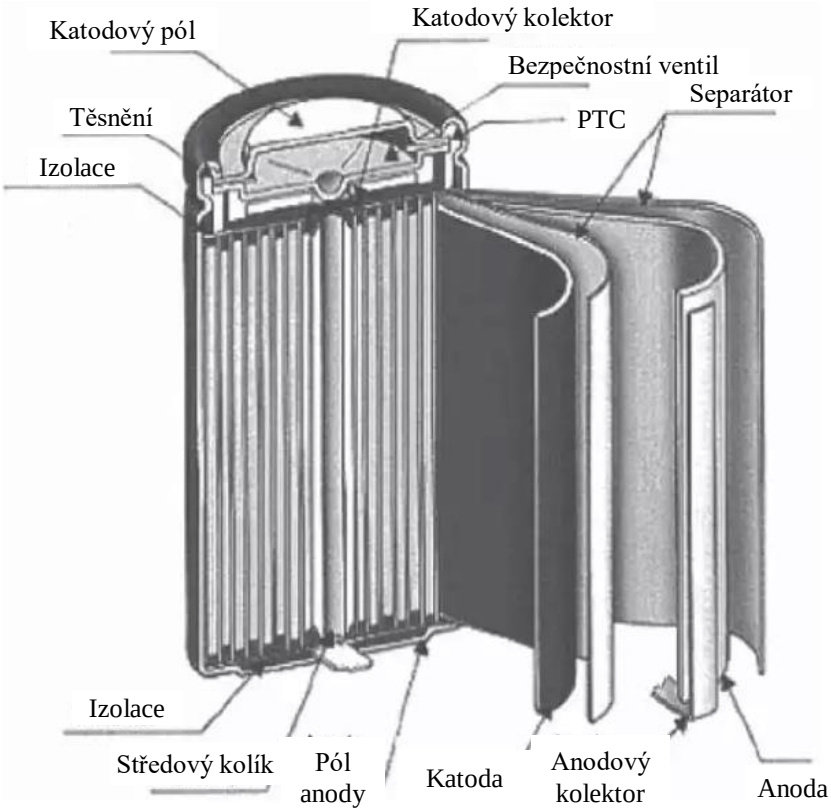
2.6 Variability provedení článků

V 18. a 19. století byly tehdejší baterie pouzdřeny ve skleněných nádobách a uzavřených dřevěných formách. V 90. letech 19. století se rozšířila výroba baterií z Evropy do USA a v roce 1896 firma National Carbon Company vyrobila první ZnC standardizovaný článek se jmenovitým napětím 1,5 V pro široké spotřebitelské použití. S jeho velikostí F (rozměry 33 x 91 mm) byl použit zejména pro napájení luceren a později i rádií. [28]

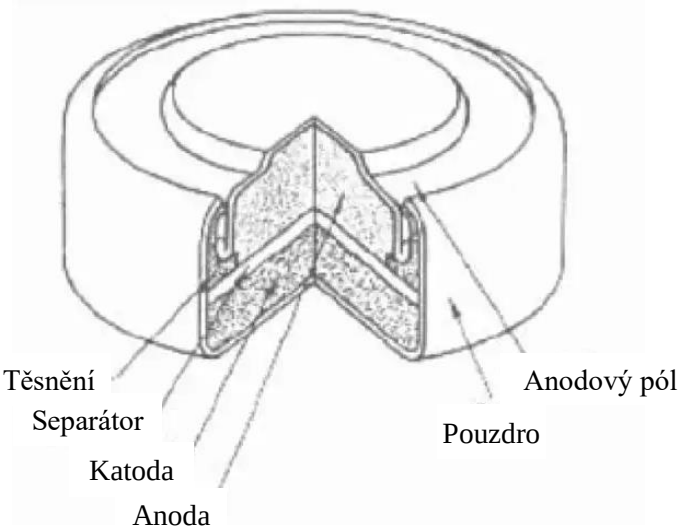
Výhodou lithium-iontových akumulátorů je, že je lze díky použitým materiálům modelovat do různých tvarů. V dnešní době jsou lithium iontové baterie normalizovány ve velikostech 18 x 65 mm 16,5 mL (18650), 26 x 65 mm 34,5 mL (26650) a 14 x 50 mm (14500) v několika typech provedení článků: [29]

- **Válcový (Cylindrical cell)** – disponuje dobrou mechanickou odolností, dosahuje vysoké hodnoty měrné energie. Jeho tvar oproti jiným typům pouzder má bezpečnostních ochranu. Výhodou je nízká cena, dobrá trvanlivost a způsob použití, například pro napájení laptopů či elektrokol. Její komponenty jsou znázorněny na Obr. 6.
- **Knoflíkový (Button cell)** – viz Obr. 7, je využíván v kompaktních přenosných zařízeních, například v hodinkách. Skládáním těchto knoflíkových článků lze dosáhnout vyšších napětí. Používají se většinou u primárních článků. Články lze nabíjet v průměru 10–16 hodin a neměly by se dostat do kontaktu s dětmi.
- **Hranolový (Prismatic cell)** – jsou prostorově úsporné, mohou být vrstvené nebo navinuté. Výrobní cena je vyšší než u válcového pouzdra. V praxi se používají například v externích bateriích. Komponenty hranolového článku jsou zobrazeny na Obr. 8.

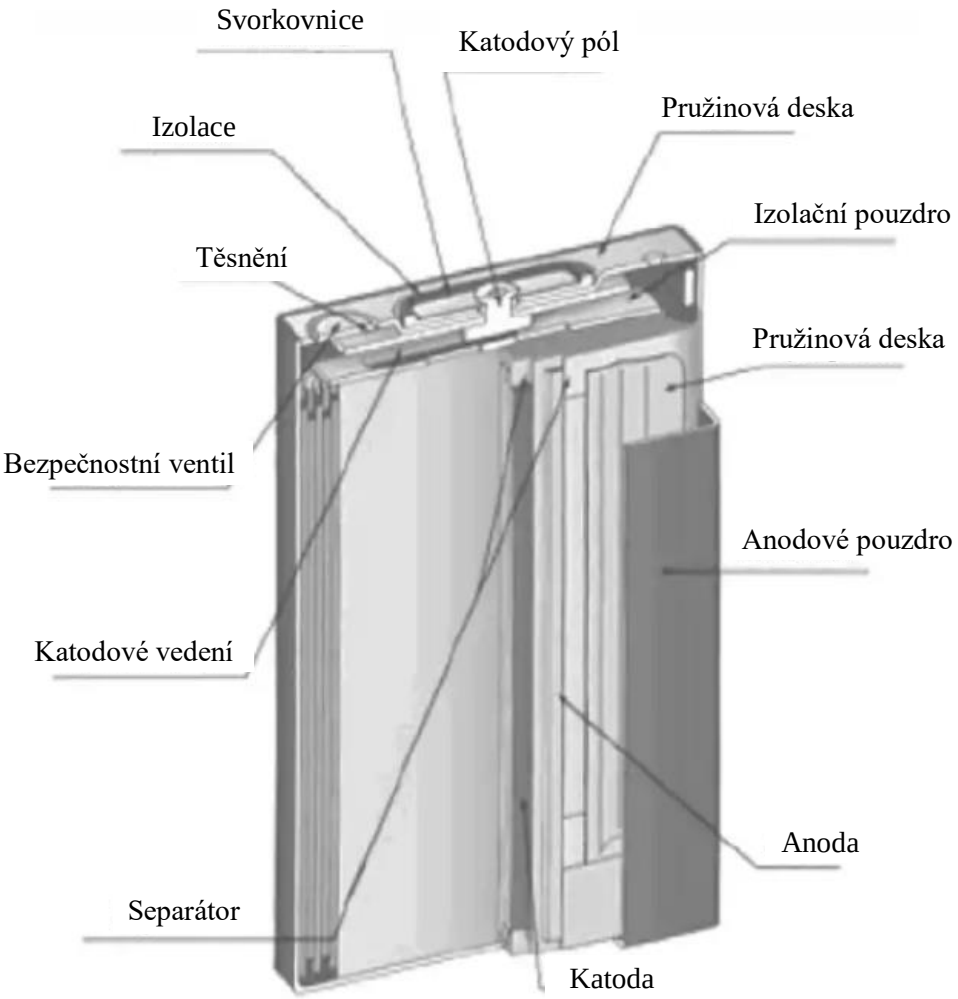
- **Vakové (Pouch cell)** – mají vrstvenou strukturu, jsou lehké a levné. Vystavením článku vysoké teplotě a vlhkosti může dojít ke zkrácení životnosti. Natlakováním vrstev lze prodloužit životnost, čímž je zabráněno delaminaci. Velké články nejlépe fungují s lehkým zatížením. Popularita tohoto typu článku roste a slouží k podobným aplikacím jako hranolový typ (viz Obr. 9).



Obr. 6: Komponenty válcového článku (převzato z [30]).



Obr. 7: Komponenty knoflíkového článku (převzato z [30]).



Obr. 8: Hranolový článek (převzato z [30]).

Obr. 9: Vakový typ článku (převzato z [28]).

Výhody a nevýhody li-ion akumulátoru lze shrnut do následující tabulky.

Tab. 3: Shrnutí výhod a nevýhod lithium-iontového akumulátoru: [31]

Výhody	Poznámka
Malá hmotnost	díky použitým elementům (C, Li) ~38,4 g. [32]
Malé samovybíjení	~5 % za měsíc, oproti NiMH 20 % za měsíc
Absence paměťového efektu	opakovaným vybíjením na stejnou hloubku se mění struktura záporné elektrody, což se projeví poklesem napětí o 50-100 mV
Recyklovatelnost	„Technologie jsou víceméně hotové“ [33]
Vysoká hustota energie	V případě grafitové anody a katody $LiCoO_2$ je specifická energie 766 Wh/kg vyšší než v porovnání s olověnými akumulátory (171 Wh/kg) [34]
Velký počet vybíjecích a nabíjecích cyklů	knoflíkové články vykazují ~85 % zbylé kapacity po 500 cyklech při rychlosti vybíjení 1C, vybíjecím napětí 3 V a nabíjecím 4,2 V, udává se až ~2000 cyklů u válcových cel. LTO zvládá 3000-7000 cyklů). [34][35][36]
Vysoké jmenovité napětí	Grafit s katodou $LiCoO_2$ ~3,6 V, v případě katody $LiNiO_2$ ~3,7 V
Nevýhody	**Poznámka**
Životnost	2-3 roky od data výroby, nemusí být ani použita
Omezené pracovní teploty	doporučená minimální teplota je -20 °C a maximální 60 °C. [32]
Degradace komponent	Jsou-li vystaveny zvýšené teplotě, degradují zrychleně
Nesmí se úplně vybít	Jsou okamžitě zničeny. Je potřeba externí ochrana proti podvybíjení a přebíjení, aby nedošlo k vytváření nežádoucích sloučenin.
Vysoké bezpečnostní nároky	Lithium-iontové akumulátory se řadí k bezpečným systémům. Vzhledem k možnosti požáru se klade velký nárok zejména na kvalitu konstrukce. V průměru jsou 2-3 výrobky z miliónu vadné.
Vyšší cena	Ceny Li-ion akumulátorů klesají. Ceny akumulátorů pro automobily se nyní pohybují ~227 USD/kWh. V roce 2020 se očekává 184 USD/kWh. [37]

3 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI LITHIA

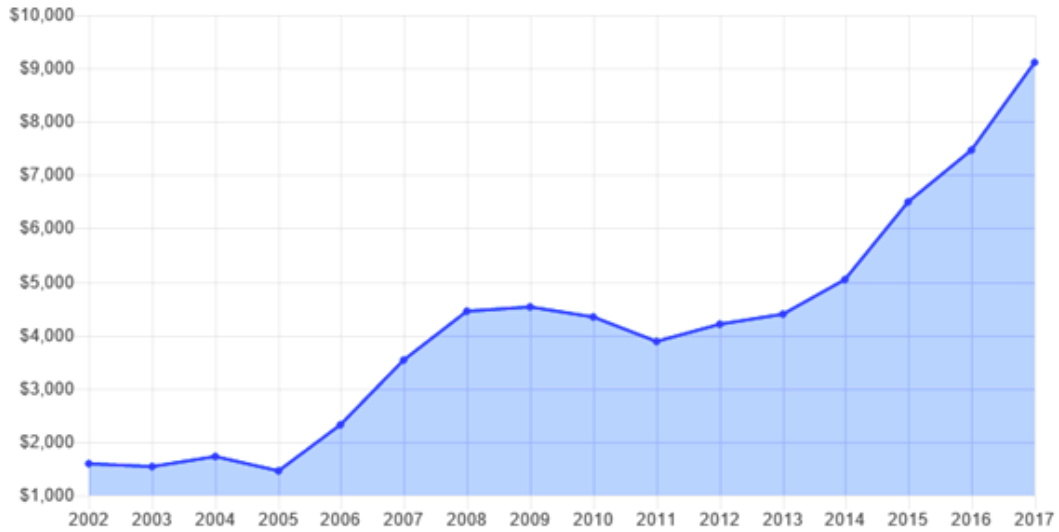
Původ lithia sahá až k samotné primordiální nukleosyntéze, kdy se ~1 s až ~3 [s] po Velkém třesku spolu s dalšími lehkými nuklidy (D, ^{3}He, ^{4}He aj.) začal formovat izotop atomu ^{7}Li. [38] Jedná se o nejlehčí prvek z 1. periody skupiny A Mendělejevovy periodické tabulky prvků zvané alkalické kovy. Je to dobře elektricky i tepelně vodivý, měkký a lehký kov s hustotou 0,534 g·m^{-3}, jehož relativní atomová hmotnost A_r činí 6,941 kg·mol^{-1} a v jednotce hmotnosti disponuje nejvyšší energetickou hustotou. Neutrální atom má středně velký poloměr 167 pm. [39] V jádře tři protony a čtyři neutrony, v elektronovém obalu tři elektrony, z toho dva zaplňují 1s^2 orbital a poslední nepárový valenční tvoří 2s^1 orbital. Na řezu je stříbrobílý, lesklý a řadí se mezi neušlechtilé kovy. [40] Při pokojové teplotě je v pevné fázi, taje při 180,5 °C a teplota varu činí 1342 °C. [41]

První ionizační potenciál lithia, tedy taková velikost energie, která klade odpor vůči ztrátě valenčního elektronu, je velmi malý, což je pro alkalické kovy specifické a činí 5,45 eV. [43] Snadno tedy dosáhne elektronové konfigurace předchozího vzácného plynu, a proto je také velmi reaktivní. [40][43] Z chemického hlediska jde o prvek s malou hodnotou elektronegativity, která činí 0,98 [-]. Tato nízká hodnota udává zejména mimořádnou schopnost atomu darovat elektron chemické vazbě. [40][7]

3.1 Výskyt lithia v přírodě a současná situace

V přírodě se lithium vyskytuje v takových sloučeninách, ve kterých figuruje zejména jako jednomocný. Přírodní lithium je směs dvou stabilních izotopů ^{7}Li, který tvoří 92,41 % výskytu a zbytek izotop ^{6}Li. [44] Jejich průměrný obsah v zemské kůře činí 65 ppm. Celkem bylo popsáno již 131 nerostů s obsahem lithia, neboť se v přírodě vyskytuje jen ve sloučeninách, a to hlavně s draslíkem s sodíkem aj. Minerálem s největším obsahem lithia je avšak LiF (griceit). [40]

Dle nejnovějších statistických údajů k 31. 12. 2016 je v ČR celkem 5 evidovaných ložisek, a to v Krušných horách v obci Cínovec, v Horním Slavkově a Krásnu. [45][46] Z posledního průzkumu na Cínovci na konci roku 2016 plyne, že lze z těchto ložisek získat ~1,2 Mt až 1,4 Mt Li ve formě vysoce čistého Li_2CO_3, což odpovídá ~6 % celosvětových zásob. [46]- [50] Největší světová naleziště bohatá na tento kov se nachází hlavně v Chile (9 Mt), Bolivii (7,5 Mt), USA (6,7 Mt) a v Argentině (6,5 Mt). [51] Nejvíce lithia na Zemi produkují však Chile (36 %) spolu s Austrálií (41,2 %). [45] Celosvětové zásoby se odhadují na ~42,7 Mt a jeho tržní cena za tunu stále stoupá, předpovídá se i další exponenciální růst. Momentálně se jeho cena pohybuje v průměru kolem ~9000 USD/t, jak ukazujeObr. 10. [48][51][52]



Obr. 10: Vývoj cen lithia od roku 2002 do 2017. Rok 2017 představuje nárůst oproti 2016 o 18 % (převzato z [52]).

3.2 Výroba lithia

Pro bateriový průmysl je důležitá čistota získaného Li_2CO_3, která by měla obsahovat po purifikaci co nejméně sodíku. Technická čistota odpovídá 99,95 %, zatímco pro použití v bateriích je vyžadována o řád vyšší ~99,995 %. [13]

Na Cínovci je kvalitní hornina bohatá na tzv. lepidolit ($K(LiAl)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH,F)_2$), který se však musí získat z horniny technologickými procesy. [40] Zdejší horniny jsou totiž bohaté na železo, které se musí nejprve odseparovat silnými magnety. Následně se vytvoří koncentrát tak, že se ruda rozemele, rozdrtí a separují se užitkové minerály. Z tohoto koncentrátu lze chemickými procesy získat díky zdejší kvalitní hornině vysoce čisté Li_2CO_3 (99,56 %). [49][53]

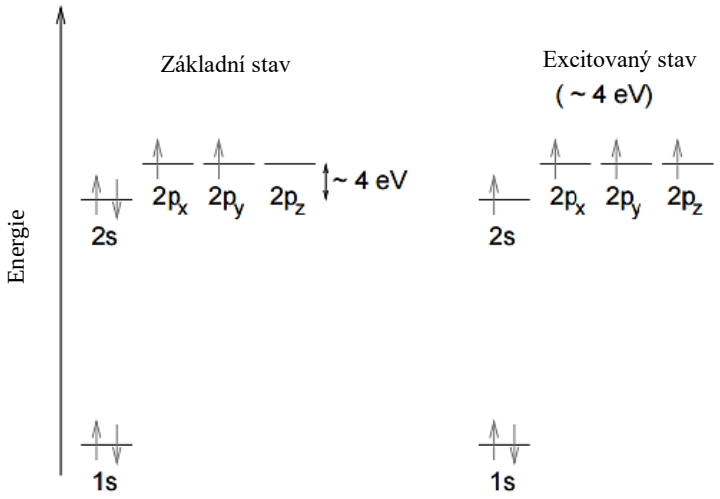
Výroba se provádí také ze směsí spodumenu ($LiAlSi_2O_6$), který se nejprve louhuje v kyselině sírové za vzniku roztoku Li_2SO_4. Dále se působením Na_2CO_3 lithium převede do málo rozpustné sloučeniny Li_2CO_3. Rozpuštěním v HCl vznikne ~55 % LiCl. Další část výroby se elektrolýzou těchto roztavených směsí (LiCl a KCl) při teplotě 450 °C a napětí 6,5 V na železné katodě vylučuje velmi čisté lithium s malou koncentrací draslíku, přičemž proudová hustota přitom činí až 20 A. Ke snižování teploty taveniny se při elektrolytické výrobě navíc přidává uhličitan lithný Li_2CO_3. [40]

4 GRAFIT JAKO ZÁPORNÝ ELEKTRODOVÝ MATERIÁL

Grafit je přirozeně se vyskytující 3D alotropií uhlíku, šestý prvek periodické tabulky prvků patřící mezi nekovy a čtvrtý nejhojnější prvek ve vesmíru. Disponuje molární hmotností 12,0107 $g \cdot mol^{-1}$ a v porovnání s atomem lithia je poloměr jeho neutrálního atomu menší (67 pm). [54] V jádře má šest protonů a v základním stavu s celkem šesti elektrony v elektronovém obalu dosahuje elektronové konfigurace helia a zbylé čtyři elektrony jsou valenční, uloženy ve sférické slupce ($2s^2$) a 3D slupce ($2p^2$). [55][56] V porovnání s atomem lithia má dle Paulingovy stupnice větší hodnotu elektronegativity 2,55 [-]. To znamená, že dobře drží své vazebné elektrony a dobře vytváří vazby s elektropozitivními prvky, jako je například právě lithium. [55][57]

4.1 Formy uhlíku

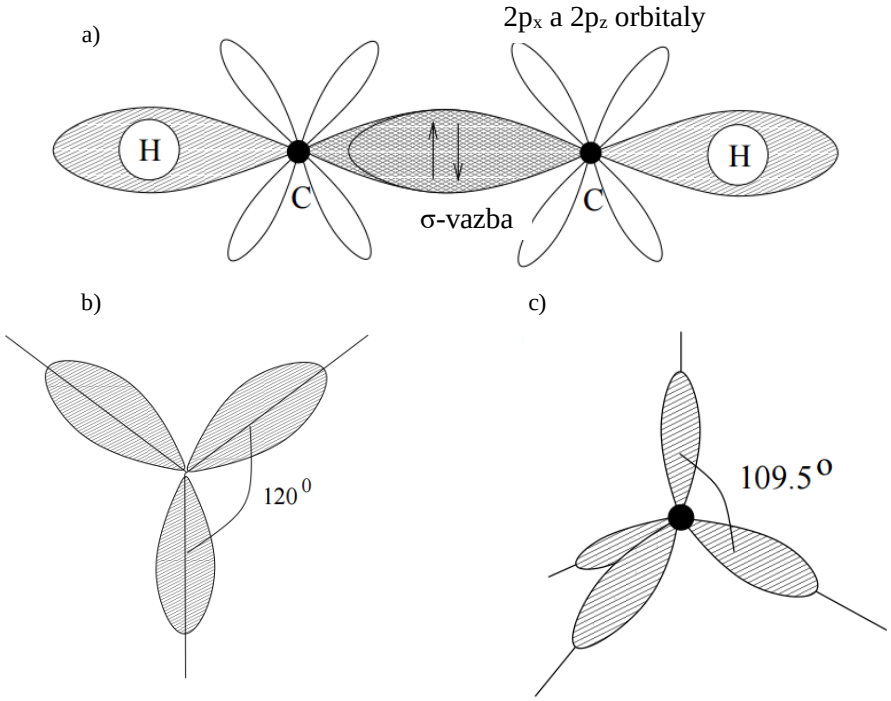
Uhlík se v přírodě vyskytuje ve 3D krystalické i amorfní formě zvané grafit a disponuje tvrdostí podle Mohse 0,5 [-]. Dále také v krystalické formě jako diamant s sp^3 hybridizovanými atomy, což značí, že všechny jeho elektrony jsou lokalizovány v kovalentních σ-vazbách zajišťující jeho nejvyšší, desátou pozici ve škále tvrdostí podle Mohse a vykazuje nulovou elektrickou vodivost. [57] Existují však další důležité krystalické alotropie uhlíku. Mezi nejdůležitější patří grafen, který může být zpětně upraven do 3D formy grafitu, srolován do 1D formy zvané uhlíkové nanotrubice i sbalen do bodové (0D) formy zvané fullereny. [59] Jako další modifikaci lze uvést karbyn. Ten je taktéž předmětem výzkumu hlavně díky obrovské ploše pro ukládání lithných iontů (~11000 $m^2 \cdot g^{-1}$) i velmi vysoké specifické kapacitě až 4840 $mAh \cdot g^{-1}$, která ~12krát převyšuje specifickou kapacitu proudotvorné sloučeniny grafitu LiC_6 sloučeninami $Li_{12}C_6$ a $Li_{13}C_6$. [61]



Obr. 11: Vnitřní excitace elektronů v atomu uhlíku nastávají po dodání ~4 eV a elektronová konfigurace sp^2 hybridizovaného atomu uhlíku (převzato z [62]).

4.2 Od grafenu po grafit

Uhlík je unikátní prvek v tom, že po dodání vazebné energie se atom dostane do tzv. valenčního excitovaného stavu. To znamená, že je elektron excitován z 2s do 2p orbitalu, ve kterém obsadí prázdnou slupku $2p_z$ a atom přejde do energeticky výhodnějšího stavu umožňující vytvářet velmi silné kovalentní vazby, protože všechny čtyři orbitaly budou přesně z poloviny zaplněny nepárovými elektrony, jak je znázorňuje Obr. 11 Za podmínky, jsou-li valenční orbitaly zaplněny aspoň jedním elektronem, mají vhodnou symetrii a nejsou energeticky rozdílné, dojde k tzv. hybridizaci neboli tvarovému a energetickému spojení orbitalů různých typů za vzniku hybridních orbitalů. [63][64] „Energie hybridních orbitalů je vždy průměrem energií původních atomových orbitalů“. [24] V případě atomu uhlíku mohou nastat tři základní druhy hybridizace, a to sp, sp^2, sp^3, jak je znázorněno na obrázku dole. [63][64]

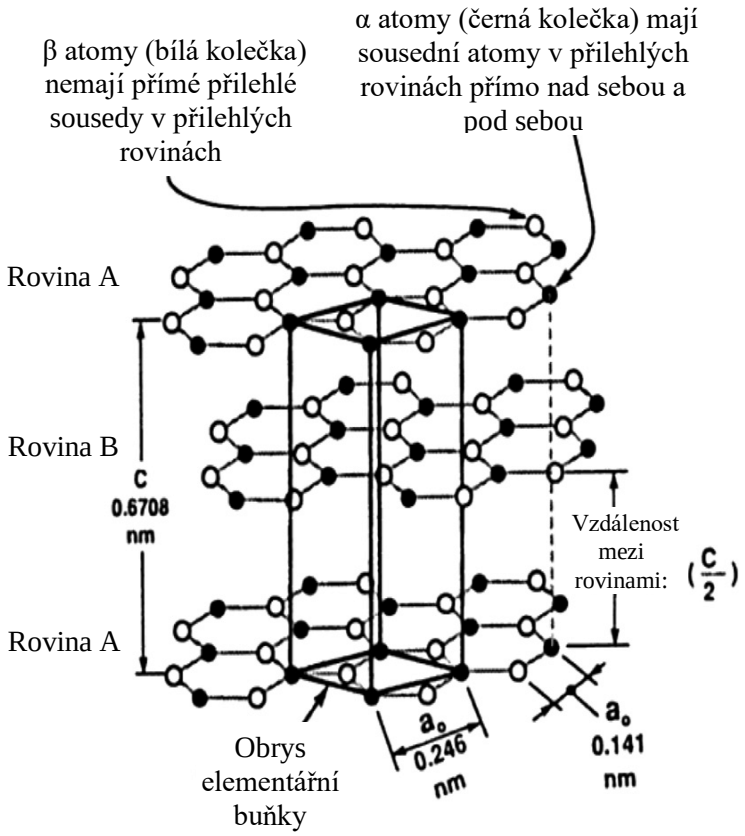


Obr. 12: a) příklad lineární sp^1 hybridizace, zde acetylen (H-C≡C-H), opačné šipky reprezentují spiny vazebných elektronů tvořící silnou kovalentní σ-vazbu, kterou zpevňují orbitaly $2p_y$ a $2p_z$ b) planární hybridizace sp^2 ve tvaru rovnostranného trojúhelníku typická pro rovinu grafenu c) hybridizace sp^3 vyskytující se v diamantu (převzato z [62]).

Grafit i uhlíkové nanostruktury jsou tvořeny sp^2 hybridizovanými atomy, kde je jeden orbital 2s sjednocen se dvěma dalšími orbitaly 2p ($2p_x$, $2p_y$). To znamená, že každý atom uhlíku má 3 hybridizované orbitaly podílející se na vzniku směrových kovalentních σ-vazeb určující tvar strukturní jednotky, v tomto případě rovnostranný trojúhelník. [63] Zbylý nehybridizující orbital $2p_z$ je kolmý (nad i pod) k hybridním sp_x a sp_y. Spojením dvou isolovaných atomů uhlíku dojde ke sdílení párů elektronů a k překlenutí vytvořené σ-vazby kovalentní π-vazbou prostřednictvím sdílených π-elektronů. V celém jednom prstenci atomů uhlíku (tzv. Brillouinově zóně znázorněné na Obr. 15) je situace podobná s tím rozdílem, že se π-orbital překrývá se všemi třemi sousedními. Páry π-elektronů se ale neudrží pouze mezi dvěma atomy, jsou tzv. delokalizovány a mohou se nacházet kdekoliv v rámci systému π-orbitalů celé uhlíkové sítě. [55][63][65]

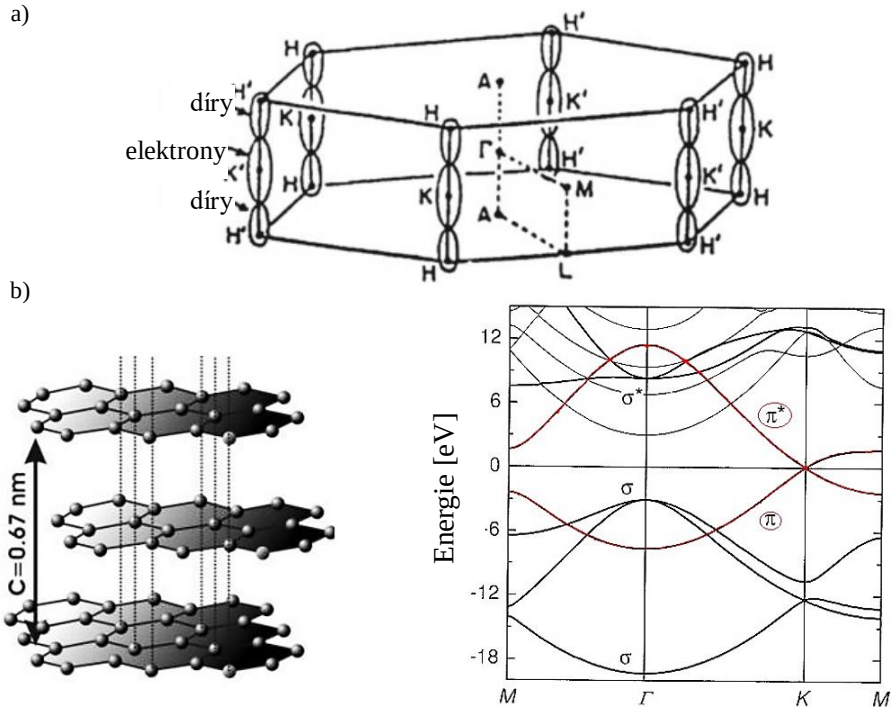
Obr. 13: Tři nově vytvořené hybridizované orbitaly – první se vytvořil z orbitalu 2s a dva z orbitalu 2p [65]

Grafit je specifický svou vrstvenou strukturou těchto 2D grafenových mříží, jak znázorňuje Obr. 14. Jedná se taktéž o sp^2-hybridizované atomy C s tím rozdílem, že $2p_z$ orbital, účastnící se π a π*-vazby s vrchním a spodním atomem C, vyvolává tzv. slabé Van der Waalsovy síly, kterými atom váže sousední atomy rovnoběžných sousedních vrstev s odstupem 3,4 Å.



Obr. 14: Schéma uspořádání grafenových vrstev v grafitu (převzato z [66]).

Jelikož se jeho valenční a vodivostní pásy překrývají, může lehce excitovat elektrony a dobře elektricky vodit, neboť se elektrony, podobně jako v grafenu, chovají jako tzv. Diracovy fermiony. [55][67] Ty se liší od „obyčejných“ elektronů v tom, že se pohybují konstantní rychlostí (300krát menší než rychlost světla) a jejich energie neroste se čtvercem rychlosti, ale mění se, jako u fotonů, nepřímo úměrně s vlnovou délkou. [68] Tato lamelární struktura je velmi anizotropní, například co se týče vodivosti, podél rovin vede 3000krát lépe než napříč rovinami. V tomto směru jeho měrná rezistivita dosahuje $3 \cdot 10^{-3}$ Ω·m. [7][59][69][70][71]

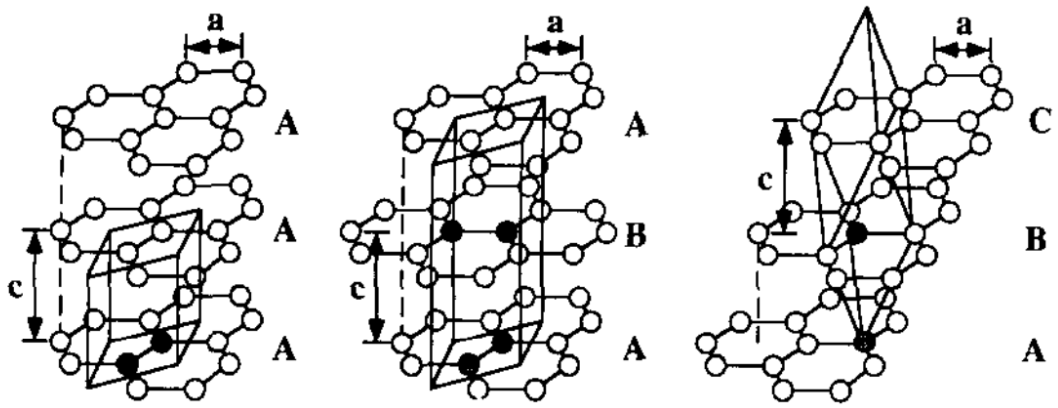


Obr. 15: a) konvenční Brillouinova zóna pro popis hexagonální jednotky grafitu o výšce 2π/c, kde Γ značí centrum zóny, H a H‘ jsou rohy Brillouinovy zóny, horní a dolní okraje v centru jsou A, středy stěn se značí M, středy hran zóny jsou K a K‘, L značí středy spodních hran [67] b) Vlevo je znázorněna krystalová struktura grafitu a vpravo jeho pásová struktura, kde se v horizontálním směru M-Γ-K Brillounovy zóny π a π* orbitaly protínají v bodě K. Překryv orbitalů zvyšuje pravděpodobnost excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu, a to nezávisle na vlnové délce. (převzato z [55])

Grafit je jedním z historicky nejúspěšnějších anodových materiálů pro lithium-iontové akumulátory, a to zejména díky jeho dobré chemické stabilitě, malé změně objemu při interkalaci i extrakci lithných kationtů do/ze struktury grafitu v rozmezí 4-12 %. Naopak mezi jeho nevýhody patří vyšší nevratná kapacita a malá kolumbická efektivita. [72] Grafit disponuje teoretickou kapacitou hlavní proudotvorné sloučeniny LiC_6 372 $mAh \cdot g^{-1}$ s interkalačním potenciálem ~0,5 V Li/Li^+ (Li^+ je v roztoku). [73][74][75] Tyto charakteristiky i jeho nízká cena udávají, že jde o hojně využívaný záporný elektrodový materiál. [7][76] V bateriovém průmyslu se také dbá na čistotu použitého grafitu, který musí splňovat 99,99 %. Toho je možné dosáhnout speciálními procesy čištění. [7][77]-[82]

4.3 Stacking

Proces, jakým se na sebe postupně skládají grafenové vrstvy, se nazývá stacking, díky kterému lze rozlišit různé struktury grafitu. [7] Existuje několik základních druhů uspořádání rovin grafitu, které ovlivňují jeho vodivost a jsou různě termodynamicky stabilní. Jednotlivé plástve se označují indexy A, B, i C podle toho, jakým způsobem jsou vůči sobě posunuty. Na Obr. 16 jsou znázorněny příklady takových uspořádání. [7][62][77][80][81]



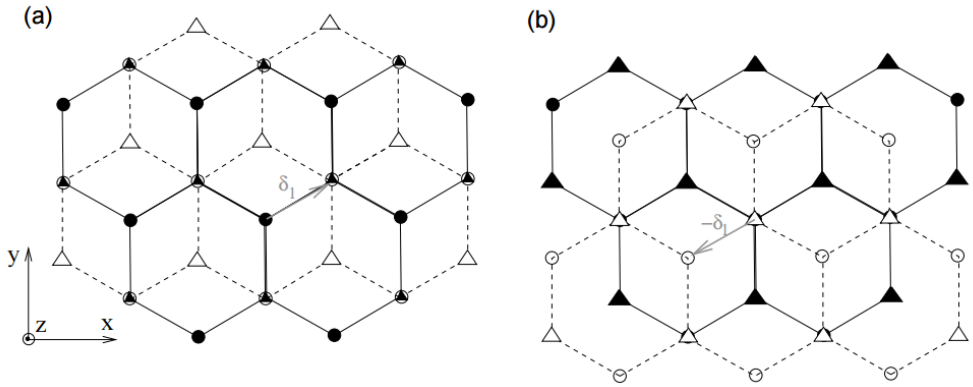
Obr. 16: Základní možné typy uspořádání rovin grafitu: vlevo je znázorněna klasická hexagonální struktura, uprostřed tzv. Bernalova struktura a vpravo uspořádání klencové (převzato z [83])

Termodynamicky nejstabilnější uspořádání vrstev grafitu je tzv. {ABAB…}, které se utváří během procesu grafitizace už při nízkých teplotách v rozmezí 1000-1500 °C. Jednotlivé atomy uhlíku nově obsazující energeticky nejvýhodnější stavy (s vazebnou energií E_b≈23,67 meV/atom) [84] se orientují soustředně k centrům hexagonů plástve, kterou překládají ve vzdálenosti ~3,334 Å. V tom případě bude další vrstva posunuta v tomto směru vektorem δ_1 (viz Obr. 17) o velikosti vzdálenosti mezi atomy a=0,142 nm v rovině, který pravidelně mění svou orientaci (tzv. Bernalova struktura). Podobně je to v případě {ABCA…} termodynamicky metastabilního uspořádání (tzv. klencového) s tím rozdílem, že se další vrstvy posouvají vždy o souhlasně orientovaný vektor δ_1. To se oproti Bernalovu uspořádání dále liší větším rozestupem vrstev ~3,340 Å vlivem nižší vazebné energie π vazeb E_b≈23,20 meV/atom. [62][84]

Vedle těchto dvou základních uspořádání existuje také další, z nich nejméně stabilní {AAAA…} struktura, která se však rozpadá na klencové či jiné, hybridní, uspořádání, např. {ABAC…}, {ABCB…} aj. Tento typ má všechny atomy uhlíku uloženy přesně pod sebou. Jelikož je toto uspořádání atomů uhlíku energeticky méně výhodné než v předchozích případech (vazebná energie mezi vrstvami je E_b≈14,15 meV/atom), vzdálenost mezi vrstvami proto bude největší ~3,622 Å. [84][86]

Je však přirozené, že mohou být vrstvy složeny z části i náhodným způsobem, tzn. jedno uspořádání může být substituováno do druhého. V přírodě se obecně vyskytuje nejčastěji Bernalovo uspořádání s ~30 % klencového grafitu. [62][86][87]

K posunu může dojít také kolem svislé osy. Existuje totiž také tzv. turbosrtatický (amorfní) grafit, který je charakteristický právě tímto rotační posunem při jeho skládání a také velkým množstvím dalších defektů. Proto jsou vazby mezi rovinami slabší než u krystalického a takový grafit lze použít jako mazivo. [62][88]



Obr. 17: Dvě možnosti posunu dvou přeložených grafenových vrstev: a) svrchní vrstva (bílé značky, přerušované čáry) posunuta o vektor $+\delta_1$ vůči spodní vrstvě (černé značky, plné čáry) tak, že body A‘ (bílá kolečka) překrývají B (černé trojúhelníky) b) svrchní vrstva přeložena o vektor $-\delta_1$ vůči spodní vrstvě, přičemž B‘ (bílé trojúhelníky) překrývají body A (černá kolečka) (převzato z [62])

Grafit se chová podobně jako polovodič s tou výhodou, že lze měnit velikost zakázaného pásu v závislosti na způsobu uspořádání jeho vrstev. Jednoduchá hexagonální struktura {AAAA…} je nejméně vodivá s šířkou zakázaného pásu ~1,6 eV oproti klencové ~8,1 meV a Bernalově ~28,1 meV. To je způsobeno absencí protivrstvy, která mezi souhlasnými hexagonálními rovinami funguje jako vodivostní most. Z pohledu vodivosti je nejlepší tedy {ABCA…} právě díky tomuto výhodnému posunutí vrstev pro přenos elektronů. [7][89]

4.4 Přírodní grafit

Zdroje přírodního grafitu lze nalézt všude kolem nás. Formuje se vlivem vysoké teploty a tlaku. Purifikací je možné dosáhnout vysoce krystalizovaného přírodního grafitu s dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. Přírodní grafit dělíme podle přirozeně vytvořené struktury na vločkový, žilní a mikrokrystalický (amorfní). Cena přírodního grafitu se dle webu alibaba.com pohybuje kolem 1000 USD/t. [76][7]

Přírodní grafit je z většiny tvořen Bernalovo, ~5-15 % klencovým uspořádáním, turbostratickým grafitem a uhlíkatou hmotou s částečným i nulovým uspořádáním. Přírodní grafit disponuje malým výskytem poruch, což udává jeho malou rezistivitu, protože poruchy zkracují střední vlnou dráhu nosičů náboje, jako je tomu např. v syntetickém grafitu. [7]

Přírodní grafit je oproti syntetickému grafitu (viz kapitola 4.5) levnější zejména kvůli menšímu počtu výrobních kroků při výrobě. Proces začíná rozdrcením vstupního materiálu, tzv. měkkého uhlíku.

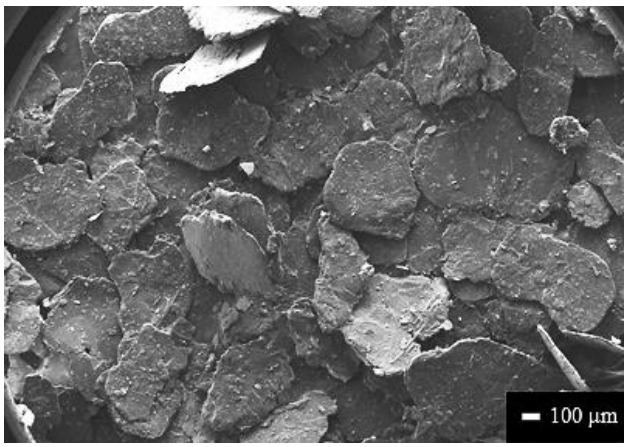
Měkký uhlík se získává procesem sintrace např. asfaltu, dehtu, černého uhlí i jiných organických prekurzorů. V případě tzv. Soft Carbon Black, který se používá jako přísada v záporných lithium-iontových materiálech, se získává spalováním odpadních produktů při rafinaci ropy nebo také ethynu v kyslíkové atmosféře. Jedná se o velice izotropní materiál, neboť jeho hlavní složku tvoří neuspořádaný uhlík.

Naopak u tzv. tvrdého uhlíku nedochází ani při extrémních teplotách nad 3000 °C ke grafitizaci v požadovaném měřítku. Proto se po následném mletí a přesívání se tento materiál tepelně žíhá, aby se vytvořila požadovaná morfologie a poté se čistí a purifikuje. Tvrdý uhlík však představuje alternativu hojně užívaného měkkého uhlíku, neboť vykazuje vratnou kapacitu větší než 500 $mAh \cdot g^{-1}$. Při výrobě Hard Carbon Black teplota reaktoru překračuje 1900 °C, zatímco u Soft Carbonu Black nepřekračuje 1600 °C. [7][90]

Ve struktuře tvrdého uhlíku je díky jeho neuspořádanosti více prostoru pro ukládání lithných iontů, které však touto strukturou difundují velmi pomalu, což přispívá k jeho malé coulombické účinnosti. Tomu se snaží výrobci předejít například přidáním oxidací povrchu, fluorací nebo především přidáním vrstvy z měkkého uhlíku. Další nevýhodou je jeho malá životnost a schopnost snášet vysoké proudy. Naopak tomu je v nanoporézním tvrdém uhlíku, kde difundují atomy lithia mnohem rychleji a vysoké proudy snáší lépe. [91]

4.4.1 Vločkový grafit (šupinkový)

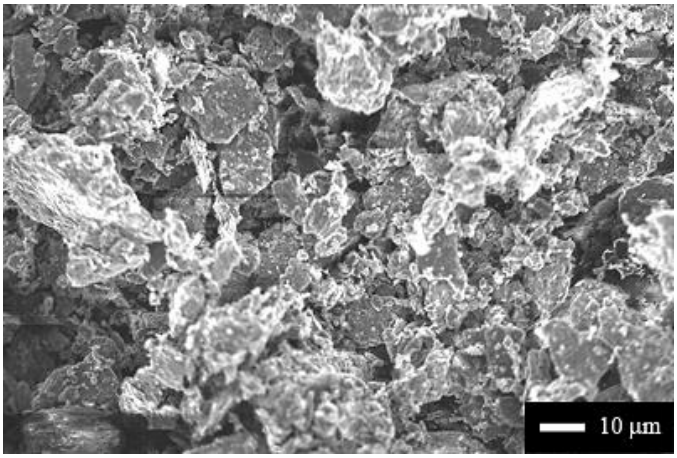
Jeho strukturu tvoří vločky s různou velikostí (viz Obr. 18). Právě tento parametr charakterizuje vlastnosti materiálu. Získává se z karbonových slojí, hlavně v Číně, Brazílii, Kanadě a Africe s 5–40 % čistotou a vločkami v průměru ~2,5 mm. Nejvhodnější je při těžbě získat co největší vločky, neboť výroba velkých šupin z malých není možná. Mechanickou, tepelnou a chemickou cestou lze vytvořit vločky s průměrem v řádu mikrometrů. Pomocí mechanické separace a flotace lze dosáhnout čistoty až 99,5 %. Vločkový grafit je nejznámější a tvoří podíl ~40 % trhu. Disponuje dobrou elektrickou, tepelnou vodivostí a chemickou stálostí. [76][7]



Obr. 18: Vločkový grafit o průměru vloček ~150 µm (převzato z [93]).

4.4.2 Mikrokrystalický grafit (amorfní)

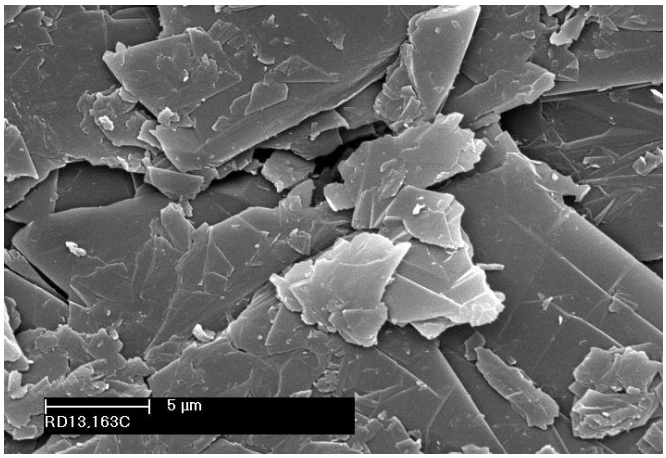
Tento typ, jehož morfologie je znázorněna na Obr. 19, je nejfrekventovanější a tvoří kolem 60 % trhu s grafitem právě díky jeho nízké ceně zejména kvůli malé čistotě. Typická grafitová morfologie v tomto typu grafitu není viditelná, a proto se nazývá amorfní. Získává se z antracitových uhelných slojí, jehož krystalická složka dosahuje ~75 %. Jeho čistotu lze ještě zvýšit až na 85 % náročným procesem mechanické separace, flotace a dále také chemickými metodami. V lithium-iontových akumulátorech se přidává do elektrodových hmot ke zlepšení vodivosti. Amorfní grafit však vede hůře elektricky než vločkovým grafit. [76][7]



Obr. 19: SEM snímek amorfního grafitu s ~80 % obsahem uhlíku a průměrem šupin přesahujícím 44 µm (převzato z [94]).

4.4.3 Žilní grafit

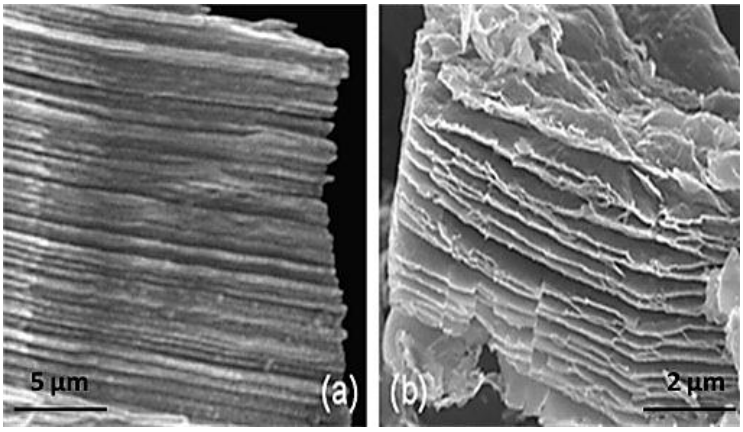
Je málo frekventovaným typem přírodního grafitu vzhledem k jeho vzácnému výskytu. Vzhledem k jeho vysoké čistotě a stupni krystaliniky jej není třeba dále zpracovávat. Jde o nejžádanější a nejcennější formu grafitu. Těží se zejména na Srí Lance, jeho struktura je zobrazena na Obr. 20. [76][7]



Obr. 20: SEM snímek žilního grafitu s šupinami s průměrem větším než 5 µm (převzato z [95]).

4.4.4 Expandovaný grafit (nabobtnaný grafit)

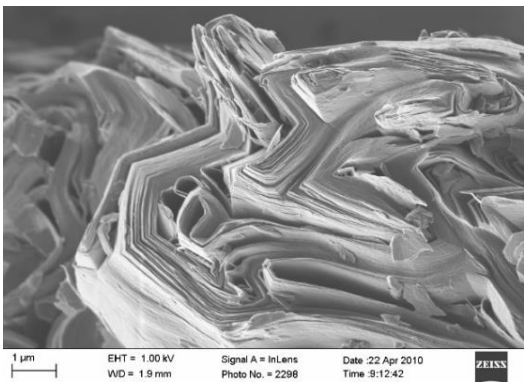
Pod pojmem expandovaný grafit se rozumí upravený vločkový grafit, jenž zvětšil svůj objem až 300krát. Proces výroby nejprve zahrnuje úpravu uhlíkové struktury oxidačním činidlem, například kyselinou sírovou, která oxidací způsobí odebrání valenčních elektronů atomů uhlíku. Tímto krokem se sníží jejich aktivační energie, která je nyní vhodná pro průběh další chemické reakce, a to redukci zbylého aniontu kyseliny sírové. Tento interkalát vytváří mezi vrstvami stabilní sloučeninu s atomy uhlíku. Následkem prudkého zvýšení teploty (800–900 °C) se díky přítomnosti vzduchu vytvoří produkty plynné fáze, které působí na vrstvy dostatečně velkým tlakem na to, aby je od sebe oddálily. Pro výrobu jsou vhodné velké vločky, neboť dokážou pojmout velké množství plynu, který může při zvýšené teplotě uniknout malou plochou a tím dojde k vyššímu tlaku než u malých vloček. [76][7]



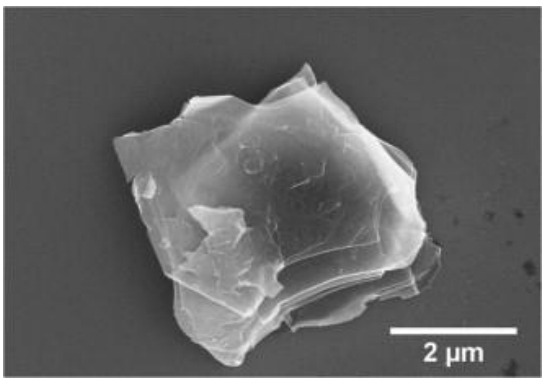
Obr. 21: SEM snímek: a) vločkový grafit, b) morfologie expandované grafitové vločky (převzato z [96]).

4.5 Syntetický grafit

Vstupním plnivem pro výrobu syntetického grafitu jsou různé materiály obsahující uhlík, např. uhlí, ropa či další přírodní nebo syntetické amorfní materiály. Proces výroby se nazývá grafitizace. Vlivem vysoké teploty dochází ke změně pevné fáze na kapalnou, následným přesunům atomů uhlíku a formováním jejich nových uspořádání se vytvoří struktura grafitu. Jeho struktura je zobrazena na obrázcích Obr. 22 a Obr. 23. Průběh tohoto procesu ovlivňuje výsledné vlastnosti vytvořené hmoty. [97]



Obr. 22: Částice syntetického grafitu při teplotě blízké grafitizaci je charakteristická náhodnou orientací krystalků grafitu a prázdnými místy (převzato z [98]).



Obr. 23: Komerční syntetický grafit s >99,5 % obsahem uhlíku (převzato z [99]). [100]

Při pokojové teplotě nedochází k žádným změnám, ale po dosažení tzv. kalcinační teploty (900–1200 °C) se pomalu začíná tvořit grafitová struktura za současného odstranění těkavé složky s nízkým bodem varu. Při další teplotní úrovni (1500–2000 °C) se v plynné fázi uvolňuje síra a vodík a dochází ke zvětšování objemu kalcinovaného grafitu. Nad 1800 °C se zrychluje formování grafitových vrstev a začíná se formovat požadovaná krystalická struktura. Počínaje teplotou pro konečnou grafitizaci 2600 °C se rychlost objemové expanze plniva začíná snižovat a až při 3000 °C se dosáhne požadovaných elektrických a tepelných vlastností, přičemž tento proces trvá až několik týdnů. Čím menší je hustota vytvořené hmoty, tím větší je její vodivost. Po následném ochlazení se získaný grafit upravuje procesem mletí, drcení a přesívání, upravuje pro požadovanou morfologii (např. granulí, prášku s požadovanou velikostí zrn aj). [97][7]

5 MATERIÁLY PRO LITHIUM-IONTOVÝ AKUMULÁTOR

5.1 Anodové materiály

Vedle grafitu existují také další anodové materiály, které však v komerčním měřítku nejsou tolik rozšířené, a to zejména z důvodu vysoké výrobní ceny, malé vratné kapacity a elektrodové vodivosti i velké objemové expanze. Od ideálního anodového materiálu se očekávají následující požadavky: [19][101]

1 Co největší povrch a efektivní plocha vystavená co nejvíce cestám pro interkalaci a extrakci lithných iontů

2 Malé změny v objemu během interkalace a extrakce pro dobrou cyklickou stabilitu a velkou vratnou kapacitu pro rychlé nabíjení. Vzhledem ke konstrukcím konvenčních elektrod nelze použít materiál překračující 6–8 % změny objemu. [102]

3 Velké rozměry pórů a krátké cesty pro co nejrychlejší difúzi lithných iontů, což ovlivňuje schopnost akumulátoru snášet vysoké proudy.

4 Co nejmenší vnitřní odpor, který umožní rychlejší nabíjení

5 Malý prahový interkalační potenciál pro Li, aby bylo dosaženo velkého pracovního napětí.

6 Nízká cena

7 Šetrný k životnímu prostředí

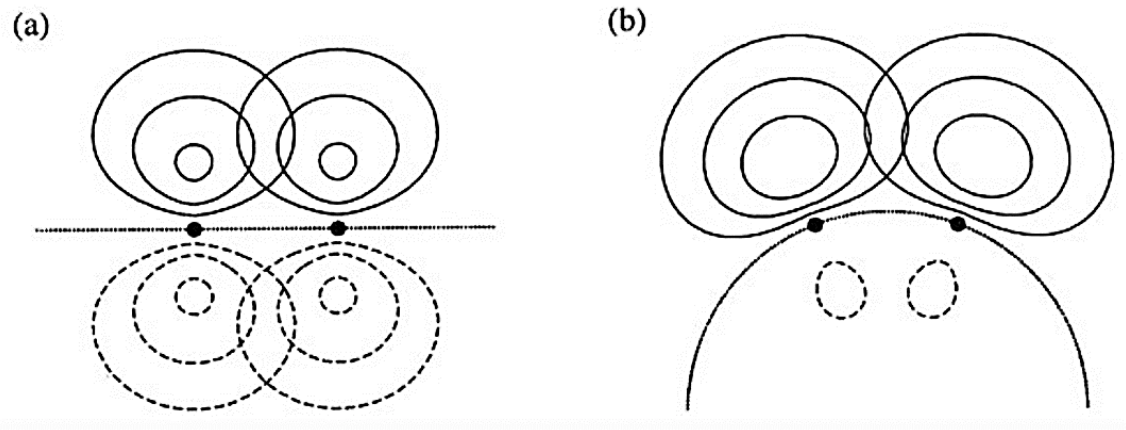
5.2 Pokročilé uhlíkové materiály

Ačkoliv je v současnosti nejpoužívanějším záporným materiálem grafit, současný výzkum se soustředí i na pokročilé uhlíkové materiály, jako uhlíkové nanotrubice (jednostěnné i vícestěnné), grafen či fullereny. Pod pojmem grafen se rozumí 2D krystal s atomy uhlíku, a to jednovrstvý i vícevrstvý s hybridizovanými sp^2 atomy uhlíku uspořádanými v šestihranech. [107]

Grafen vede elektrický proud oproti mědi mnohem lépe, jeho rezistivita je při běžné pokojové teplotě pouze 10^{-6} Ω·cm. [59][103][104] V dnešní době jej lze připravit několika metodami, a to mechanickou exfoliací teplotní dekompozicí SiC, epitaxním růstem grafenu, tak chemickou depozicí z plynné fáze a dalšími. [104] Akumulátor na bázi grafenu lze vystavit vyšším nabíjecím proudům a rychleji jej nabíjet. [105] Při interkalaci se vytváří hlavní proudotvorná sloučenina Li_2C_6 s teoretickou kapacitou 744 $mAh \cdot g^{-1}$, dvojnásobně vyšší než u grafitu. Grafen však trpí velkou počáteční irreversibilní kapacitou spojenou s velkou plochou pro ukládání lithných atomů a formování SEI vrstvy, malou počáteční coulombickou efektivitou a rychlým úbytkem kapacity. [106]

Jako další modifikaci lze uvést uhlíkové nanotrubice. Jsou to defakto listy grafenu sbalené do válců o průměru 1–100 nm a délce maximálně 100 μm. K tomu, aby se takovéto struktury vytvořily, muselo v síti atomů C dojít ke změně úhlů atomárních orbitalů. Ty mění celkový poměr vlnové funkce π a π*-orbitalů, které již k σ-vazbám nebudou kolmé, jak je tomu u grafenu. Toto zakřivení vytváří novou vlnovou funkci

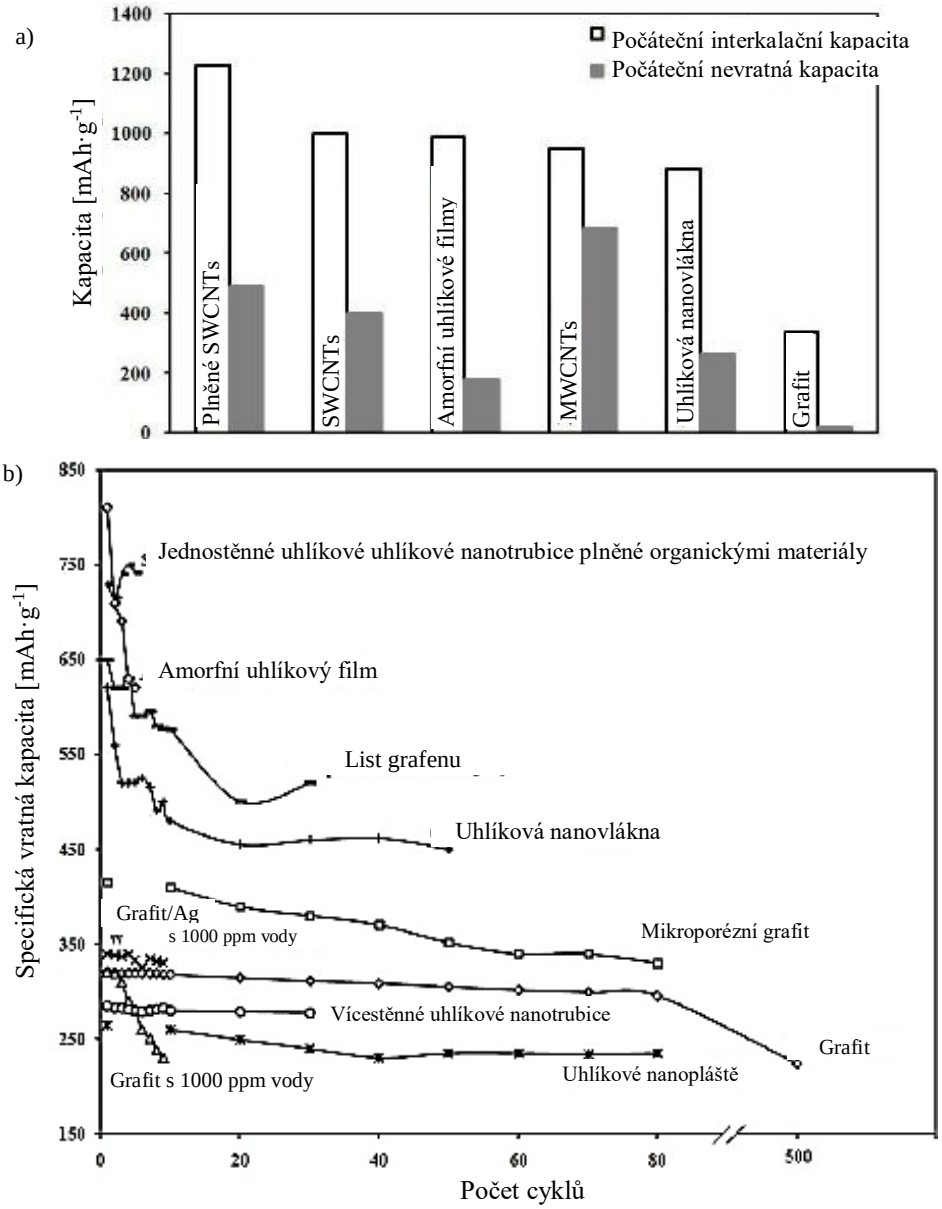
π-orbitalů, tzv. rehybridizovaný (smíšený) stav obsahující jak σ, tak s-orbitaly, viz Obr. níže. [67]



Obr. 24: a) π a π* orbitaly v grafenu b) přeuspořádání π a π* orbitalů v uhlíkových nanotrubicích (převzato z [67]).

Díky těmto vysokoenergetickým kovalentním vazbám jsou tyto struktury velice pevné a velmi dobře vedou elektrický proud.[57][107][108]Vyrábí se metodou analytického rozkladu plynů. [88] V lithium-iontových akumulátorech se uhlíkové nanotrubice používají jako aditivum do elektrodových hmot. V porovnání s Carbon Black dosahují o 10 % vyšší vratné kapacity. Velikost vratné kapacity anodové směsi na bázi uhlíkových nanotrubic přesahuje 1000 $mAh \cdot g^{-1}$, tedy ~3krát více než v případě grafitových anod, záleží však také na podmínkách experimentu. [7][109][110]

Na následujících obrázcích dole jsou znázorněny velikosti specifických kapacit a nevratných kapacit různých uhlíkových materiálů seřazených od největší první nabíjecí kapacity, které lze porovnat s grafitem. Je zde znázorněno, že největší kapacitou z vybraných materiálů disponují jednostěnné nanotrubice nanotrubice plněné koronenem (Filled SWCNTS) ~1227 $mAh \cdot g^{-1}$, při konstantním proudu 100 $mA \cdot g^{-1}$, avšak deinterkalační činila 736 $mAh \cdot g^{-1}$. Velkou irreversibilní kapacitu mají také jednostěnné nanotrubice (SWCNTs) a největší dokonce vícestěnné (MWCNTs).

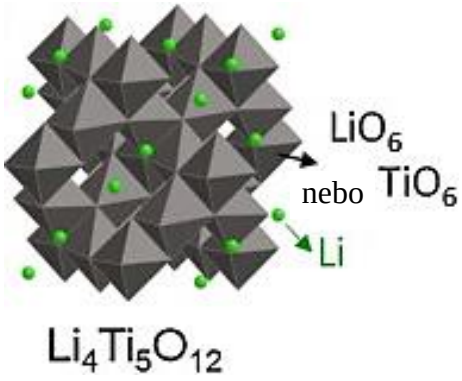


Obr. 25: a) První interkalační kapacity a nevratné kapacity různých uhlíkových materiálů. b) Velikosti specifických vratných kapacit různých uhlíkových materiálů v závislosti na počtu cyklů (převzato z [111]).

Interkalace mezi grafenové vrstvy, defekty, dutiny, hrany ve struktuře materiálu jsou požadovány pro dosažení vysoké kapacity. Zajímavý poměr velikosti první interkalační a deinterkalační kapacity má proto amorfní uhlíkový film (deponovaný na vrstvu Cu technikou magnetronového rozprašování), který vyústil s velkou vratnou kapacitou 812 $mAh \cdot g^{-1}$ při rychlosti nabíjení-vybíjení 0,2C s koloumbickou efektivitou 82 % kvůli malé tloušťce filmu, zanedbatelnému obsahu vodíku, malé poréznosti a povrchu. Podobné materiály jako uhlíkové materiály s obsahem antracitu aj. vykazují výrazně menší vratné kapacity ~410 $mAh \cdot g^{-1}$. [111]

5.3 Lithium titanát (LTO-lithium titan oxide)

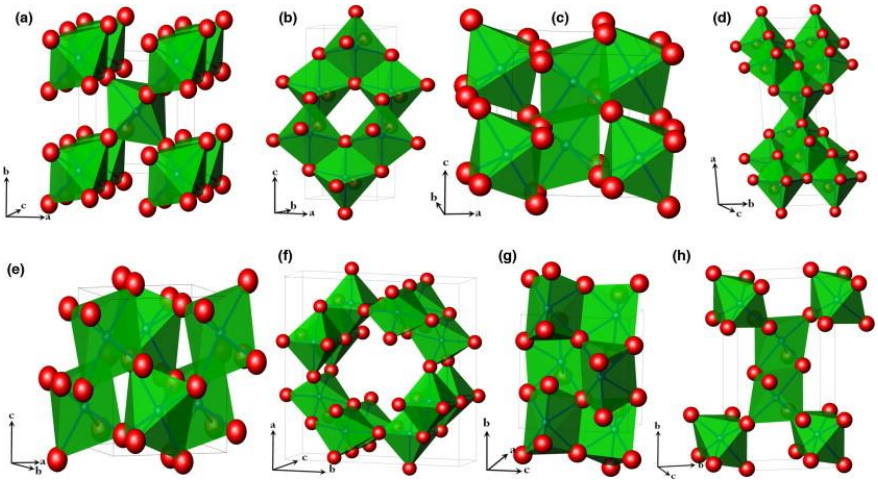
LTO vyniká zejména díky velkému počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů a může se chlubit svou malou změnou objemu při cyklování o 2-3 %. Mezi jeho další kladné vlastnosti patří dobrá elektrická vodivost, chemická stálosti a vyšší proudová zatížitelnost (kolem 10 C), která umožňuje rychlejší nabíjení. LTO krystalizuje v krychlové soustavě a tvoří nanostruktury. Jeho vysokým pracovním potenciálem (1,55 V oproti Li/Li^+) je zamezeno tvorbě dendridů. [25]



Obr. 26: Krystalická struktura LTO (převzato z [112])

5.4 Oxid titaničitý (TiO_2)

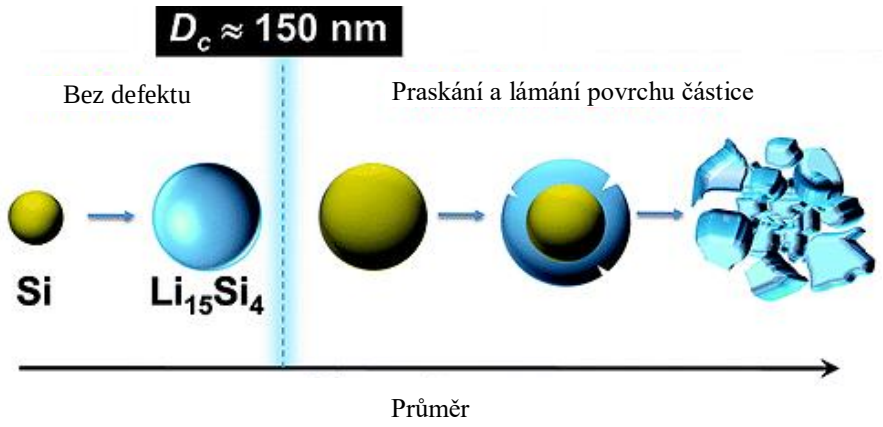
TiO_2 je levný, bezpečný a ekologický materiál, který je jako LTO dobře stabilní i při vysokých proudech, chemicky stálý a disponuje vysoký pracovním potenciálem 1,5 V oproti Li/Li^+. Krystalizuje v krychlové soustavě, viz Obr. 27:, a to ve formě antasu, rutilu i brookitu a bronzu. [113] Jeho velkou výhodou je mimo uvedené také rychlá difúze lithných iontů. Oproti grafitu má však nižší teoretickou kapacitu 335 $mAh \cdot g^{-1}$, hůře snáší velké proudy a má menší elektrickou vodivost. Zajímavé je, že se jeho nevratná kapacita po prvním cyklu skoro nemění. [19][113]



Obr. 27: Krystalické struktury TiO_2: a) rutil b) antas c) bronz d) brookit e) kolumbit f) hollandit g) baddeleyit h) ramsdellit (převzato z [114])

5.5 Křemík

Křemík je všude kolem nás, avšak v li-ion akumulátorech nelze použít z důvodu jeho vysoké změny objemu při nabíjení a vybíjení (400 %). Jedná se o velmi levný materiál, který se vyznačuje nejvyšší teoretickou kapacitou (4200 $mAh \cdot g^{-1}$). Oproti LTO a TiO_2 má nižší pracovní potenciál (0,4 V oproti Li/Li^+) srovnatelný s grafitem, ale trpí velkou nevratnou kapacitou. V praxi se křemík zkoumá zejména laboratorně a je mu věnována velká pozornost, například v kombinaci s uhlíkovými nanotrubicemi nebo fullereny, které se snaží rozpínání kompenzovat. Dokonce uhlíkové nanotrubice potažené křemíkem vykazují vysokou reverzibilní kapacitu až 3247 $mAh \cdot g^{-1}$. [113] Tato nevratná kapacita a objemová expanze lze však také snížit předdopováním struktury lithiem nebo zvýšením jeho poréznosti (větším rozmělněním částic nebo vytvořením 3D křemíkových nanostruktur, viz níže). [113][115][116]

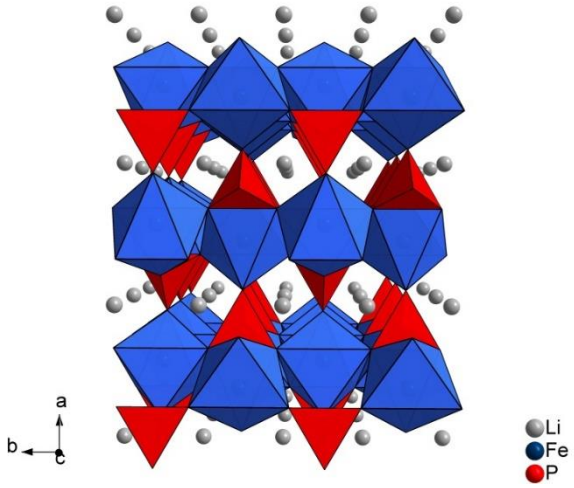


Obr. 28: Na nanočástici křemíku o čtyřech atomech připadne v případě plné lithiace na 15 lithných atomů. Je-li částice v průměru větší než $D_c \approx 150$ nm, interkalovaná struktura částice začne praskat a rozpadat se (převzato z [117]).

5.6 Katodové materiály

5.6.1 Fosforečnan lithno-železnatý ($LiFePO_4$)

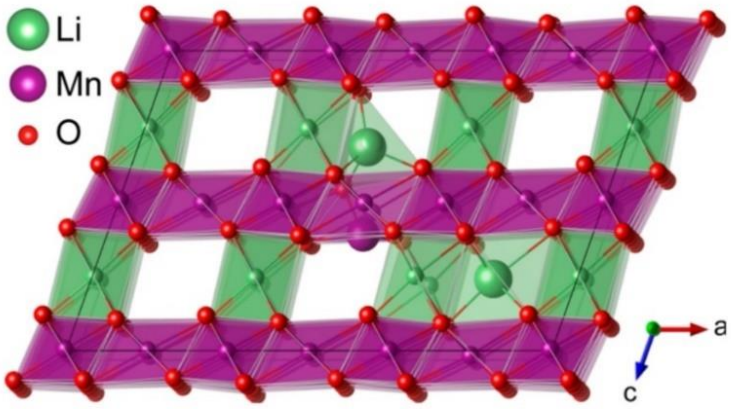
Charakteristickým rysem tohoto materiálu je, že krystalizuje v tunelové olivínové struktuře, jak je znázorněno na Obr. 29, díky které Li^+ snadno interkalují i deinterkalují. Vyznačuje se vysokou teoretickou kapacitou 170 $mAh \cdot g^{-1}$ a potenciálem vůči Li okolo 3,4 V. Výhodou je nízká cena, dobrá dostupnost a malá reaktivita s elektrolytem, ale za cenu malé vodivosti (10^{-9} $S \cdot cm^{-1}$).



Obr. 29: Olivínová struktura $LiFePO_4$ (převzato z [118]).

5.6.2 Oxid manganičito-lithný ($LiMn_2O_4$)

Tento materiál krystalizuje ve spinelové struktuře, viž Obr. níže. Jeho teoretická kapacita činí 285 $mAh \cdot g^{-1}$. Nevýhodou je, že při změně struktury se objem zvětší o 16 %, přičemž dojde ke změně struktury, proto se při cyklování využívá 4 V vybíjecí plato, které však snižuje kapacitu na 148 $mAh \cdot g^{-1}$. Dosažitelná kapacita je v praxi kolem 110 $mAh \cdot g^{-1}$ kvůli obtížnosti interkalace a deinterkalace. Výhodou je nízká cena a dobrá teplotní stabilita. Nevýhodou je volba menšího zatížení, aby bylo dosaženo vyšší kapacity.



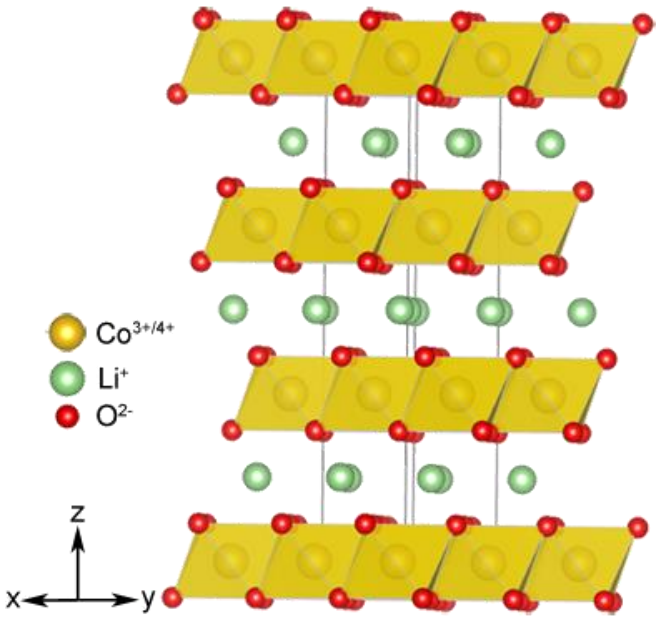
Obr. 30: Krystalická struktura $LiMn_2O_4$. (převzato z [119]).

5.6.3 Kobaltitan lithný ($LiCoO_2$)

Tento kladný materiál je jedním z nejpoužívanějších katodových materiálů, který nachází využití zejména v noteboocích a telefonech. Vyznačuje se vrstvenou strukturu, přičemž atomy lithia jsou umístěny v mezirovinách a snadno se uvolňují, zatímco atomy kobaltu jsou umístěny v kyslíkových rovinách, viz Obr. 31. Výroba je jednoduchá, avšak nevýhodou je jeho vyšší cena kvůli obsahu drahého kobaltu. Tento žádaný materiál disponuje teoretickou dosažitelnou kapacitou 274 $mAh \cdot g^{-1}$ a vysokým napětím 3,88V

proti Li. Maximální nabíjecí potenciál je volen 4,2 V, kdy je poměr stavu Li/Co kolem 0,5, aby byla zaručena stabilita kapacity při cyklování. [26]

Technický Li_2CO_3 obsahuje ~0,04 % Na při jeho 99,95 % čistotě, což musí být redukováno pod 0,0002 % pro použití v bateriích. V některých případech se vyžaduje až 99,995 % čistota kobaltitanu lithného. [13]



Obr. 31: Krystalická struktura $LiCoO_2$ (převzato z [120])

5.7 Elektrolyty

V li-ion aplikacích se používají různé druhy elektrolytu: kapalné, gelové či suché a také elektrolyty na polymerní bázi, které zvyšují vodivost jen při určitých teplotách, a proto už nejsou komerčně využívány. Kapalné elektrolyty jsou roztoky lithných solí s organickými rozpouštědly a poskytují dobrou vodivost. Přidávají se i další soli pro snížení plynování a optimalizaci teplotních vlastností akumulátoru. Gelové elektrolyty obsahují aditiva pro dosažení optimální vodivosti. Nejpoužívanější elektrolyt v lithium-iontových akumulátorech je sůl lithium-hexafluorfosforečnan ($LiPF_6$), který vyniká dobrou rozpustností v nepolárních rozpouštědlech a je použit i v této bakalářeké práci a je mu věnována pozornost v kapitole $LiPF_6$ (lithium hexafluorfosfát). Nejdůležitějšími vlastnostmi rozpouštědel jsou rozpustnost, polarita, elektrická vodivost, viskozita, elologické hledisko a těkavost. Chemické struktury vybraných druhů elektrolytů jsou znázorněny na obrázku Obr. 32. [121][122]

5.7.1 Propylen karbonát (PC)

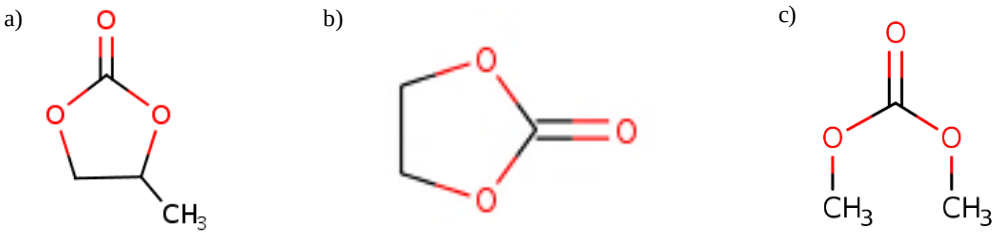
V lithium iontových akumulátorech se používá v měnším měřítku, neboť s přítomností PC dochází k degradaci anodového materiálu. Jde o aprotické rozpouštědlo bez barvy a bez zápachu, disponuje vysokou permitivitou a spolu s nízkoviskózním rozpouštědlem (např. dimethoxyethan) tvoří elektrolyt. Pro minimalizování poškození anodového materiálu se používá stabilizátor grafitové anody LiBOB (bis(oxalato)borate). Je dobře rozpustný ve vodě i v organických rozpouštědlech.

5.7.2 Ethylen karbonát (EC)

Je hojně používané a málo toxické rozpouštědlo vhodné pro li-ion aplikace. Je bezbarvé a bez zápachu. Disponuje vysokou permitivitou, nízkým bodem tání a vysokým bodem tuhnutí. Je dobře rozpustný ve vodě.

5.7.3 Dimethyl karbonát (DMC)

Jedná se o netoxické, bezbarvé a čiré rozpouštědlo. Nevýhodou je, že je těkavé při pokojové teplotě, ale nevytváří nežádoucí vedlejší solné produkty.



Obr. 32: chemické struktury: a) propylen karbonát b) ethylen karbonát c) Dimethyl karbonát (převzato z [123][125]).

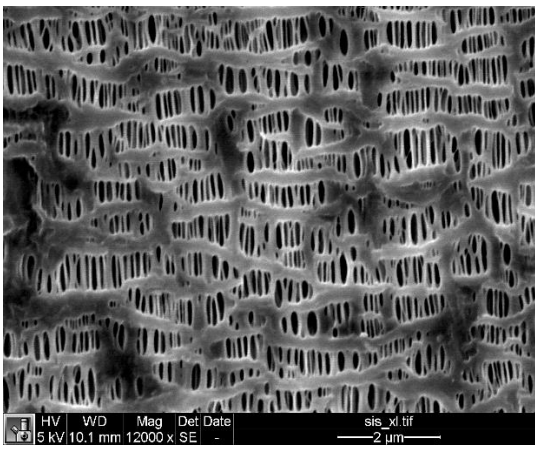
5.8 Separátory

Separátory jsou nevodivé porézní materiály umístěné ve vlhkém prostředí elektrolytu, které oddělují a izolují oba poločlánky s kladnou a zápornou elektrodu tak, aby umožnily průchod iontů mezi nimi. Celkově tvoří 3 % článku. Doporučená poréznost je 30-45 % a rozměry jednotlivých pórů se pohybují v rozmezí 30–100 nm. Současným trendem je snižování tloušťky separátoru v dnešní době až na 12 μm bez ovlivnění vlastností článku, běžná tloušťka je 25 μm.

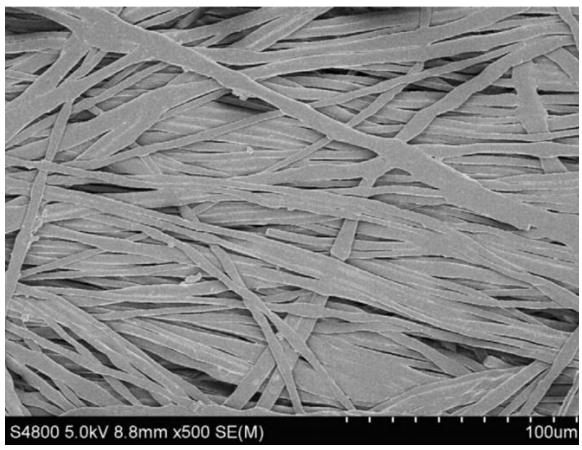
Volba separátoru má dopad na velikost samovybíjení článku, snižování jeho náboje i bezpečnost. Při vysoké teplotě se začíná tavit (PE při 130–140 °C, PP při 160–170 °C), tím se uzavřou póry separátoru a pohlcuje se energie (PE -90 $J \cdot g^{-1}$ a PP -190 $J \cdot g^{-1}$), což zamezí jeho činnosti a pasivně chrání článek proti vznícení. [23][126]

5.8.1 Polyolefíny

V současnosti se komerčně používá polyolefin (PE, PP) díky jeho vynikajícím mechanickým vlastnostem a dobré chemické stabilitě. Vyrábí se např. polymerizací etylenu. Jejich morfologie jsou zobrazeny na obrázcích Obr. 33 a Obr. 34.



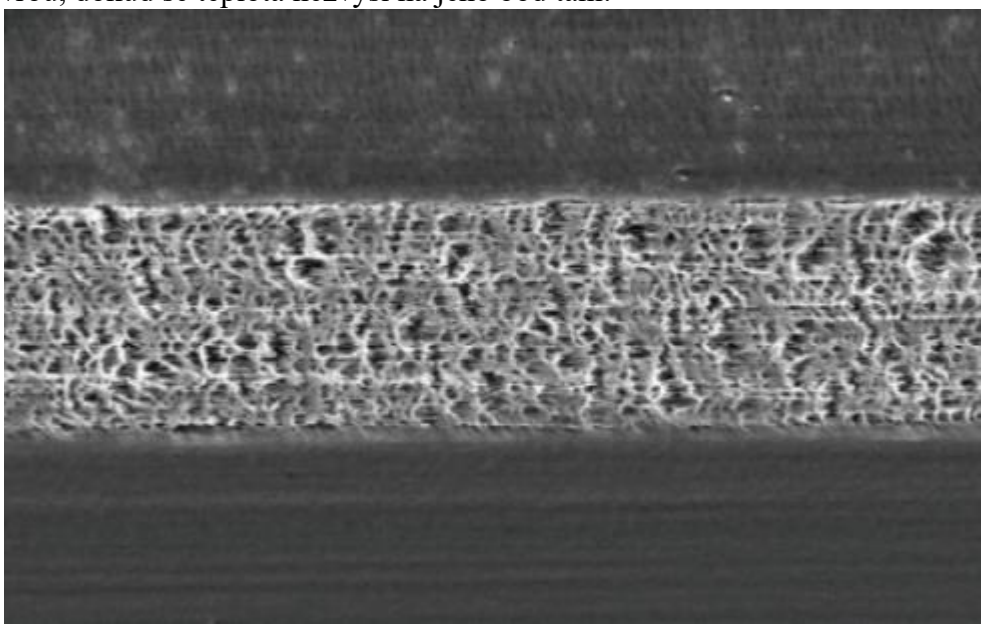
Obr. 33: SEM snímek mikroporézní membrány komerčního separátoru z PP (převzato z [127]).



Obr. 34: SEM Obr. membrány separátoru z PE (převzato z [128]).

5.8.2 Kombinace PP a PE

Většina baterií pro mobilní telefony obsahuje jako separátor polyethylen. Trojvrstva PP/PE/PP, znázorněná na obrázku níže, umožňuje díky rozdílné teplotě tání obou druhů polymerů vylepšenou ochranu proti vznícení. Pokud se uzavře vrstva PE, póry PP se neuzavřou, dokud se teplota nezvýší na jeho bod tání.



Obr. 35: Trojvrstvý separátor PP/PE/PP o tloušťkách v rozmezí 16–40 µm. (převzato z [130])

6 PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část je zaměřena na stanovení optimálních parametrů přípravy záporných elektrod, a to lisovacího tlaku p_{lis} [kg·cm^{-2}] a tloušťky deponované vrstvy $h_{nanesená}$ [µm]. Výroba byla probíhala v laboratořích elektrodových materiálů na Ústavu Elektrotechnologie FEKT VUT v Brně. Postup výroby, celková gramáž směsi, materiály komponent, poměry složek elektrodové hmoty a stejně tak i tloušťky vrstev spolu s lisovacími tlaky byly stanoveny vedoucím bakalářské práce.

Práce je zaměřena na zkoumání vlivu těchto parametrů na elektrické vlastnosti akumulátoru, a to jeho specifickou kapacitu a nevratnou kapacitu, přičemž ideální poměr těchto hodnot je reflektován zpět k parametrům a průběhu výroby. Průběh přípravy elektrod je detailně dokumentován v následujících kapitolách.

6.1 Použité materiály a jejich charakteristika

6.1.1 Binder PVDF

Pojivo (binder) obecně „obaluje“ grafitové mikročástice a udržuje je tím ve vodivém kontaktu. Jedná se o nezbytnou složku pro kvalitní záporné materiály, a navíc nezáleží na velikosti těchto částic. [16] Polyvinyliden fluorid (PVDF) je standardní izolační pojivo pro lithium-iontové akumulátory. Jedná se o termoplast se stálými chemickými i fyzikálními vlastnostmi, např. teplotní stabilitou do teploty přibližně 171,1 °C. Oproti konkurenčním materiálům sám o sobě není tolik pružný, v elektrolytu bobtná a současně se snižuje jeho elasticita, ale i tak snese větší maximální mechanický stres než CMC (Karboxymethylcelulóza). V případě malé objemové expanze grafitové anody je PVDF dostačující.

Mezi další používaná pojiva pro elektrodové materiály se řadí PTFE (polytetrafluor ethylen čili Teflon), latex nebo jejich kombinace. Existují také pojiva na bázi elektricky vodivých polymerů. Ty přispívají k vyšší kapacitě, vyšší cyklické životnosti, ale nižší coulombické efektivitě. [16][130]

6.1.2 NMP

N-methyl-2-pyrrolidon je velice silné rozpouštědlo s vysokou chemickou i tepelnou stabilitou, které definuje výslednou viskozitu elektrodové hmoty při míchání. NMP rozpouští PVDF a vytváří se tak homogenní směs s definovanou viskozitou. Po přidání uhlíkové vodivé přísady se opětovným mícháním se vytvoří se lepivá, vodivá uhlíková homogenní směs. [130]

6.1.3 Super C65

Carbon black Super C65 (CB) je aditivum z amorfního uhlíku, které slouží pro zlepšení vodivosti kompozitu (vede proud ve všech směrech oproti krystalické formě). Koncentrace CB vytváří tzv. perkolační síť. Tuto síť si lze představit jako neuspořádanou vodivou mříž, kterou obklopuje kompozitní izolační materiál představující bariéru pro kvantové tunelování, neboť to, že jsou částice v těsném elektrickém kontaktu je jen teoretický předpoklad. [55] Postupným přidáváním této vodivé přísady se množství částic blíží kritické úrovni, tzv. perkolačnímu prahu p_{crit}, při kterém se mění izolační charakter

hmoty na vodivý, přičemž záleží také na rozmístění těchto částic v objemu kompozitu, a proto musí být hmota namíchána co nejhomogenněji. Pojem perkolační práh v praxi znamená, že se v kompozitu vytvořil řetězec vodivých částic, které jsou v těsném kontaktu a zprostředkovávají přenos elektronů z místa A do místa B. Od tohoto momentu odpor materiálu s dalším přidáváním těchto částic prudce klesá, protože se utváří paralelně s tímto řetězcem čím dál více těchto vodivých cest. [131][55]

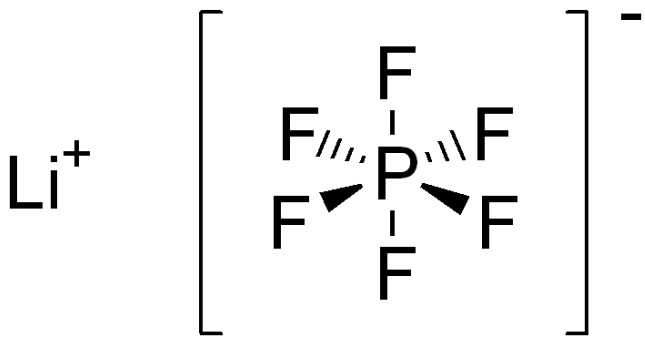
Vedle CB se také používá nejen acetylene black (AB) charakteristický nejvyšším stupněm agregace a krystalické orientace ze všech druhů CB, ale i uhlíkové nanotrubice (jednostěnné i vícestěnné – viz kapitola 5.2 Pokročilé uhlíkové materiály). [131]

6.1.4 Přírodní grafit COND 5 995

Expandovaný přírodní grafit je aktivní elektrodový materiál od firmy Graphite Týn s r.o., použitý v této bakalářské práci při výrobě záporné elektrodové hmoty. Veškeré specifikace jsou v příloha 1: Datasheet cond 5 995 na straně 112.

6.1.5 $LiPF_6$ (lithium hexafluorfosfát)

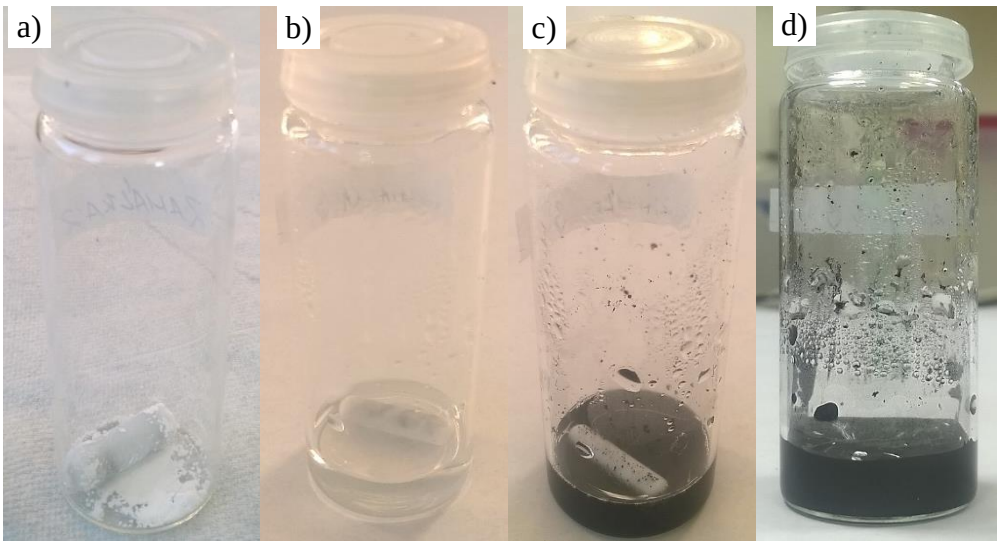
V dnešní době je $LiPF_6$ nejpoužívanější lithnou solí pro lithium-iontové akumulátory. Ačkoliv není ideální ve všech směrech (např. aniont PF_6^- není termodynamicky stálý na rozdíl od aniontu LiBOB soli), přesto se používá v elektrolytech komerčních článků nejen kvůli použití až do teploty 60 °C, ale i díky dobré vodivosti a pasivačním účinkům. Aniont PF_6^- totiž pasivuje hliníkový substrát proti anodickému rozpouštění, formuje dostatečně vhodnou SEI vrstvu (obzvlášť u uhlíkových anod) a dokáže zprostředkovávat vysokou iontovou vodivost v mnoha aprotických rozpouštědlech. [132][133]



Obr. 36: Struktura $LiPF_6$ (převzato z [134]).

6.2 Příprava elektrodové hmoty

Elektrodová hmota byla připravena o 400 mg ze čtyř složek: PVDF, NMP, Super C65 a expandovaný přírodní grafit COND 5 995. Nejprve byla provedena navážka PVDF tvořící 6 % hmotnostního poměru elektrodové hmoty. Po přesypání pojiva do skleněné vialky a přidání 2,3 ml NMP nastavitelnou mikropipetou byla viala umístěna na magnetickou míchačku, kde byla tato směs míchána rychlostí 500 otáček/min po dobu ~24 hodin.



Obr. 37: Proces míchání elektrodové hmoty vzorku 3: a) samotné PVDF b) NMP + PVDF c) přidáno aditivum Super C65 d) výsledná elektrodová hmota s přidaným expandovaným grafitem COND 5 995.

Následně byla přidána přísada Super C65 o 12 % hmotnostního poměru. Poté byla tato směs míchána ~24 hodin a dalších ~114 hodin byla hmota míchána s přidaným expandovaným grafitem. Průběh je znázorněn na Obr. 37, kde lze navíc na obrázcích c) a d) pozorovat odpařování NMP vlivem klimatických podmínek v laboratoři.

Tab. 4: Přehled navážek a hmotnostních poměrů složek elektrodové hmoty u jednotlivých vzorků

hmotnostní poměry [%]	100 %	-	6 %	12 %	82 %
Vzorek	$m_{směs}$ [mg]	NMP [ml]	m_{PVDF} [mg]	$m_{Super\ C65}$ [mg]	$m_{COND\ 5\ 995}$ [mg]
1	400	2,3	25,1	48,9	329,0
2	400	2,3	25,5	49,3	329,3
3	400	2,3	25,4	49,1	329,2

Tab. 5: Doby míchání složek elektrodové hmoty při 500 ot/min

Vzorek	PVDF + NMP [h]	+ Super C65 [h]	+ COND 5 995 [h]
1	24	24	114
2	24	24	113
3	25	25	114

Jelikož je struktura PVDF velmi jemná, došlo při jeho vážení k odchylkám, se kterými se uvažovalo i při navážkách dalších složek, aby zadaný poměr zůstal zachován u všech složek. Toho lze posléze dosáhnout snadno. Ve vzorci (16) je uveden příklad výpočtu odchylky vážení hmotnosti PVDF vzorku 1, kdy navážka činila o 0,275 % více.

Tab. 6: Odchylky při měření hmotnosti

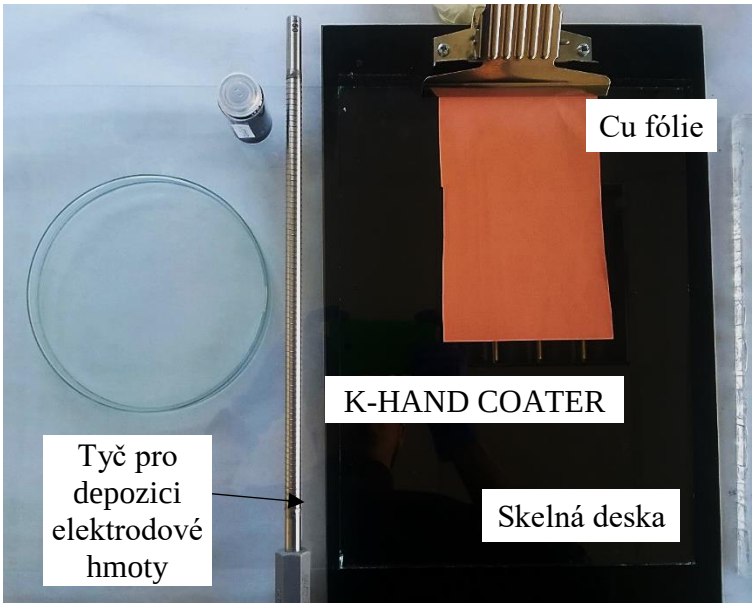
Vzorek	δ_{PVDF} [%]	δ_{C65} [%]	δ_{Grafit} [%]
1	0,275	0,225	0,250
2	0,375	0,325	0,325
3	0,350	0,275	0,300

Zde je uveden příklad výpočtu pro výpočet odchylky navážky PVDF prvního vzorku δ_{PVDF1}:

$$\delta_{\mathrm{PVDF}_1} = \left(\frac{m_{naváženo}}{m_{směs}} \cdot 100\right) - 6\ [\%] = \left(\frac{25{,}1}{400} \cdot 100\right) - 6 = 0{,}275\ \% \qquad (16)$$

6.3 Depozice elektrodové hmoty

Nanášení se provádí na rovné podložce nástroje K-HAND COATER, v tomto případě na rovné skleněné desce, aby se předešlo nežádoucím promáčknutím a prohnutím měděného kolektoru.



Obr. 38: Pracoviště a pomůcky pro nanášení elektrodové hmoty a podložka (petriho miska) pro zamezení deformace fólie při přesunu z K-HAND coateru do sušárny.

Na připevněnou měděnou fólii ke skleněné desce, očištěnou izopropylalkoholem, o tloušťce 17 µm orientovanou hrubou stranou navrch, (viz Obr. 38), byla pomocí čisté tyče pro depozici viskózní hmoty s požadovanou tloušťkou hmota po povrchu substrátu rovnoměrně rozprostřena. Tloušťka nanesené vrstvy je závislá právě na hustotě závitů, neboť skrz menší hustotu závitů projde větší množství hmoty. Pro nanesení homogenní vrstvy je třeba dodržovat konstantní rychlost pohybu tyče, aby nedošlo k nežádoucímu odhalení měděné desky i nerovnoměrné tloušťce nanášené vrstvy na substrátu.

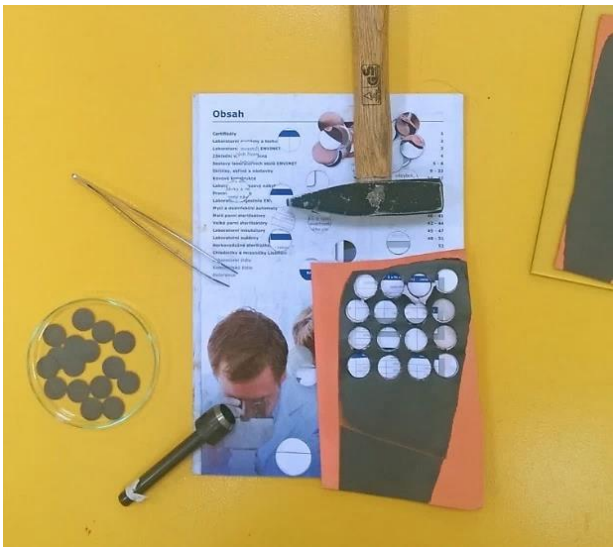
6.4 Sušení nanesené hmoty

Nanesená elektrodová vrstva byla sušena po dobu ~51 hodin při teplotě 60 °C. V tomto kroku se odpaří rozpouštědlo NMP, a proto celková tloušťka elektrody není součtem tloušťky kolektoru h_{Cu} a nanesené vrstvy h_{dep} o dané tloušťce.

Obr. 39: Vysušené vrstvy deponovaného elektrodového materiálu, vlevo s tloušťkou h_{dep}=60 µm, h_{dep}=100 µm vpravo, jejichž tloušťka tímto klesla na h_{nelis}.

6.5 Vysekávání elektrod

Vysekávání elektrod bylo prováděno pomocí kruhového výsečníku o průměru R=18 mm, přičemž hmotnost samotné vyseknuté fólie m_{Cu} tohoto průměru byla změřena přesně 28,4 mg. Přitom je důležité použít výsečník s co nejostřejším hrotem, aby se zamezilo opakovaným úderům kladiva a dále podložku z papíru jako šetrný materiál proti ztupení hrotu výsečníku (viz Obr. 40).



Obr. 40: Pomůcky při vysekávání elektrod. Ideální je jeden úder kladivem.

Byly tedy vyseknuty elektrody s povrchem S:

$$S = \frac{\pi \cdot R^2}{4} = \frac{\pi \cdot (\mathbf{18 \cdot 10^{-1}})^2}{4} \doteq 2{,}54\ cm^2 \tag{17}$$

6.6 Lisování

Pracoviště pro lisování se sestává jak ze samotného ručního hydraulického lisu TRYSTOM, tak z lisovacího nástavce s vroubky na povrchu, do kterého se vkládají vyseknuté elektrody o tloušťkách h_{nelis}, jejichž tloušťky jsou shrnuty v Tab. 8. Tyto kruhové elektrody všech tlouštěk byly lisovány všemi definovanými silami uvedenými vTab. 7, a to každá po dobu T_{lis}≈6 s. Při tomto procesu byla provedena následující opatření:

1. **Alobalová ochrana** – elektrody se vkládají mezi vyhlazené a očištěné alobalové listy proto, aby se zamezilo vniku cizích těles a dodržela se čistota elektrod. Částečně také pomáhá zrovnoměrnit přenos tlaku po jejich povrchu.
2. **Vyhlazení a očištění listů alobalu** – vzhledem k tomu, že by měl být povrch elektrody co nejvíce plochý, bylo provedeno i vyhlazení a očištění listů alobalu na rovné skleněné desce, aby při stlačování nedošlo vlivem vyrovnávání zkrabaceného povrchu alobalu k rozpínání povrchu styčné plochy grafitové elektrody či nežádoucím otiskům.
3. **Vrstva papíru** – byla přiložena se vně alobalových listů ke zrovnoměrnění působení tlaku po celém povrchu elektrody při lisování.

Tab. 7: Přehled parametrů a tlaků při lisování.

p_{lis} [kg·cm^2]	R [mm]	S [cm^2]	T_{lis} [~s]	F_{lis} [~kN]
500	18	2,54	6	12,72
1000	18	2,54	6	25,45
1500	18	2,54	6	38,17

Příklad výpočtu pro výpočet síly F_{lis1} pro odečítání tlaku z ciferníku hydraulického lisu působícím na lisované elektrody tlakem p_{lis}=500 kg·cm^2 o průměru S je uveden níže:

$$F_{lis_1} = p \cdot S = 500 \cdot 2{,}54 \cdot 10^{-2} \doteq 12{,}72\ kN \tag{18}$$

Lisování elektrod se neobešlo bez vadných kusů. Vyskytuje-li se na povrchu defekt, lze usoudit, že pravděpodobnost vzniku poruchy při lisování vzroste.

Výhodou mechanického lisu TRYSTOM je, že dává velký prostor k řízení celého procesu lisování, aby se mohl počet zdánlivě ztracených elektrod minimalizovat. Tím je myšleno například řízení gradientu tlaku, které by mělo být co nejrovnoměrnější. Naopak, při jeho následném snížení lis uvolní tlak skokově, což se v některých případech projeví negativně ve formě drobného množství připevněných částic elektrodového materiálu na alobalu.

Elektrody byly skladovány na vzduchu v laboratoři se zdejšími klimatickými podmínkami v celkem devíti čistých plastových nádobkách na vzorky. Proto mělo při lisování negativní vliv i navlhnutí elektrod. Následným skokovým snížením tlaku se v lokálních místech elektrody vytvoří podtlak, protože se nestačí za tak krátkou dobu vyrovnat lisovací tlak na atmosférický a některé mikročástice se lokálně připevní k povrchu alobalu. Jelikož je nutné elektrody od něj oddělit, často na něm určité množství zbyde a homogenita povrchu se naruší, což může vést při formátování článku k difúzi Li^+ na lokálních místech hlouběji do struktury kompozitu, větší tloušťce SEI vrstvy a vyšší nevratné kapacitě.

V těchto případech by bylo vhodné nechat elektrody před lisováním znovu sušit, aby se snížila vlhkost.

Obr. 41: Po procesu lisování elektrody. Elektoda je umístěna mezi listy alobalu a papíru, jak ukazuje Obr. vlevo. Vpravo dole je elektroda přichycená k alobalu a nahoře příklad přichycené vrstvy elektrodové hmoty.

Při lisování bylo proto pro elektrody s vrstvami o tloušťkách 150 µm provedeno opatření, které bylo nutné provést po dvou vadných nalisovaných kusech po sobě, neboť vzhledem k malému počtu zbylých nenalisovaných elektrod se mohlo stát, že budou vadné všechny a přípravu elektrod, která trvá ~9-10 dnů, proto opakovat. Po umístění elektrod mezi vrstvy alobalu a papíru do lisovacího nástavce se utáhnutím šroubu lisu a mírným zvýšením tlaku a setrváním na něm po stanovenou dobu lisování (~6 s) zrovnoměrnil přechod k požadovanému finálnímu lisovacímu tlaku. Po uvolnění pumpy je vhodné vyčkat, protože okamžité odejmutí elektrody z alobalu, je-li k němu připevněna, může způsobit odloupnutí zlomku grafitového povrchu i odhalení měděného kolektoru, jak je znázorněno na Obr. 42.

Na Obr. 41 je uveden příklad přichycené elektrody s nanesenou tloušťkou 150 µm elektrodové hmoty, kdy se podařilo elektrodu lisovanou tlakem 1500 $kg \cdot cm^{-2}$ po vyčkání ~24 h bezpečně oddělit, však jen s malými ztrátami materiálu na alobalu, nikoliv odloupnutím takového množství materiálu, které by obnažilo měděný kolektor, avšak i toto je jeden z možných zdrojů nehomogenit povrchu elektrody, které mohou ovlivnit výsledky experimentů při formátování článku a cyklování na potenciostatu.

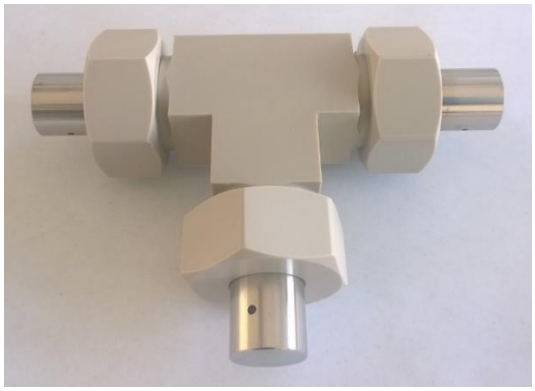
Obr. 42: Některé elektrody s odhaleným měděným povrchem po procesu lisování o tloušťkách vrstev 150 µm. Pod nimi je stejný kus bez defektu, který byl připraven rovnoměrnějšími přechody k finálnímu p_{lis}.

6.7 Dehydratace elektrod

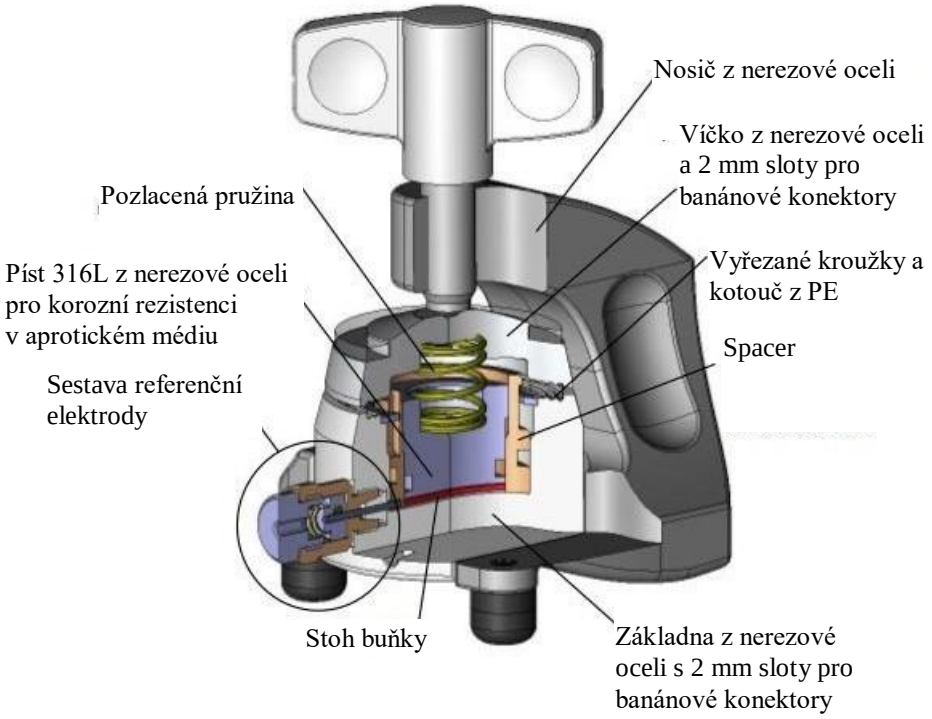
Dehydratace elektrod byla provedena pomocí malé přechodové vakuové komory při tlaku -100 kPa. Při této operaci byla odpařena vlhkost z porézní elektrody. Vysušené elektrody jsou připraveny ke skládání elektrochemické L-cely v digestoři.

6.8 Sestava EL-Cely

EL-cela byla složena v rukavicovém boxu s netečným argonem. Byly pečlivě vybírány elektrody s největší jakostí. Přitom bylo použito kovové lithium vyseknuté kruhovým výsečníkem o průměru 16 mm. Po přidání kruhového separátoru z PTFE o průměru 18 mm a 142 ml elektrolytu $LiPF_6$ byla sestavena EL-cela, jejíž komponenty jsou znázorněny na Obr. 44, která byla následně připojena k potenciostatu. V rukavicovém boxu byla odečtena hmotnost elektrody $m_{elektroda}$, díky které lze vyhodnotit výsledné velikosti všech kapacit článků při experimentech, neboť jsou tyto hodnoty vztaženy na jednotku gramu elektrodové hmoty. V laboratoři byla k dispozici také T-cela, viz Obr. 43.



Obr. 43: T-cela



Obr. 44: Komponenty EL-Cely. [135]

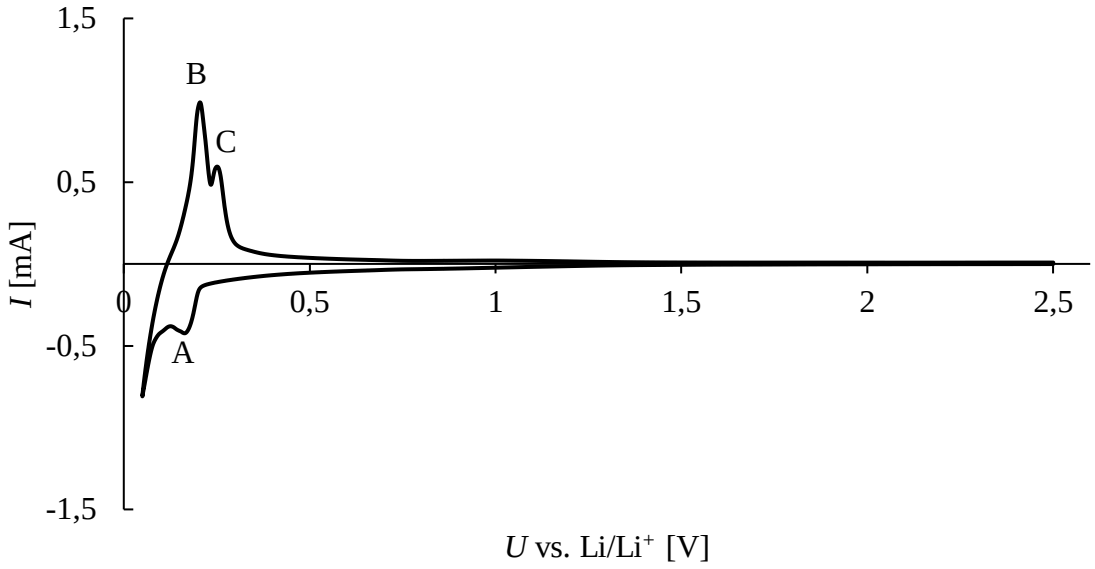
7 MĚŘÍCÍ METODY

7.1 Potenciostat-galvanostat

Výstupy z potenciostatu-galvanostatu poskytují informace o charakteru elektrodových materiálů pomocí velmi přesných elektrochemických měřeních. Princip potenciostatu-galvanostatu spočívá v nastavování a ukládání měřených hodnot napětí a proudu daného elektrochemického systému. Přístroj umožňuje dvouelektrodová až čtyřelektrodová měření. Elektrody jsou pojmenovány podle jejich funkce: [7]

- WE – pracovní elektroda (Working Electrode)
- RE – referentní elekroda (Reference Electrode)
- CE – protielektroda (Counter Electrode)
- SE – senzitivní elektroda (Sense Electrode)

Dvouelektrodová konfigurace s pracovní a referenční elektrodou, se používá zejména při měřeních méně náročných na přesnost, například výkonových akumulátorů. Čtyřelektrodové zapojení je nezbytné tehdy, pokud je mezi pracovní elektrodou a vzorkem vysoký elektrický odpor. Tříelektrodové zapojení poskytuje velkou přesnost měření a je tvořeno elektrodami WE, CE a RE. Potenciostat galvanostat podporuje následující měřící režimy.



Obr. 45: CV přírodního grafitu. Pod osou záporné hodnoty *I* značí redukční oblast (nabíjení) a nad osou x se nachází oxidační oblast představující nabíjení. Pík A značí interkalaci lithných kationtů do grafitu. Píky B značí oxidaci sloučeniny LiC_6 a C představuje oxidaci sloučeniny LiC_{12}.

7.1.1 Cyklická Voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) je základní metoda pro zkoumání elektrochemických dějů. Vzorek proměřuje tak, že se s plynulým nárůstem potenciálu na pracovní elektrodě (WE) ve stanoveném rozmezí zaznamenávají hodnoty proudu tekoucím vzorkem. Díky této

metodě lze zjistit, probíhají-li ve vzorku reakce, jejíž produkty zvyšují vodivost, jak je znázorněno na Obr. 45. [7]

Při CV se používá tříelektrodového zapojení, což minimalizuje odpor elektrolytu a elektrod. Napětí se měří mezi WE a RE, zatímco proud protéká mezi WE a CE. Na WE se přivádí napěťový impuls ve tvaru rovnoramenného trojúhelníku s předdefinovanou strmostí i maximální a minimální hodnotou napětí. V anodické části dochází k redukci oxidované složky, roste proud z nulové hodnoty, dokud dosáhne maxima daného kinetikou reakce. Po dosažení maxima proud klesá, protože je roztok v bezprostřední blízkosti elektrody ochuzován o oxidovanou složku. V katodické části dochází naopak k oxidaci redukované formy.

7.1.2 Lineární Voltametrie

Neboli voltametrie (LV) je taková měřící metoda, jejímž výstupem je závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analytu na elektrickém potenciálu vložený na elektrodu, který se v čase lineárně mění. [7]

7.1.3 Galvanostatické Cyklování

Anglicky Galvanostatic Cycling with Potential Limitation (GCPL) je metoda simulující cyklické nabíjení a vybíjení nezatíženého akumulátoru. Zatímco vzorkem prochází proud, probíhá měření tzv. Open Circuit Voltage (napětí naprázdno). Tato metoda udává informace o stabilitě systému, coloumbické účinnosti, středním napětí článku či měrné kapacitě. Tato metoda může využívat tříelektrodové zapojení. Mezi WE a CE se přivede konstantní proud a měří se napěťová odezva. Podle polarity proudu dochází k oxidaci nebo redukci. [7]

7.1.4 Chronoamperometrie

Tato metoda, ve zkratce CH, je založena na velikosti proudu (proudové odezvy) procházející pracovní elektrodou při skokové změně potenciálu přiloženém na této elektrodě. Časová závislost této odezvy značí gradient koncentrace nosičů náboje na pracovní elektrodě. Díky této metodě lze charakterizovat měřený článek z hlediska jeho elektrodové kinetiky. [7]

8 VÝSLEDKY PRAKTICKÉ ČÁSTI

V této části jsou zpracovány výsledky zadání bakalářské práce. Vedle měření tlouštěk vrstev h_{nelis} a h_{lis} byly proměřeny všechny připravené vzorky elektrod, dle pokynu vedoucího práce každý vzorek jednou. Poskytnuty byly dvě elektrochemické EL-Cely. Měření každého vzorku trvalo přibližně týden. Jelikož bylo v průběhu dodržováno minimum prostojů, bylo možné provést dvě náhradní měření. Teploty se v permanentně klimatizované laboratoři přitom pohybovaly kolem 22 °C.

Laboratoř elektrodových materiálů disponuje potenciostatem VMP-300 a softwarem EC-Lab, jenž byl používán pro ovládání tohoto zařízení umožňující měření zadaných elektrických vlastností akumulátoru.

8.1 Měření tloušťky vrstvy nenalisovaných elektrod

Nejprve byla změřena tloušťka samotného měděného kolektoru, aby bylo zřejmé, jakou tloušťku bude nabývat elektrodový materiál na něm nanesený.

Pro měření referenční tlouštěk vysekaných elektrod bylo náhodně vybráno 5 nenalisovaných elektrod. Při měření elektrody s nanesenou tloušťkou 60 μm byl použit digitální talířový mikrometr, avšak kvůli velkému rozptylu hodnot jej bylo nezbytné pro další měření vyměnit za mechanický třmenový mikrometr Mitutoyo, kterým byly měřeny zbývající elektrody s tloušťkou 100 a 150 μm na náhodných místech povrchu elektrody, neboť kovadlina třmenového mikrometru nepokrývá celou plochu elektrody, jako mikrometr talířový.

Tab. 8: Měření tloušťky vysekaných elektrod $h_{nelisovaná}$: (1) hodnoty měřené digitálním talířovým mikrometrem, (2) měřené třmenovým mikrometrem.

h_{Cu}: 17 [μm] vzorek	$60^{(1)}$ h_0 [μm]	$100^{(2)}$ h_0 [μm]	$150^{(2)}$ h_0 [μm]
1	30	42	73
2	27	42	73
3	26	44	70
4	28	42	72
5	31	42	70
$\bar{h}_{ref}$	28,4	42,4	71,6
$\bar{h}_{nelisovaná}$	11,4	23,0	49,4

8.2 Měření tloušťky vrstvy lisovaných elektrod

Tloušťka vrstvy byla měřena na náhodných místech povrchu všech elektrod proto, aby byly hodnoty co nejblíže skutečné hodnotě. Tyto tloušťky byly měřeny celkem 3krát a následně byly vypočteny dílčí aritmetické průměry všech elektrod nalisovanými s příslušnými lisovacími tlaky o daných tloušťkách, z nichž byly spočteny výsledné aritmetické průměry.

Tab. 9: Měření tloušťky h_{lis} lisovaných elektrod pomocí mechanického třmenového mikrometru ve třech sériích o průměrných hodnotách $\bar{h}_{\#1\text{-}3}$:

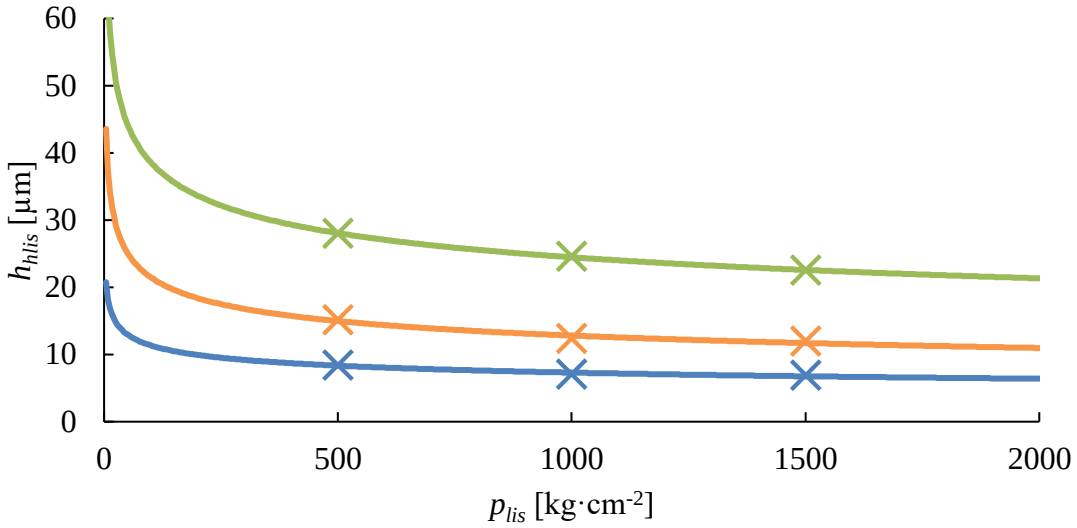
h_0	[µm]	60			100			150		
p_{lis}	[kg·cm^{-2}]	500	1000	1500	500	1000	1500	500	1000	1500
	i	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]
	1	26	25	25	33	31	27	48	42	41
	2	26	26	24	32	30	30	44	44	37
	3	25	24	25	31	31	29	43	42	41
	4	25	24	23	31	30	28	44	41	37
	5	26	24	23	34	30	30	46	41	42
	6	26	24	24	32	30	30	45	-	40
	7	27	23	24	31	28	29	43	-	-
	8	25	25	24	32	28	28	-	-	-
	9	26	24	24	31	30	31	-	-	-
	10	25	-	-	32	-	-	-	-	-
	$\bar{h}_{\#1}$	25,70	24,33	24,00	31,90	29,78	29,11	44,71	42,00	39,67
	1	26	25	24	32	30	28	43	44	41
	2	25	24	25	33	31	28	43	43	35
	3	28	25	25	33	29	30	43	41	37
	4	24	25	24	34	29	25	40	40	37
	5	25	25	24	34	30	28	50	40	43
	6	25	22	24	32	28	30	48	-	41
	7	24	23	24	31	28	31	46	-	-
	8	27	24	23	33	29	29	-	-	-
	9	25	23	23	31	28	30	-	-	-
	10	26	-	-	31	-	-	-	-	-
	$\bar{h}_{\#2}$	25,50	24,00	24,00	32,40	29,11	28,78	44,71	41,60	39,00
	1	25	24	24	31	31	28	45	41	44
	2	25	24	24	33	31	30	43	42	37
	3	27	23	24	32	28	29	43	43	40
	4	25	24	23	32	29	27	45	42	36
	5	24	24	23	32	32	30	48	38	39
	6	24	23	25	33	28	29	50	-	43
	7	24	23	23	33	27	28	45	-	-
	8	26	25	23	31	27	30	-	-	-
	9	25	25	24	31	30	30	-	-	-
	10	26	-	-	34	-	-	-	-	-
	$\bar{h}_{\#3}$	25,10	23,89	23,67	32,20	29,22	29,00	45,57	41,20	39,83
	$\bar{h}_{celk}$	25,43	24,07	23,89	32,17	29,37	28,96	45,00	41,60	39,50
	h_{lis}	8,43	7,07	6,89	15,17	12,37	11,96	28,00	24,60	22,50

Příklad výpočtu h_{lis} zatímco h_0=60 µm a p_{lis}=500 kg·cm^{-2}:

$$h_{lis} = h_{celk(60,500)} - h_{Cu} = \frac{\left(\bar{h}_{\#1(60,500)} + \bar{h}_{\#2(60,500)} + \bar{h}_{\#3(60,500)}\right)}{3} - h_{cu} = \\ = \frac{(25{,}70 + 25{,}50 + 25{,}10)}{3} - 17 = 25{,}43 - 17 = 8{,}43\ \mu m \tag{19}$$

kde $\bar{h}_{\#1(60,500)}$ [µm] je průměr vzorků při měření první série měření všech elektrod s tloušťkami 60 µm lisovanými 600 kg·cm^{-2}, $\bar{h}_{\#2(60,500)}$ [µm] je druhá série měření těchto průměrů, $\bar{h}_{\#3(60,500)}$ [µm] je třetí série těchto měření, $\bar{h}_{celk}$ [µm] je jejich průměr, přičemž h_{Cu} [µm] je tloušťka měděného kolektoru.

Obr. 46: Závislost tloušťky lisované vrstvy na lisovacím tlaku, body jsou proloženy mocninnými křivkami h. přičemž lze věrně proložit mocninnou křivkou:



Obr. 46: Závislost tloušťky lisované vrstvy na lisovacím tlaku, body jsou proloženy mocninnými křivkami h. Modrá křivka značí tloušťku vrstvy 60 µm, červená 100 µm a zelená 150 µm.

$$h_{lis500} = 95{,}881x^{-0{,}918} \tag{20}$$

$$h_{lis1000} = 60{,}375x^{-0{,}224} \tag{21}$$

$$h_{lis1500} = 95{,}422x^{-0{,}192} \tag{22}$$

Vedle elektrod připravených v laboratořích elektrodových materiálů, by-moclo také provedeno měření tloušťky h_{lis} záporné elektrody akumulátoru Panasonic 18650, viz Obr. Obr. 47, a to také na náhodných místech povrchu elektrody. Vrstva grafitu je však deponována na obě strany měděného kolektoru o tloušťce 15 µm. V Tab. 10 jsou zapsány tloušťky vrstvy nanesené na měděný kolektor z jedné strany.

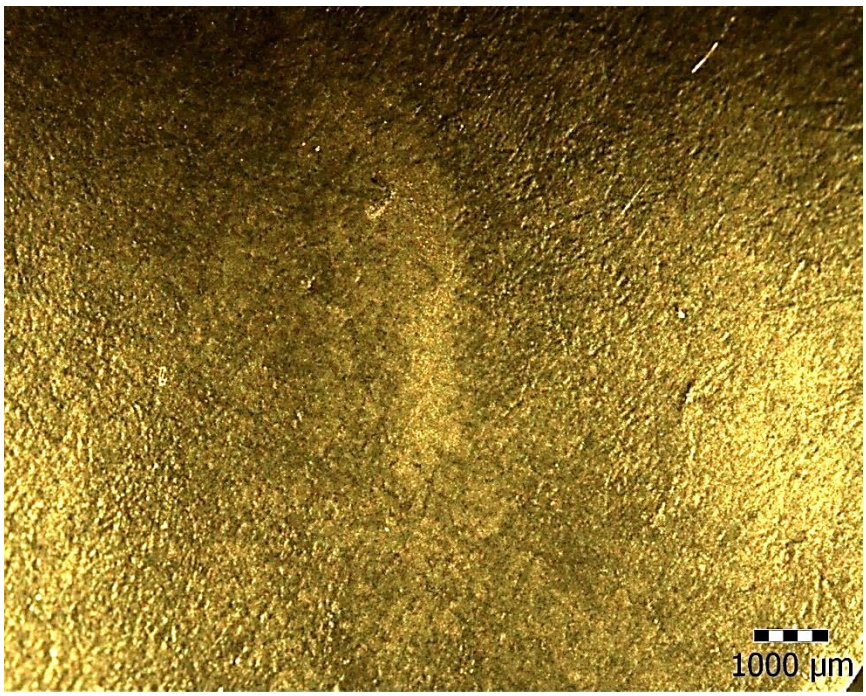
Obr. 47: Záporná grafitová elektroda a elektrolyt komerčního akumulátoru Panasonic 18650

Tab. 10: Tloušťka jedné grafitové vrstvy záporné elektrody akumulátoru Panasonic 18650

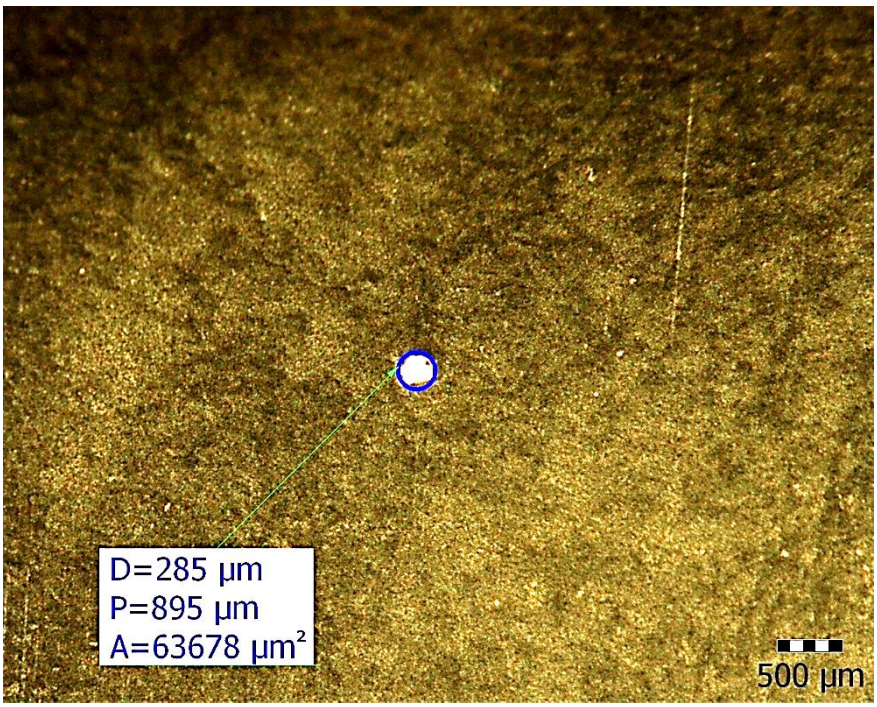
Měření i	h_{lis} [μm]
1	91,0
2	91,0
3	92,0
4	90,5
5	91,5
6	91,0
7	91,5
8	90,5
9	90,0
10	92,0
$\bar{h}_{lis}$	91,1

8.3 Inspekce pomocí optického mikroskopu

Dále byla také provedena inspekce pomocí optického mikroskopu (viz následující Obr. 48-Obr. 56). Zde je vidět, že se se na povrchu projevily jakékoliv odřeniny, například při manipulaci s pinzetou. Odhalení povrchu či úbytek hmoty přichycením vrstvy na alobalu jako výsledek lisování je dobře viditelný na Obr. 52 až Obr. 54. Na obrázcích elektrod Obr. 55 a Obr. 56, jsou vidět bubliny či hrudky v nedokonale rozmíchané elektrodové hmotě. Elektrody jsou identifikovány v popiscích obrázků dále.

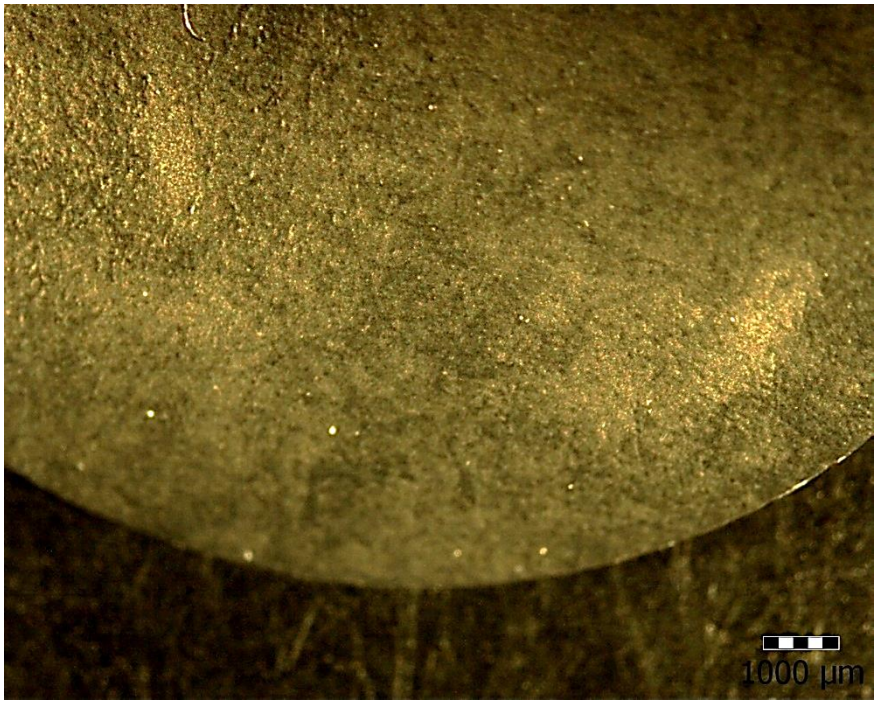


Obr. 48: Zvrásněná oblast povrchu elektrody (60 µm, 500 kg·cm^{-2})

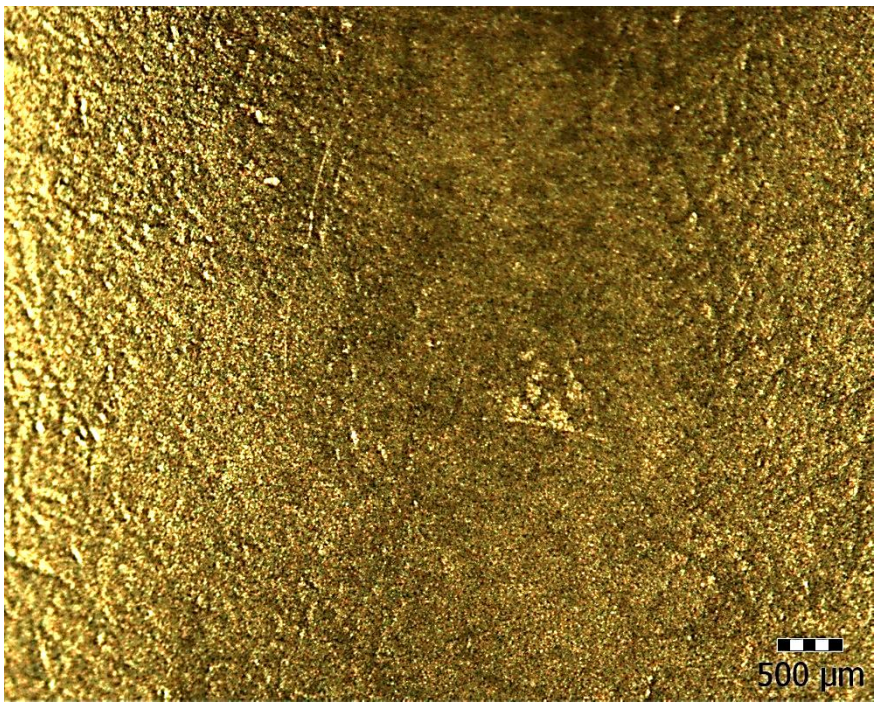


Obr. 49: Škrábance a odhalení kolektoru (průměr D, obvod P a plocha A), (60 µm, 1000 kg·cm^{-2})

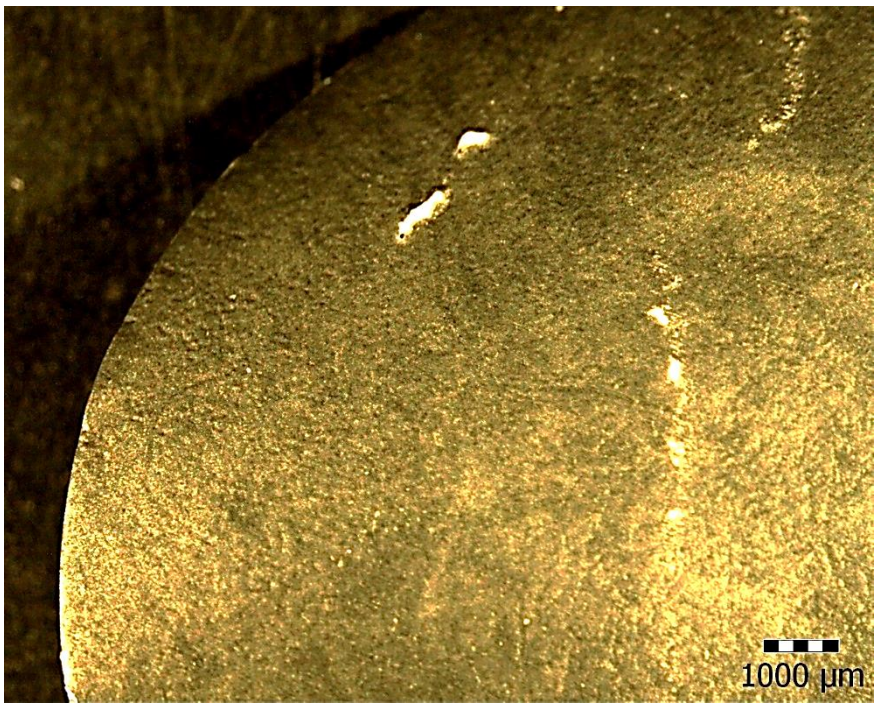
Obr. 50: Zvrásnění povrchu a cizí mikročástice (60 µm, 1500 kg·cm^{-2})



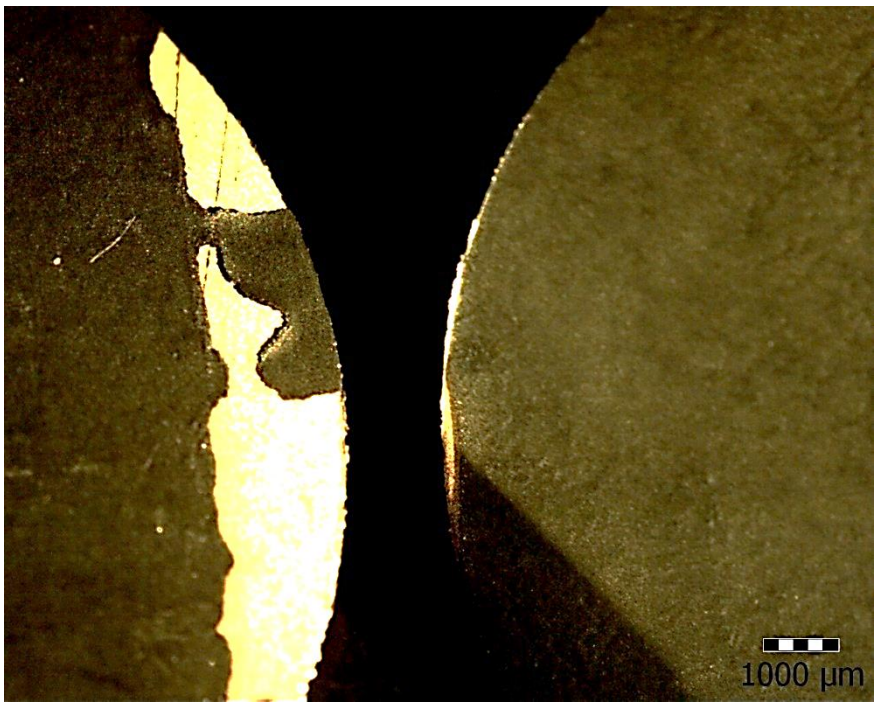
Obr. 51: Holé oblasti (100 µm, 500 kg·cm^{-2})



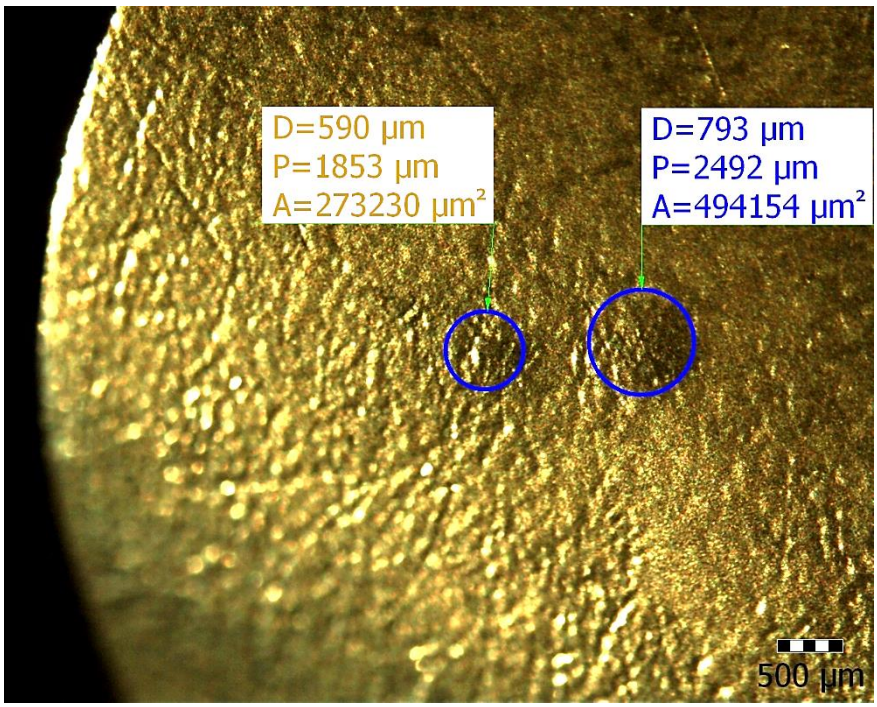
Obr. 52: Odloupnutí povrchu (100 µm, 1000 kg·cm^{-2})



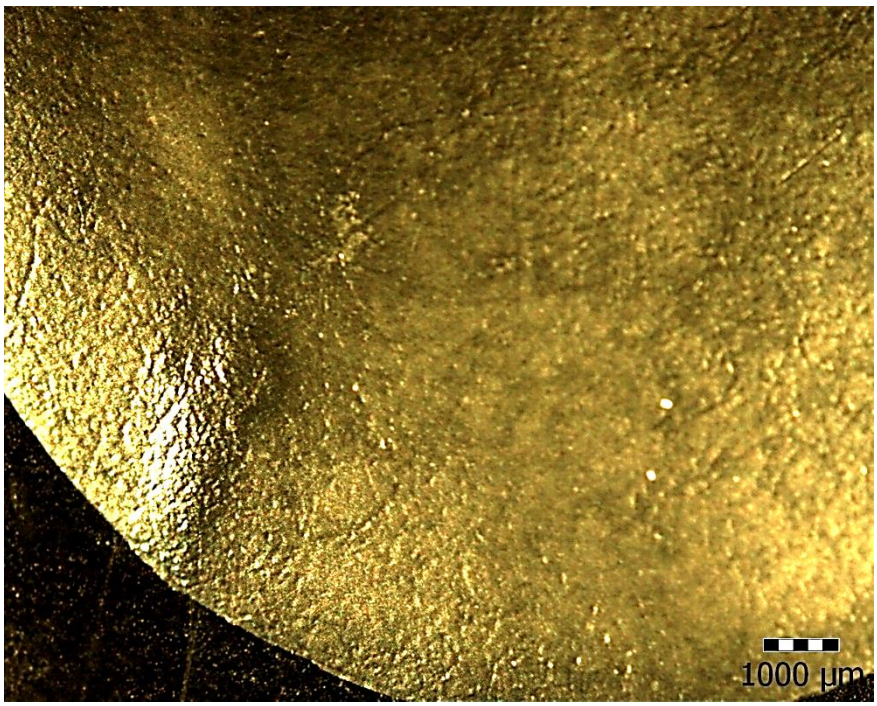
Obr. 53: Odhalení měděného kolektoru #1 (100 µm, 1500 kg·cm^{-2})



Obr. 54: Odhalení měděného kolektoru #2 (150 µm, 500 kg·cm^{-2})



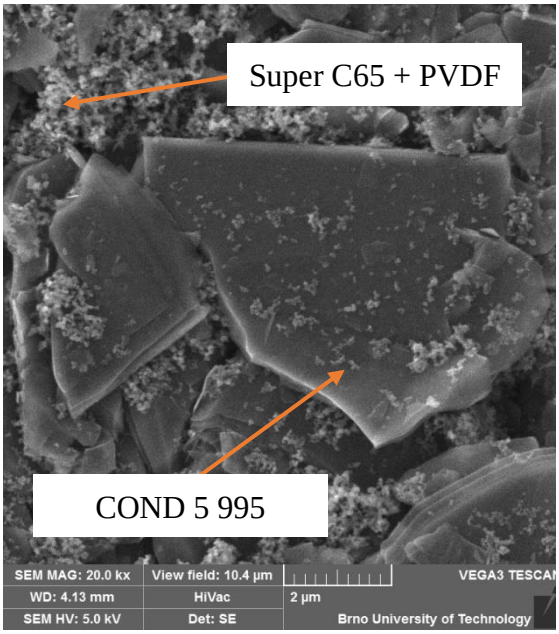
Obr. 55: Bubliny pod povrchem (150 µm, 1000 kg·cm^{-2})



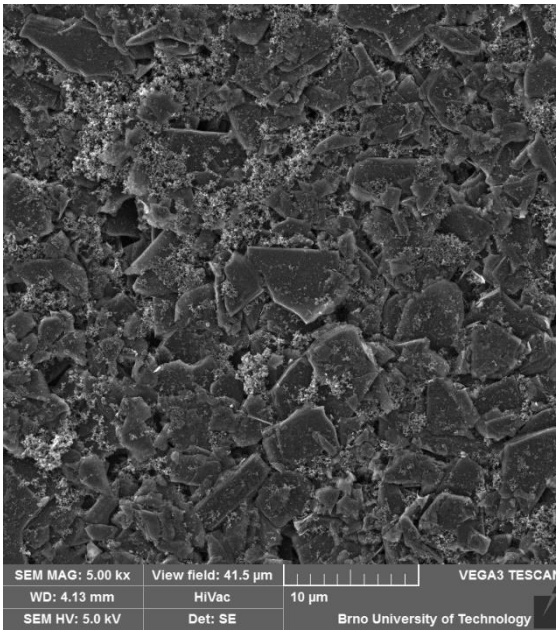
Obr. 56: Zvrásnění povrchu (150 µm, 1500 kg·cm^{-2})

8.4 Inspekce pomocí SEM

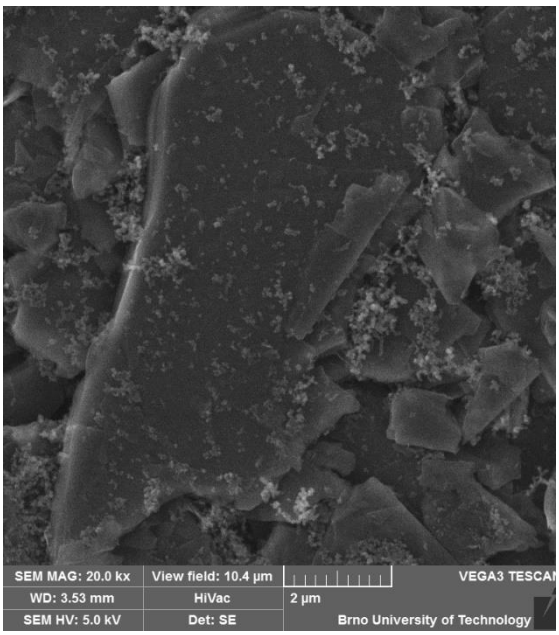
Pozorování bylo prováděno rastrovacím elektronovým mikroskopem VEGA3 TESCAN. Přitom bylo zvoleno urychlovací napětí U_k=5 kV. Na obrázcích níže si lze vpravo všimnout tmavých mezer mezi částicemi grafitu, která se s rostoucím tlakem zacelují, grafitové částice se rozmělňují, tyto mezery vyplňují a zamezují průniku elektrolytu hlouběji do struktury elektrody. Záleží však také na vzorku, který byl vybrán. Částice jsou v každém vzorku uspořádány jinak a jejich detail je znázorněn na obrázcích dole vlevo.



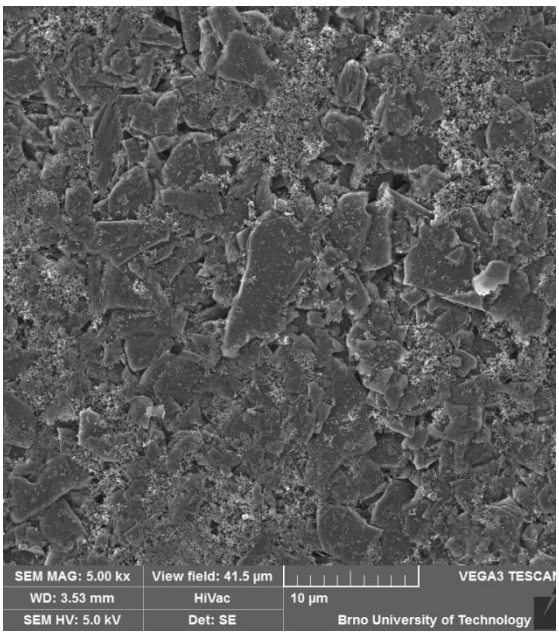
Obr. 57: 60 µm, 500 kg·cm^{-2}



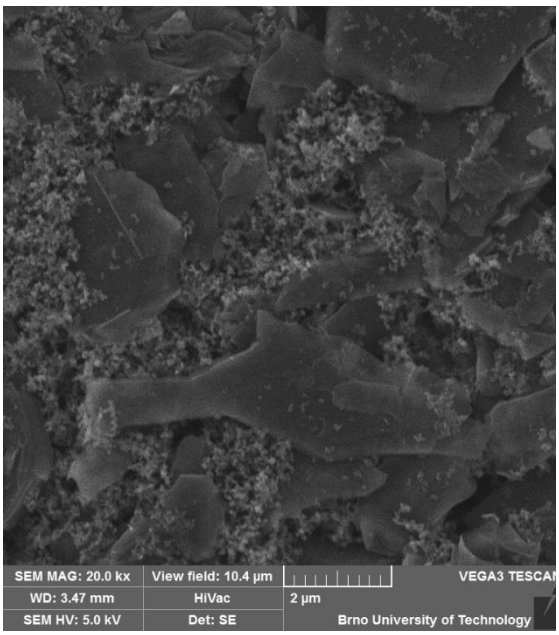
Obr. 58: 60 µm, 500 kg·cm^{-2}



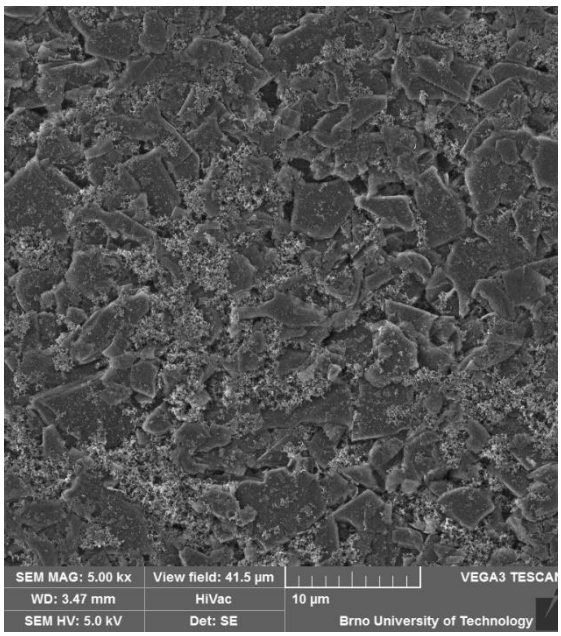
Obr. 59: 60 µm, 1000 kg·cm^{-2}



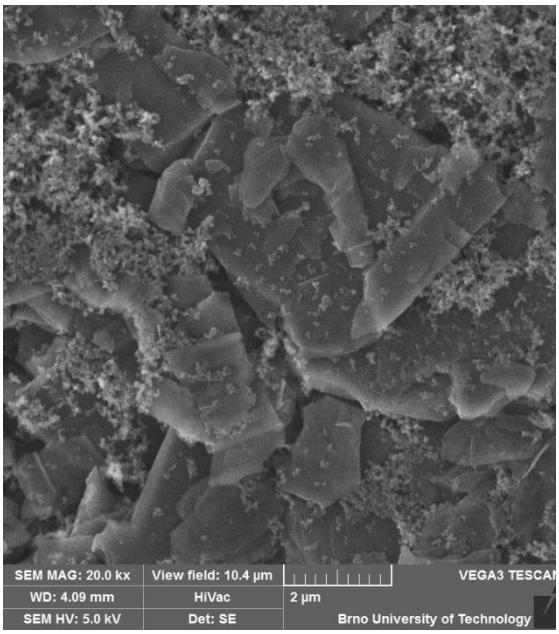
Obr. 60: 60 µm, 1000 kg·cm^{-2}



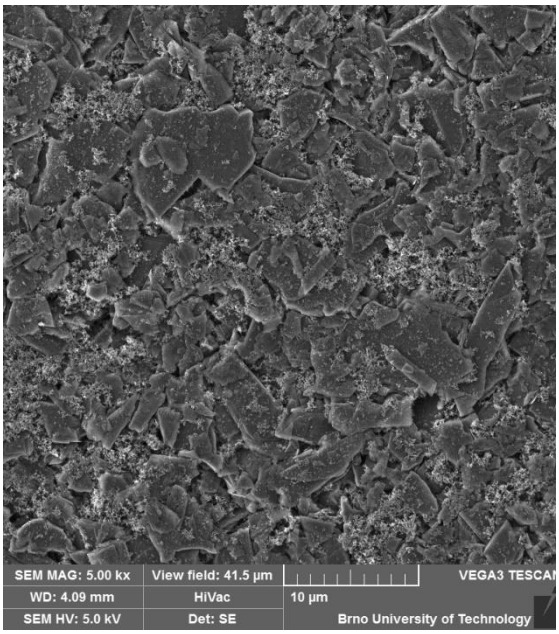
Obr. 61: 60 µm, 1500 kg·cm^{-2}



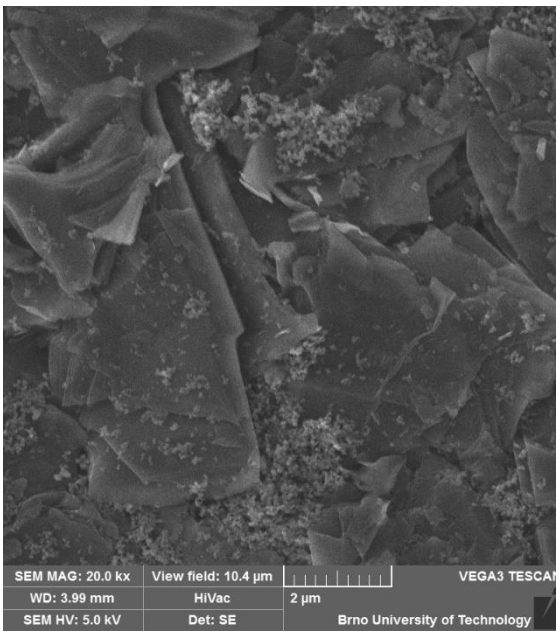
Obr. 62: 60 µm, 1500 kg·cm^{-2}



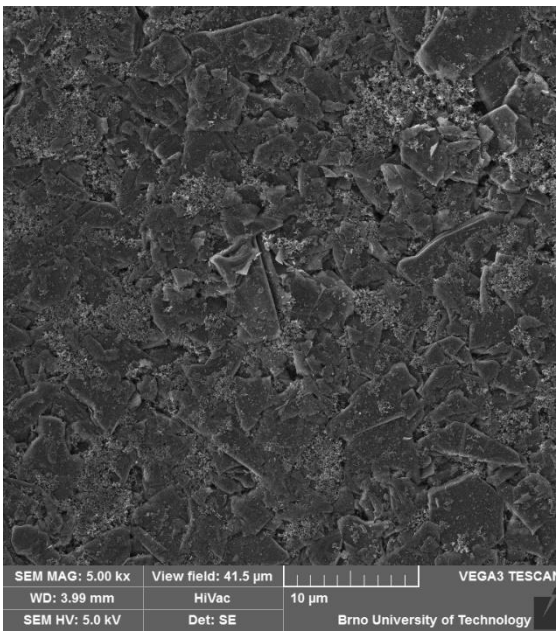
Obr. 63: 100 µm, 500 kg·cm^{-2}



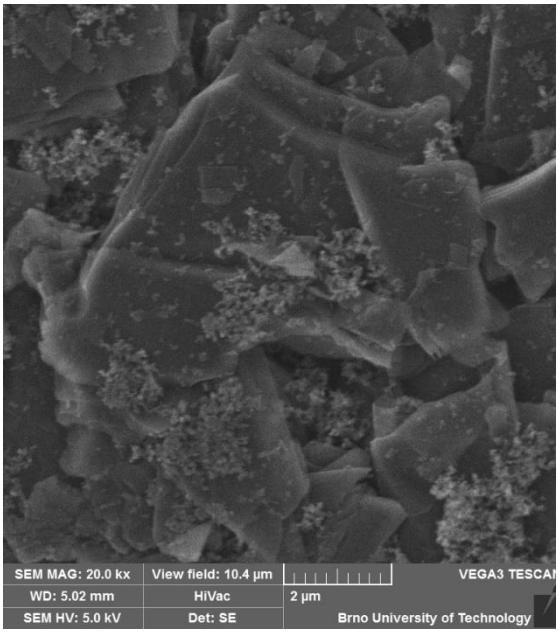
Obr. 64: 100 µm, 500 kg·cm^{-2}



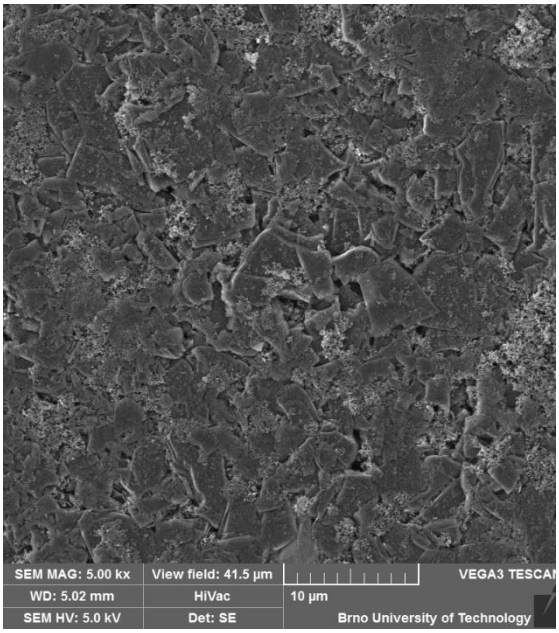
Obr. 65: 100 µm, 1000 kg·cm^{-2}



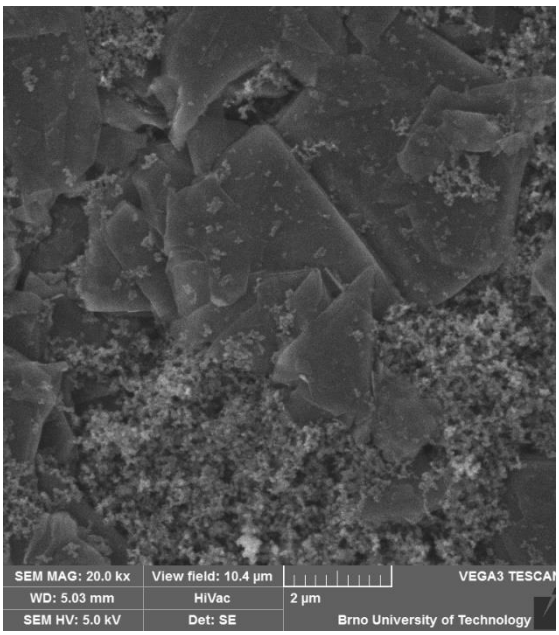
Obr. 66: 100 µm, 1000 kg·cm^{-2}



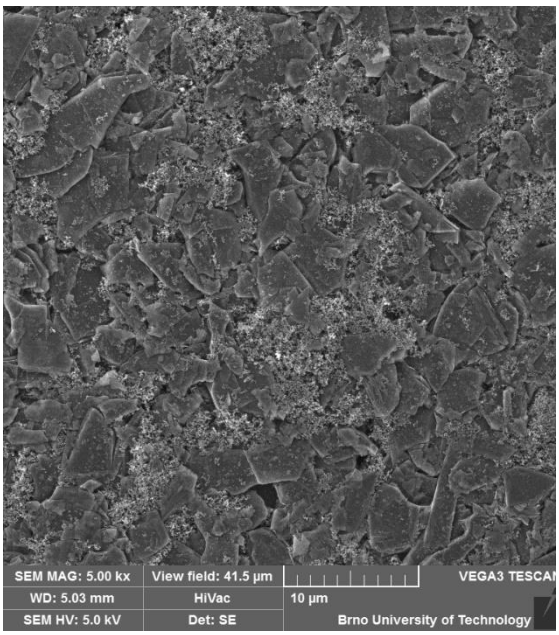
Obr. 67: 100 µm, 1500 kg·cm^{-2}



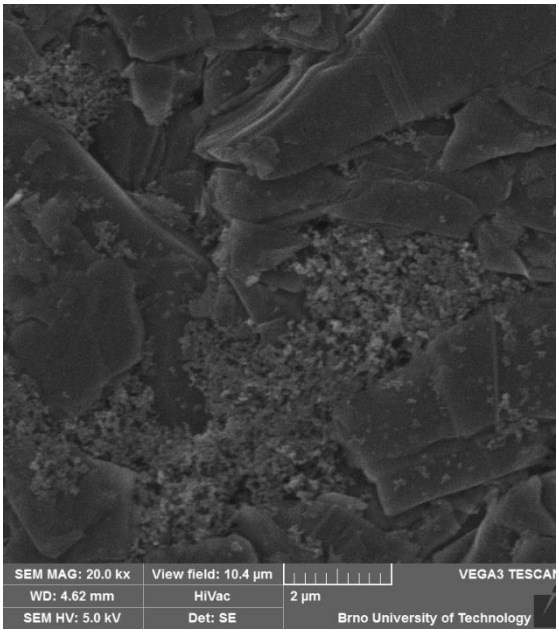
Obr. 68: 100 µm, 1500 kg·cm^{-2}



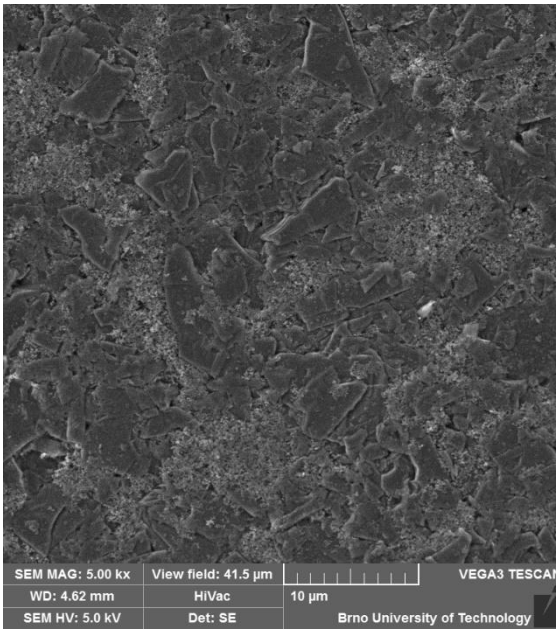
Obr. 69: 150 µm, 500 kg·cm^{-2}



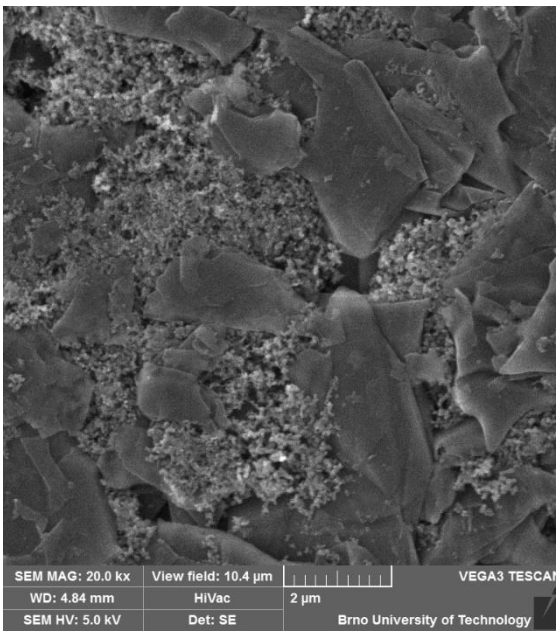
Obr. 70: 150 µm, 500 kg·cm^{-2}



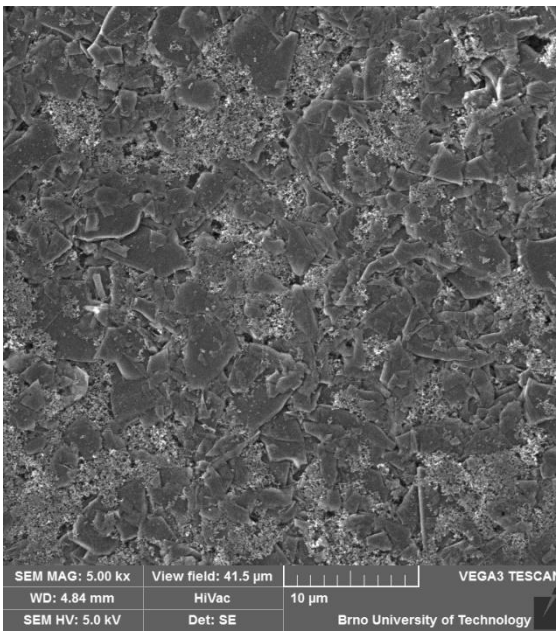
Obr. 71: 150 µm, 1000 kg·cm^{-2}



Obr. 72: 150 µm, 1000 kg·cm^{-2}



Obr. 73: 150 µm, 1500 kg·cm^{-2}



Obr. 74: 150 µm, 1500 kg·cm^{-2}

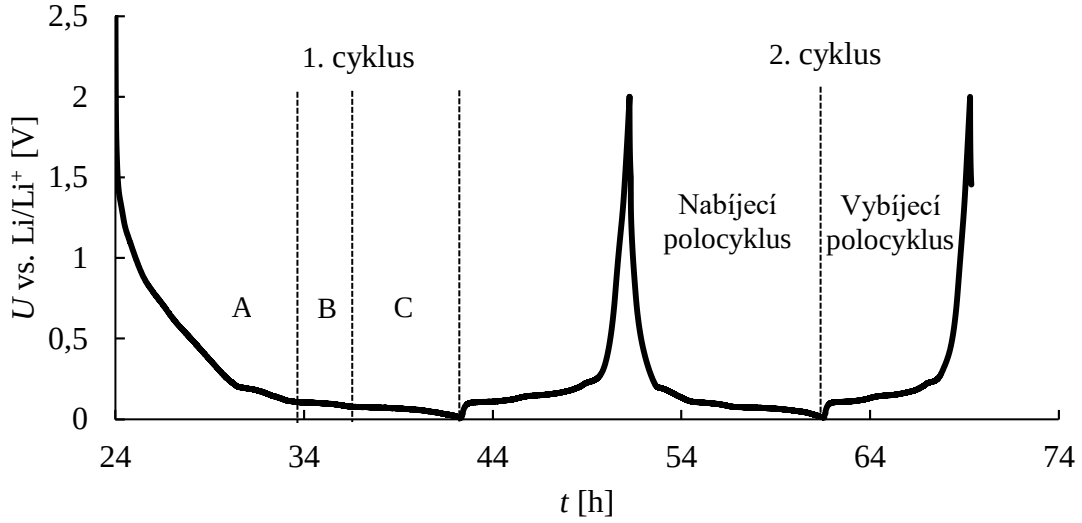
8.5 Inicializační cyklování 0,1C v praxi

Inicializační cykly jsou nezbytnou součástí všech experimentů nejen s lithium-iontovými akumulátory. Každé měření začíná procedurou OCV. Po připojení elektrochemické cely k potenciostatu, křivka OCV připomíná rostoucí logaritmický průběh závislosti E_{WE} [V] napětí na pracovní elektrodě na čase t [s], přičemž se 24 hodin stabilizují chemické procesy připraveného systému uvnitř cely po jejím sestavení. To se projeví limitním nárůstem napětí E_{WE} k určitému konečnému rovnovážnému napětí závislém i na okolních termodynamických podmínkách v laboratoři.

Po skončení procedury OCV se spustí formátování elektrochemické cely inicializačními cykly procedurou GCPL. Přitom je článek nabíjen a vybíjen záporným a kladným konstantním proudem $I_{0,1C}$ rychlostí 0,1C ve dvou cyklech, při kterých se utváří SEI vrstva (viz Obr. 75). Jelikož ještě není experimentálně známa specifická kapacita článku vztažená na jednotku gramu, tak ideálně uvažujeme, že cela disponuje teoretickou kapacitou sloučeniny LiC_6 (372 mAh·g^{-1}). Tento proud lze vypočítat následovně, například pro elektrodu s tloušťkou nanesené vrstvy 100 µm lisovanou tlakem 1500 kg·cm^{-2}:

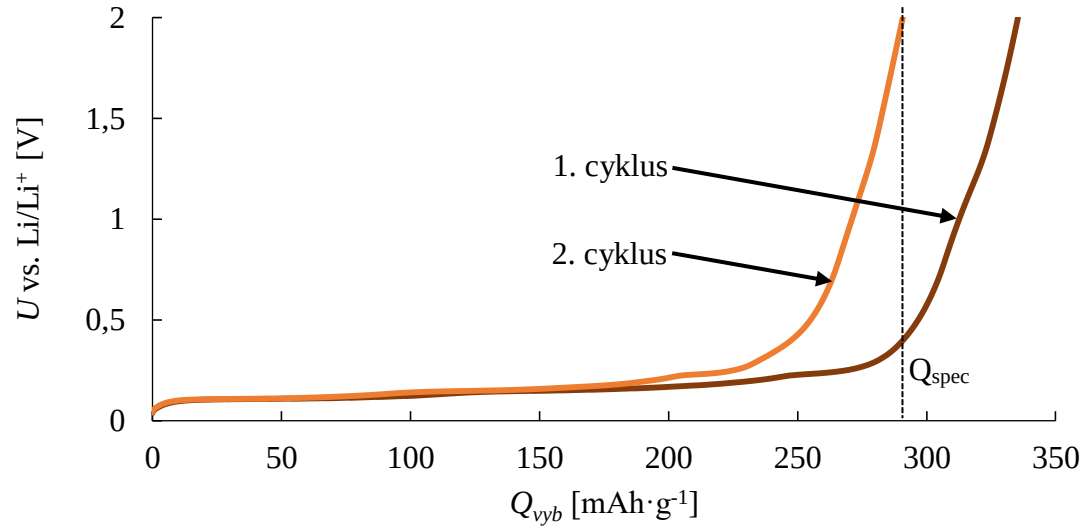
$$I_{0,1C} = 0{,}1 \cdot Q_{LiC_6} \cdot m_{hmota} = 0{,}1 \cdot Q_{LiC_6} \cdot (m_{elektroda} - m_{Cu}) = \\ = 0{,}1 \cdot 372 \cdot (0{,}0313 - 0{,}0284) = 37{,}2 \cdot 0{,}0029 = 0{,}108\, mA \tag{23}$$

kde $m_{elektroda}$ [g] je hmotnost celé dehydrované elektrody s povrchem S=2,54 cm^2, m_{Cu} je hmotnost měděného kolektoru s týmž povrchem, Q_{LiC6} je teoretická kapacita sloučeniny LiC_6 [mAh·g^{-1}] a m_{hmota} [g] je hmotnost samotné vrstvy hmoty na kolektoru.



Obr. 75: Dva inicializační cykly 0,1C. Zde jsou znázorněna tzv. plata (plató), na kterých je vidět vytváření různých sloučenin LiC_x. Úsek A značí počáteční lithiaci grafitové struktury za současného vytváření sloučenin různých fází (LiC_{18}, i větší poměry), B značí formování sloučeniny LiC_{12}. Zóna C charakterizuje utváření sloučeniny LiC_6. Tyto dva cykly jsou nesymetrické proto, že v prvním z nich dochází k vytváření SEI vrstvy. To se projeví také úbytkem druhé vybíjecí kapacity a nízkou účinností.

Kapacita odečtená na konci druhého vybíjecího inicializačního cyklu Q_{spec} (viz Obr. 76) je považována za specifickou hodinovou kapacitu připraveného elektrochemického článku, kterou uvažujeme v dalších výpočtech pro další experimenty. V tomto případě tedy činí ~291 $mAh \cdot g^{-1}$, což představuje úbytek ~45 $mAh \cdot g^{-1}$ oproti prvnímu cyklu.

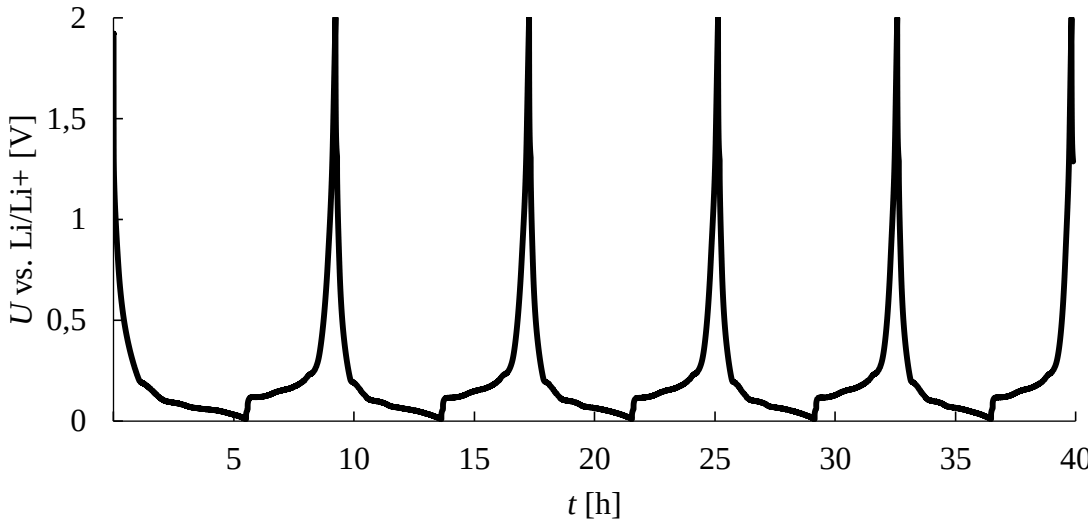


Obr. 76: Průběhy vybíjecí kapacity Q_{vyb} druhého inicializačního cyklu (světle oranžová), která dle očekávání klesla oproti prvnímu (tmavě oranžová).

8.6 Galvanostatické cyklování 0,2C v praxi

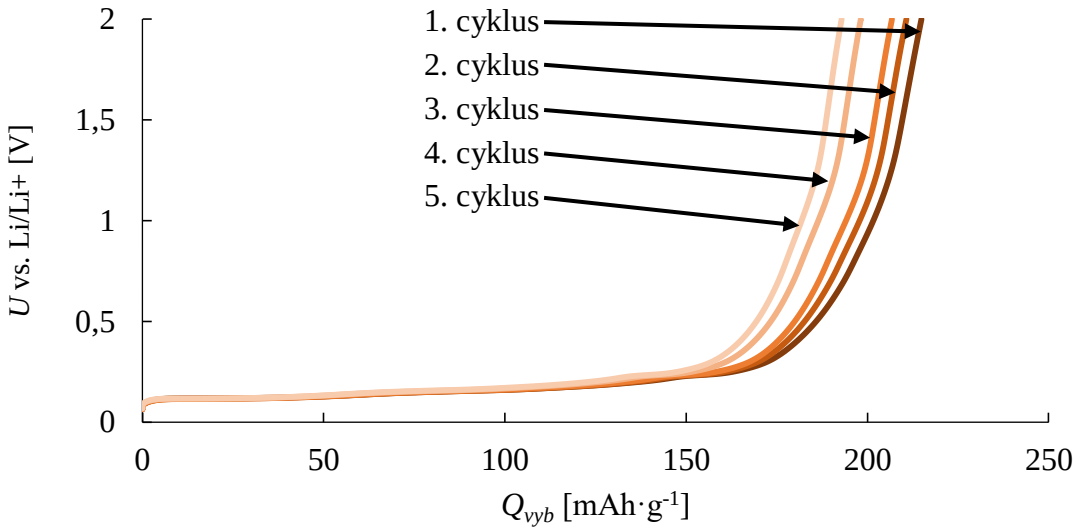
Dále byl již formátovaný akumulátor o dané Q_{spec} podroben testu opět procedurou GCPL, tentokrát rychlostí 0,2C. Tím lze zjistit, jak velkou kapacitu si akumulátor uchová po pěti cyklech průchodem proudu $I_{0,2C}$, který lze vypočítat podobně jako vzorec (20), avšak již s experimentálně ověřenou kapacitou článku Q_{spec}:

$$I_{0,2C} = 0{,}2 \cdot I_{1C} = 0{,}2 \cdot Q_{spec} \cdot m_{hmota} = 0{,}2 \cdot 291 \cdot 0{,}0029 = 0{,}169 \text{ mA} \qquad (24)$$



Obr. 77 Průběhy pěti cyklů GCPL při nabíjení a vybíjení akumulátoru proudem $I_{0,2C}$. Jeden polocyklus trval ~5 hodin, což odpovídá rychlosti 0,2C. Odchylky mohly být způsobeny například charakterem materiálu či chybou při odečítání $m_{elektroda}$.

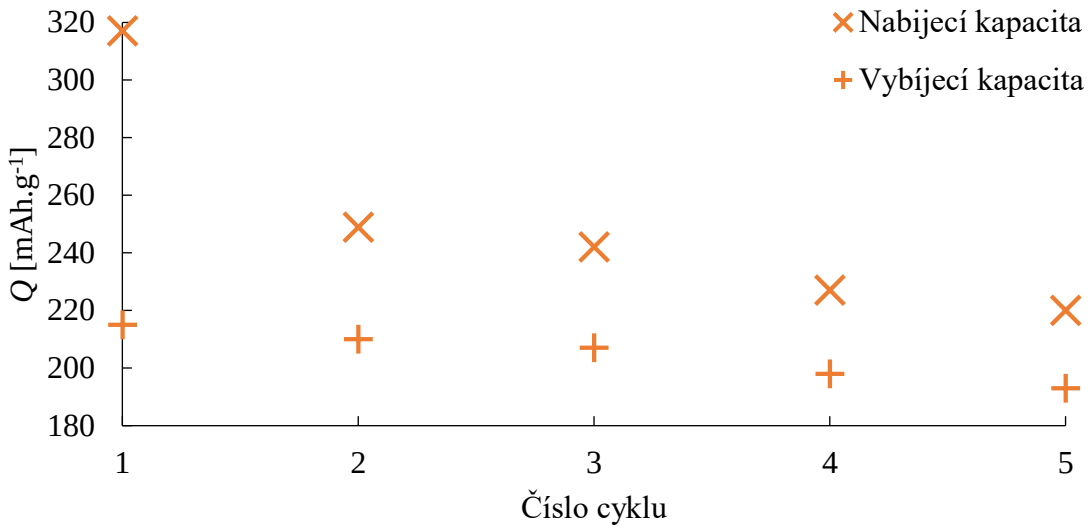
Na Obr. vybíjecí kapacita Q_{vyb5} na konci 5. cyklu klesla na 193 mAh·g^{-1}.



Obr. 1: 5 cyklů GCPL 0,2C, přitom nejtmavěji je znázorněn cyklus první.

8.6.1 Nabíjecí, vybíjecí a nevratná kapacita akumulátoru v praxi

Potenciostat umožňuje prostřednictvím software EC-Lab mnoho druhů měření charakteristických vlastností akumulátoru. Pro práci byly vybrány z průběžných měřeních při cyklování 0,2C dále nabíjecí a vybíjecí kapacity na konci každého cyklu.



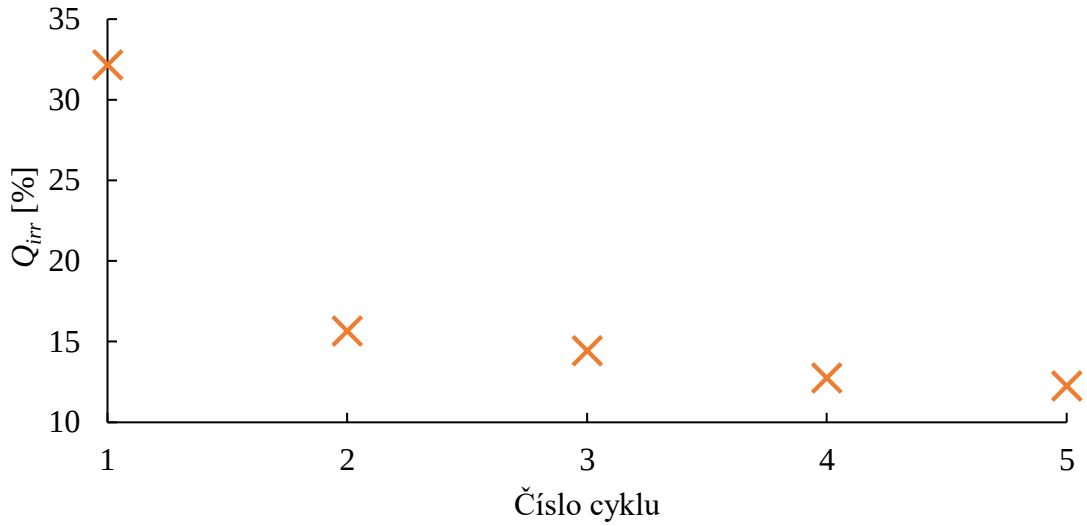
Obr. 78: Závislost velikosti konečné nabíjecí a vybíjecí kapacity na příslušném cyklu.

Z obrázku nahoře je zřejmé, že se s postupným cyklováním nabíjecí kapacita aproximuje k vybíjecí, přičemž na konci Q_{nab5} činí ~193 mAh·g^{-1}, zatímco Q_{vyb5}≈220 mAh·g^{-1}. Na konci pátého cyklu má však akumulátor stále tendenci s dalším cyklováním snižovat svou kapacitu jak nabíjecí, tak vybíjecí. Největší rozdíl kapacit mezi jednotlivými cykly je vidět u nabíjecí kapacity mezi prvním a druhým cyklem, který činí ~68 mAh·g^{-1}, přičemž jsou tyto ztráty více než 2krát větší než u vybíjecích kapacity napříč všemi pěti cykly, tedy ~22 mAh·g^{-1}.

Co se týče rozdílu nabíjecích a vybíjecích kapacit v daném cyklu, největší je dle očekávání v prvním, ~102 mAh·g^{-1}, a s dalšími cykly se snižuje. Tzv. nevratná kapacita, tedy tento rozdíl lišící se od nabíjecí kapacity daného cyklu (zde 317 mAh·g^{-1}) postupně klesá k určité konečné hodnotě, jak znázorňuje Obr. 78. Jako příklad lze uvést příklad výpočtu pro nevratnou kapacitu v prvním cyklu [%]:

$$Q_{irr} = \frac{Q_{nab} - Q_{vyb}}{Q_{nab}} \cdot 100 = \frac{317 - 215}{317} \cdot 100 \doteq 32{,}2\ \% \qquad (25)$$

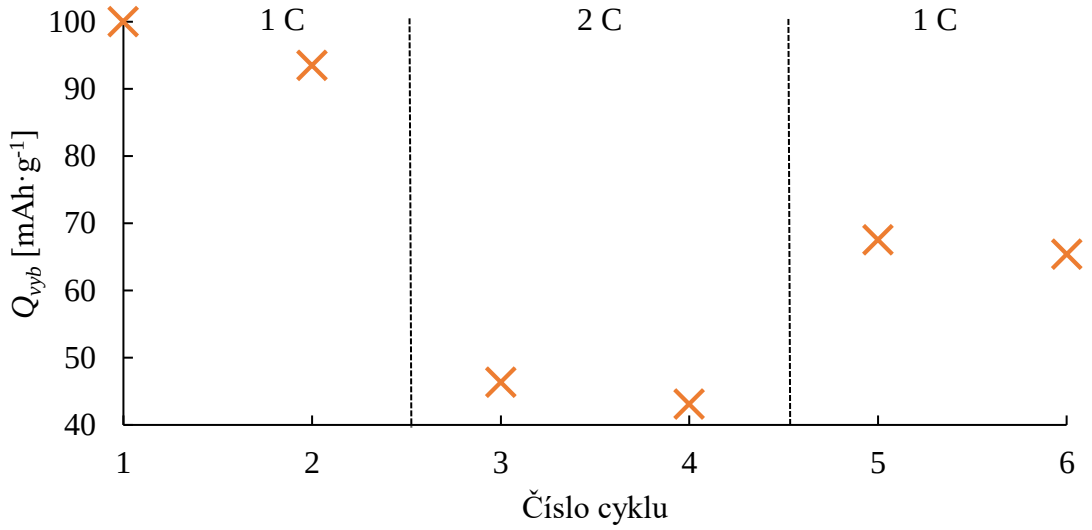
Závislost nevratné kapacity na příslušném cyklu je znázorněna na Obr. 79.



Obr. 79: Závislost velikosti nevratné kapacity kapacity na příslušném cyklu při testu GCPL 0,2C.

8.7 RC test („Rate-Capability test“)

Jedná se o zátěžový test akumulátoru, který umožňuje charakterizovat, jak dobře bude schopen si během cyklování při velkých proudech udržovat svou kapacitu. Tento test byl proveden dle pokynů vedoucího práce ve třech částech, ve kterých byl článek nabíjen i vybíjen hodinovým proudem I_{1C}, následně I_{2C} a poté znovu I_{1C}, přičemž byla vynesena závislost vybíjecích kapacit na čísle cyklu na Obr. 80.



Obr. 80: RC test jako závislost konečných vybíjecích kapacit na čísle cyklu ve třech částech 1C, 2C, 1C. Druhé vybíjecí kapacity v jednotlivých částech, zde tedy v sudých cyklech, klesly při 1C na ~93 mAh·g^{-1}, 2C ~43 mAh·g^{-1} a 1C ~65 mAh·g^{-1}.

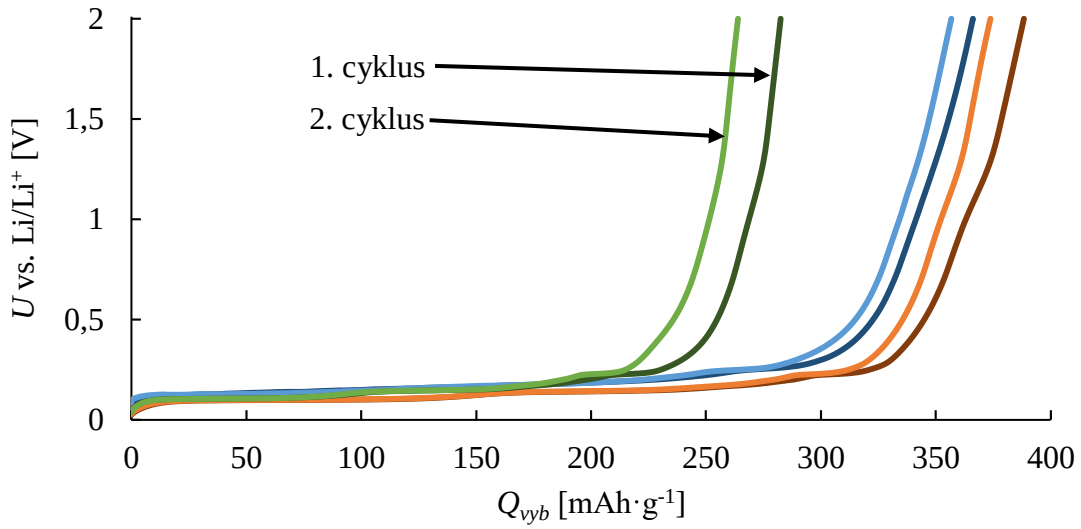
Proudy I_{1C} a I_{2C} lze vypočítat následovně:

$$I_{1C} = Q_{spec} \cdot m_{hmota} = 291 \cdot 0{,}0029 \doteq 1{,}043 \text{ mA} \tag{26}$$

$$I_{2C} = 2 \cdot I_{1C} = 2 \cdot 1{,}043 \doteq 2{,}085 \text{ mA} \tag{27}$$

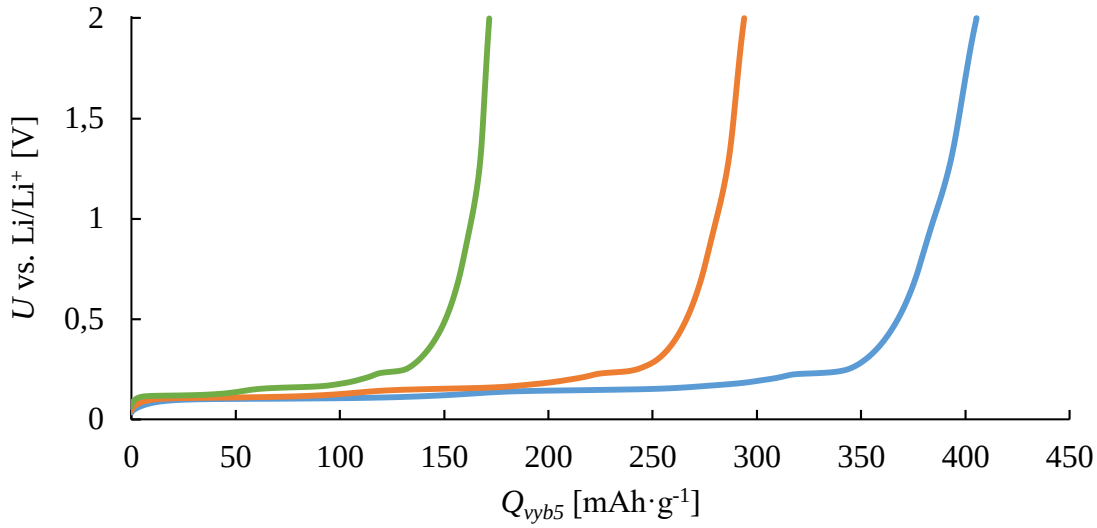
8.8 Hodnocení dopadů zadaných výrobních parametrů na vybíjecí kapacity záporné elektrody akumulátoru

8.8.1 500 kg·cm^{-2}, různé tloušťky

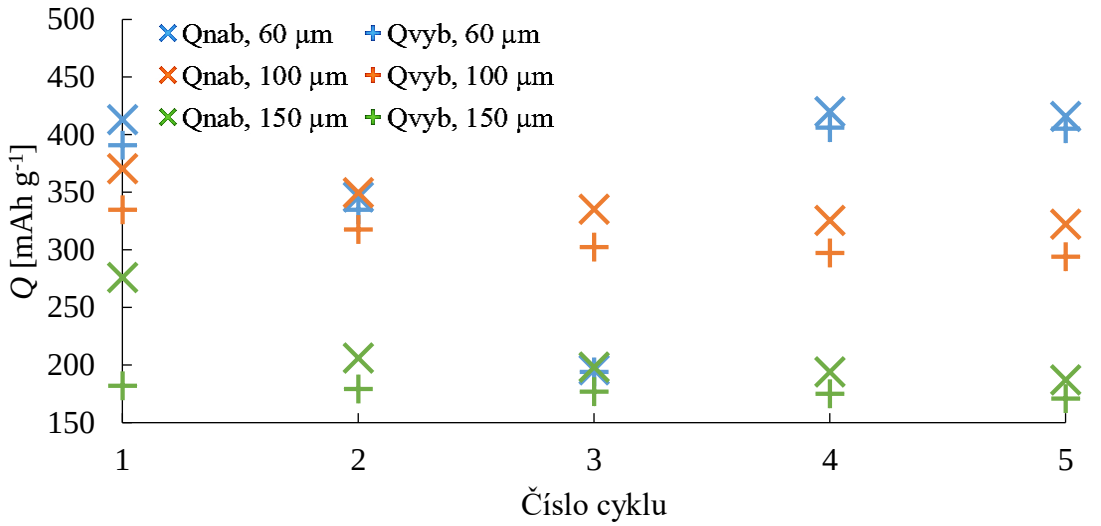


Obr. 81: Dva inicializační vybíjecí cykly 0,1C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus.

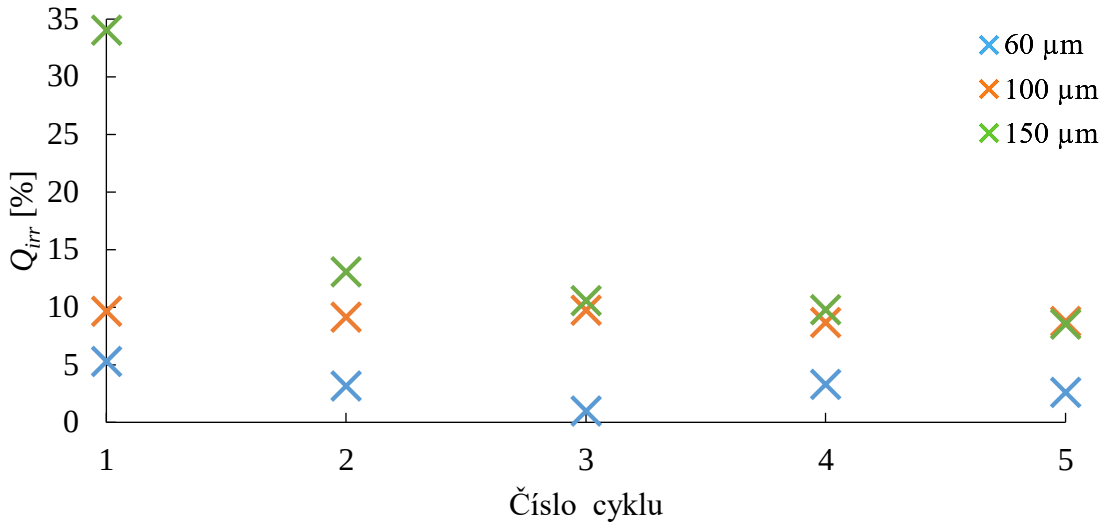
V tomto testu dosáhnul největší specifické kapacity vzorek se 100 µm ~373 mAh·g^{-1}. Nutno podotknout, že elektroda s 60 µm byla formátována proudem odpovídajícímu ~4C. Lze tedy usoudit, že by při formátování 0,1C byla kapacita větší.



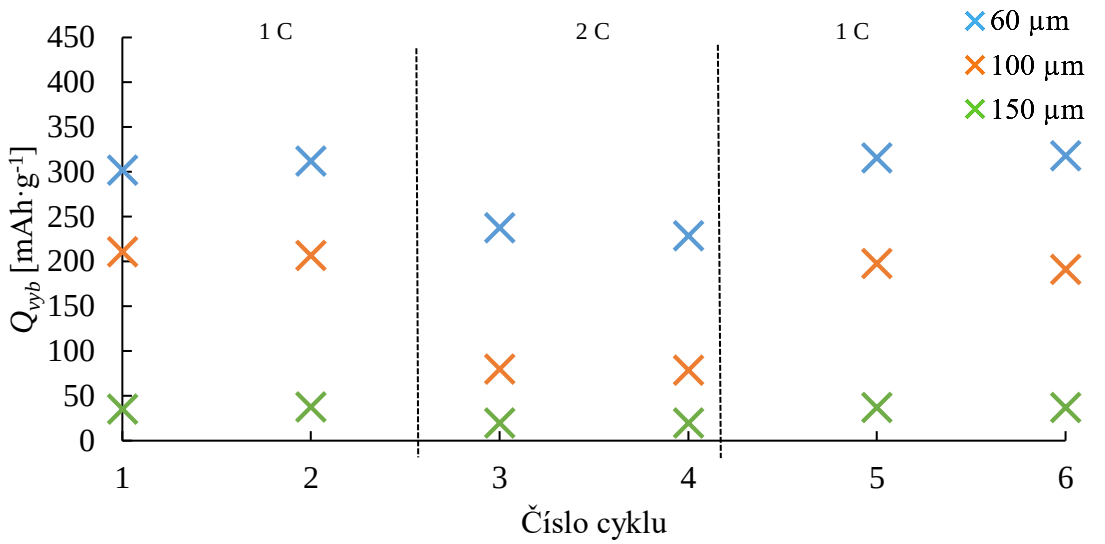
Obr. 82: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.



Obr. 83: Průběhy pátých vybíjecích kapacit na konci cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.

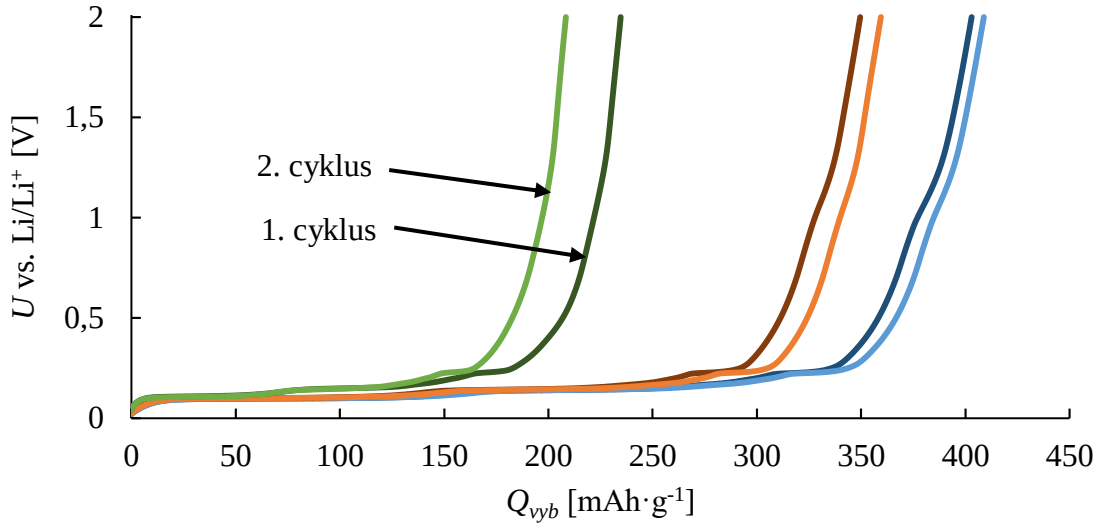


Obr. 84: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.



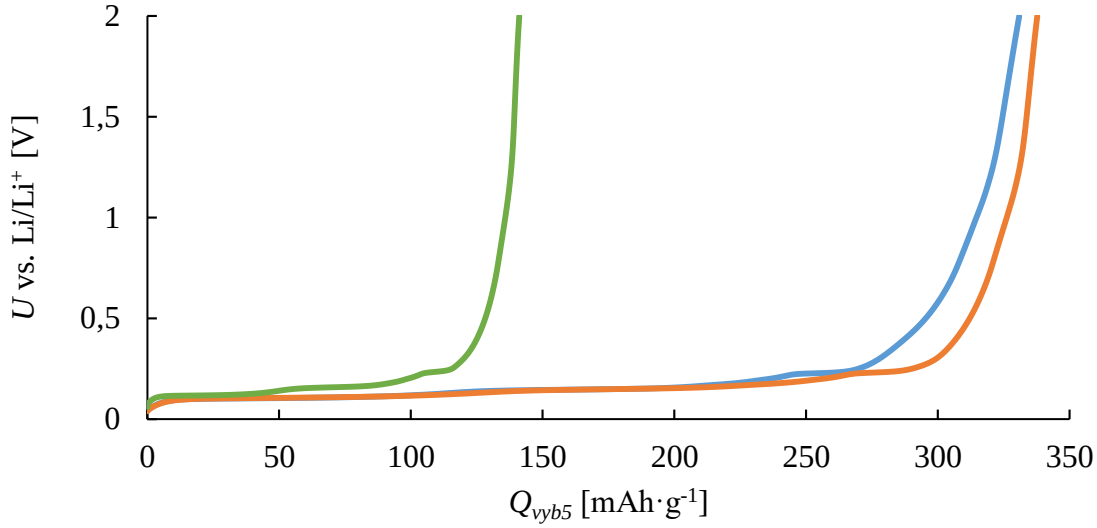
Obr. 85: Velikosti vybíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při RC testu. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.

8.8.2 1000 kg·cm^{-2}, různé tloušťky

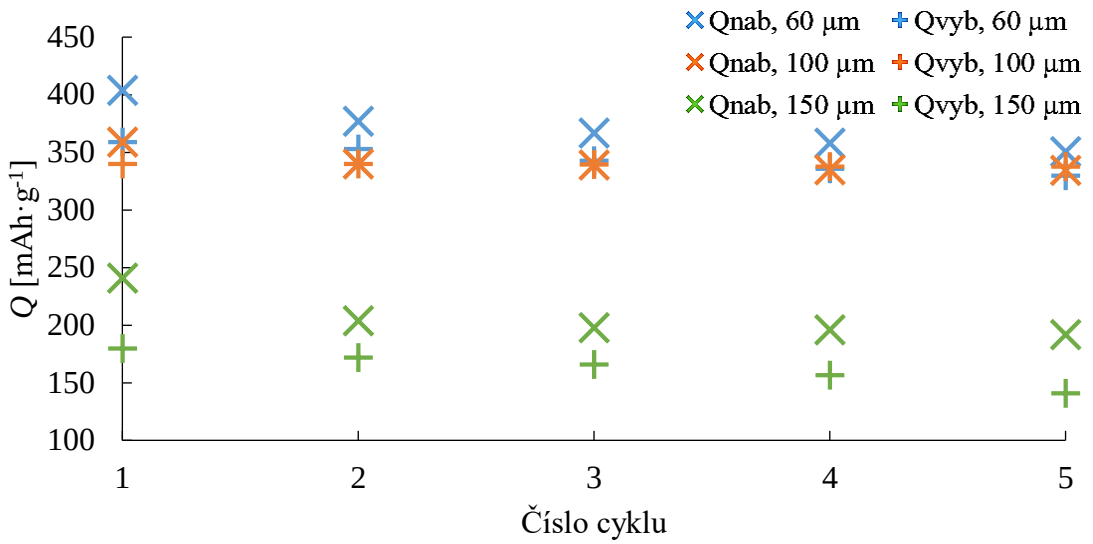


Obr. 86: Dva inicializační vybíjecí cykly 0,1C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší průběh první inicializační vybíjecí cyklus.

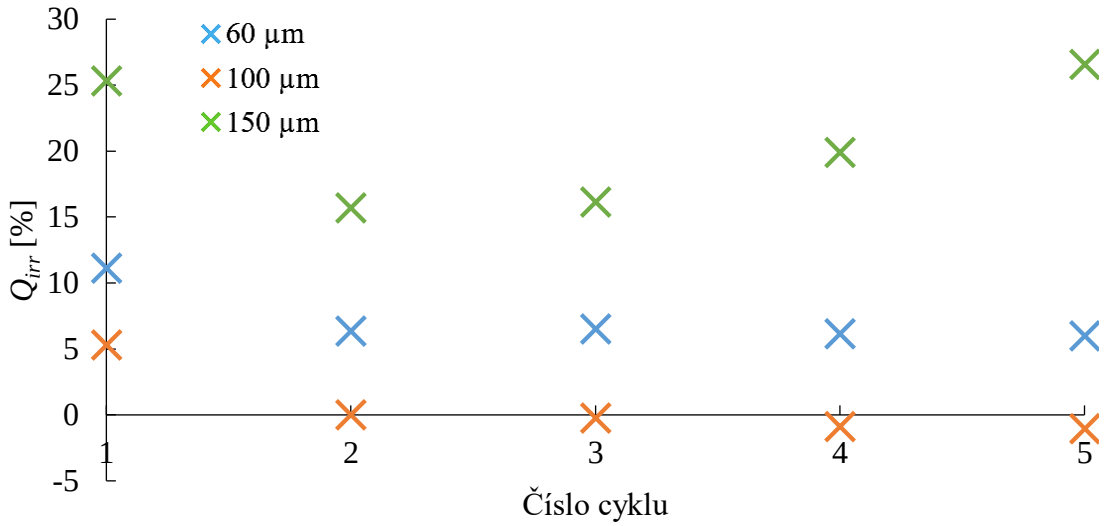
Nejvyšší specifickou kapacitou ~408 mAh·g^{-1} µm v tomto experimentu disponuje vzorek s tloušťkou 60 µm.



Obr. 87: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.

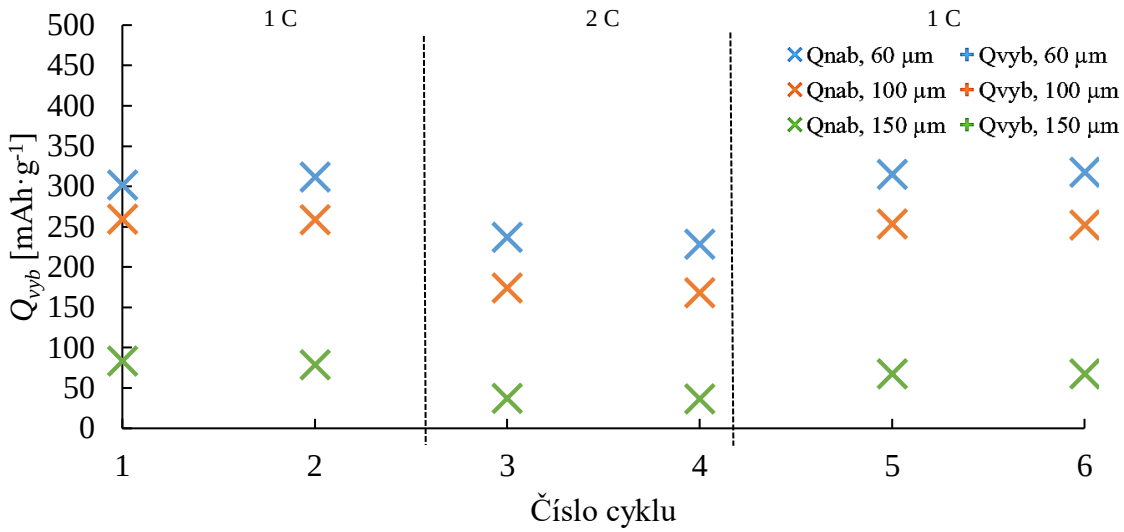


Obr. 88 : Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.



Obr. 89: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.

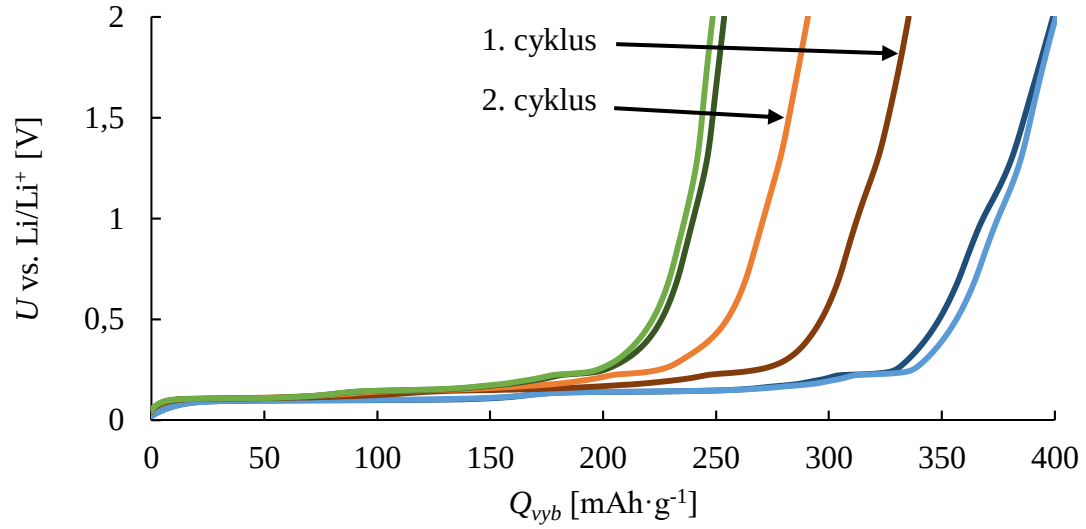
Nejlépe si však svou vybíjecí kapacitu udržel vzorek s tloušťkou 100 µm, která klesla oproti specifické z 358 mAh·g^{-1} na konci pátého cyklu na ~337 mAh·g^{-1}, přičemž jehož nevratná kapacita od druhého cyklu po pátý byla navíc téměř nulová.



Obr. 90 Velikosti vybíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při RC testu. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.

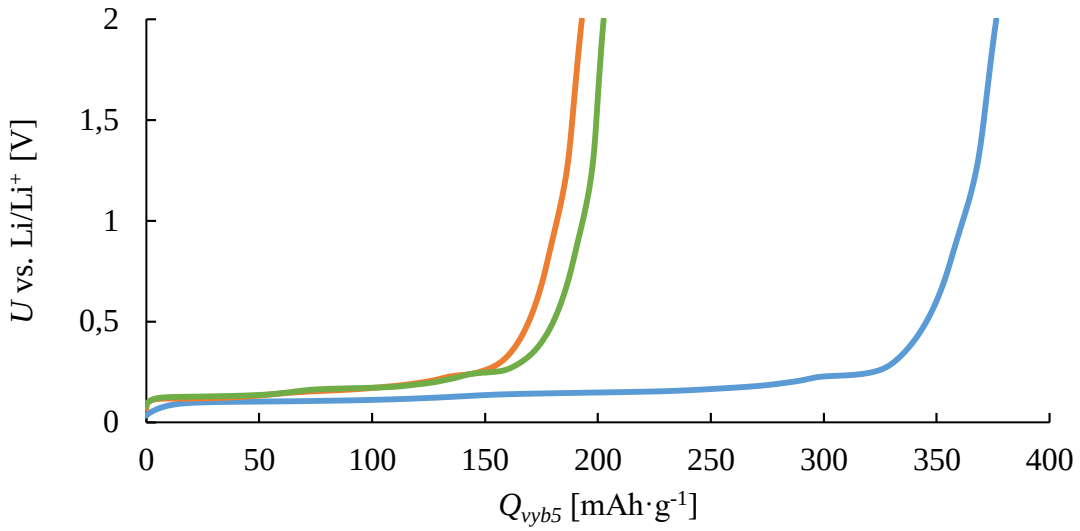
Ze všech tlouštěk reagoval na velké proudy nejlépe ten nejtenčí vzorek s 60 µm, jehož kapacita z ~311 mAh·g^{-1} při 1C klesla na ~229 mAh·g^{-1} při 2C, a navíc při opětovném cyklování rychlostí 1C spolu se 100 µm kapacita vzrostla téměř bez ztrát oproti prvnímu cyklování 1C, jak je tomu zde naopak u nejtlustší.

8.8.3 1500 kg·cm^{-2}, různé tloušťky



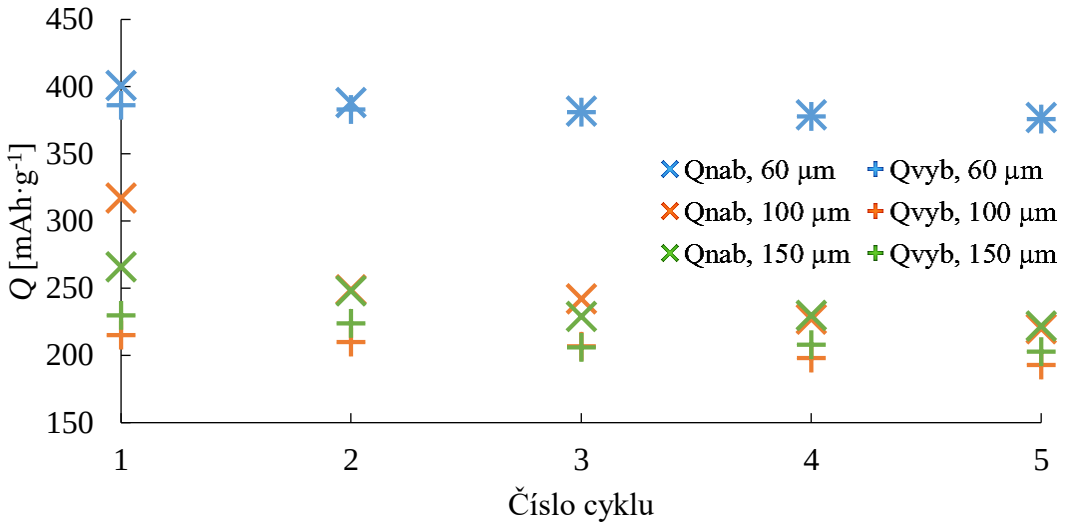
Obr. 91: Dva inicializační vybíjecí cykly 0,1C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus.

Stejně tak, jak je tomu u tlaku 1000 kg·cm^{-2}, nejtenčí elektroda lisovaná 1500 kg·cm^{-2} též disponuje nejvyšší specifickou kapacitou, zde ~400 mAh·g^{-1}.

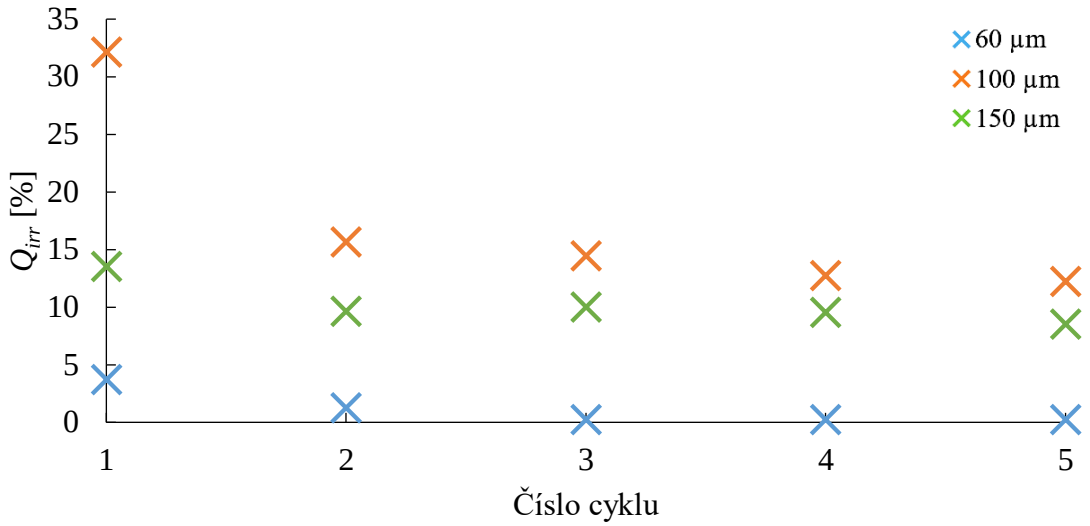


Obr. 92: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.

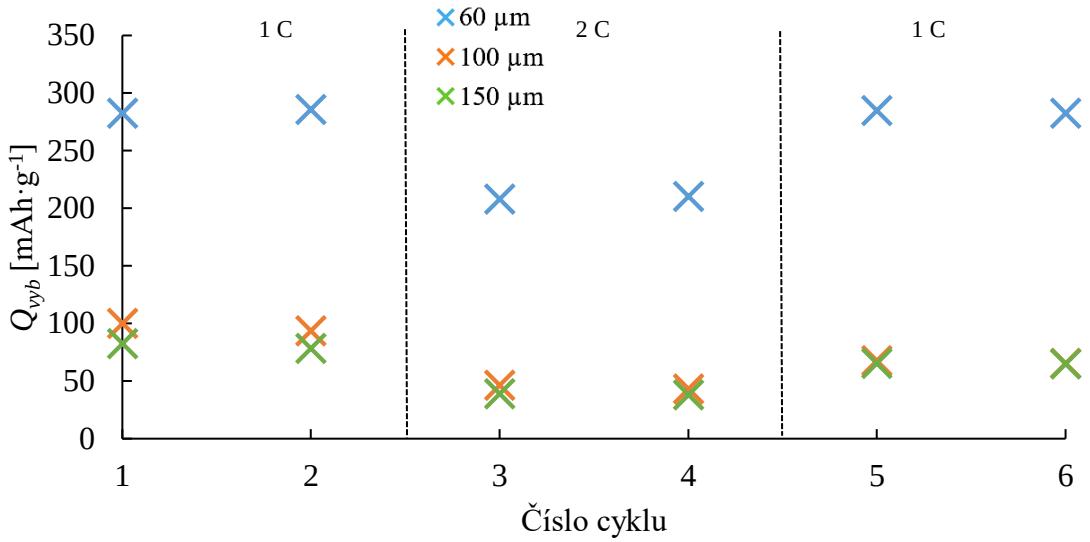
Po pěti cyklech GCPL 0,2C klesla tato specifická kapacita na ~376 mAh·g^{-1}.



Obr. 93: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.



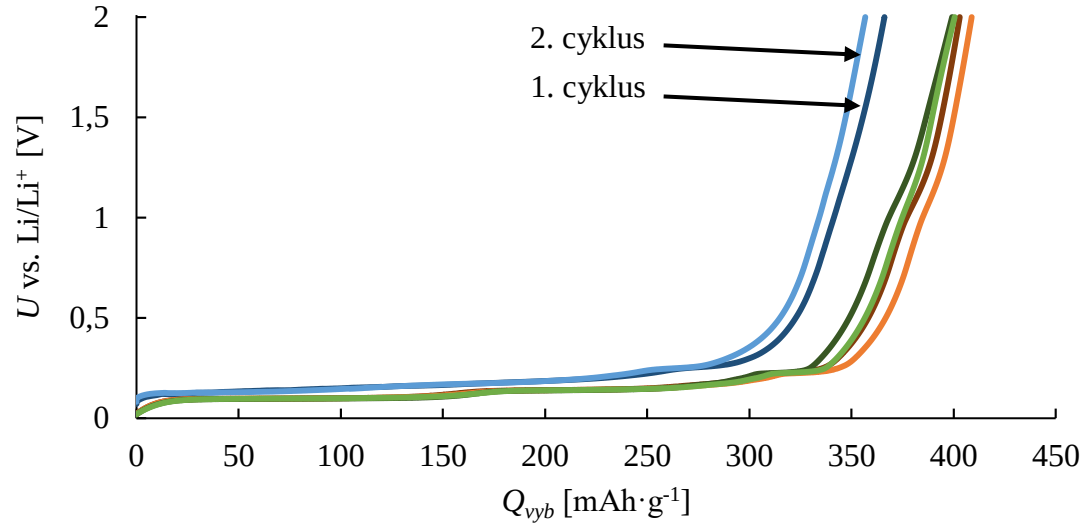
Obr. 94: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.



Obr. 95: Velikosti vybíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při RC testu. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.

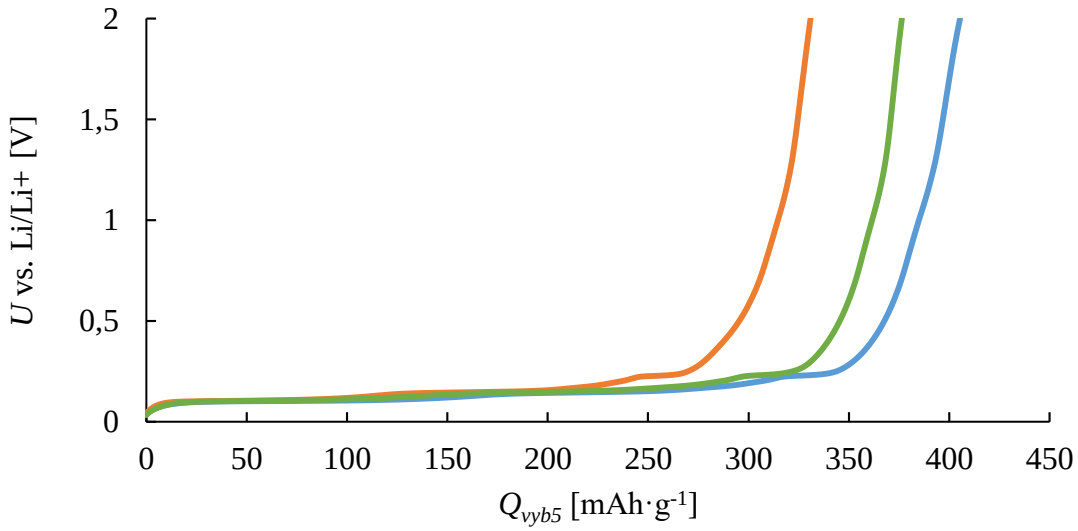
RC test ukázal, že největší vybíjecí kapacitou při velkých proudech disponuje elektroda s nejmenší tloušťkou. Z kapacity ~286 mAh·g^{-1} při 1C ve druhém cyklu klesla na ~210 mAh·g^{-1} 2C na konci cyklu čtvrtém, což je v tomto případě nejvíce, avšak i přesto zde disponuje největší kapacitou oproti větším tloušťkám. Při návratu na rychlost 1C vzrostla na ~282 mAh·g^{-1} v šestém cyklu.

8.8.4 60 µm, různé lisovací tlaky

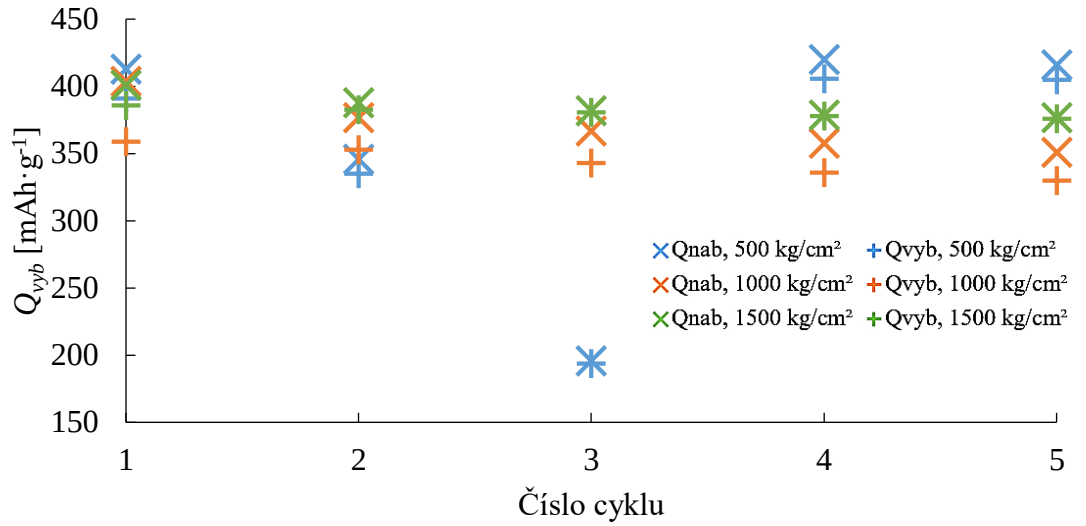


Obr. 96 : Průběhy inicializačních cyklů 0,1C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus.

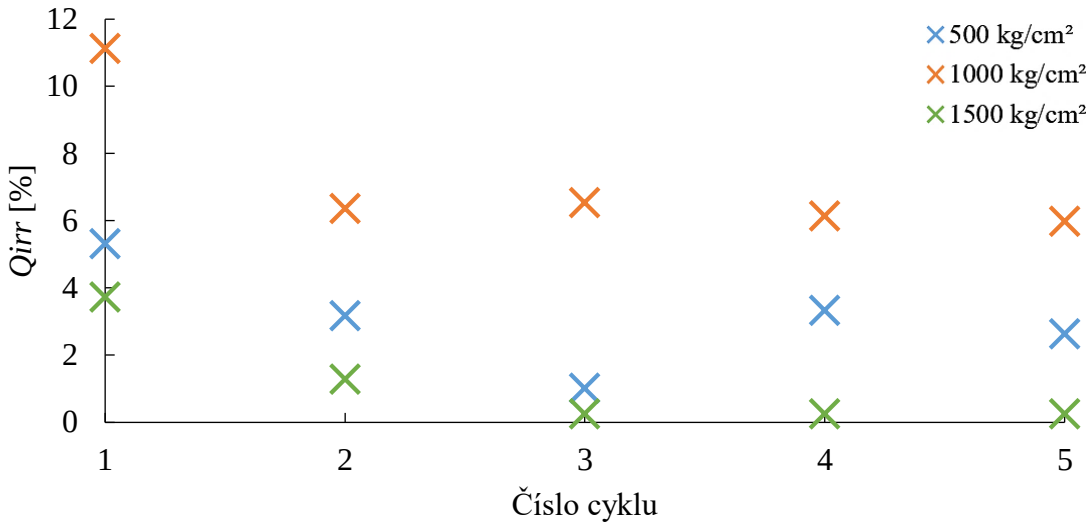
I když byla elektroda lisovaná tlakem 500 kg·cm^{-2} nabíjena vyšším proudem než $I_{0,1C}$, lze si všimnout a usoudit, že si jsou specifické kapacity nejtenčích elektrod podobné a největší. Zde však největší specifickou kapacitou disponuje elektroda lisovaná tlakem 1000 kg·cm^{-2}.



Obr. 97: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

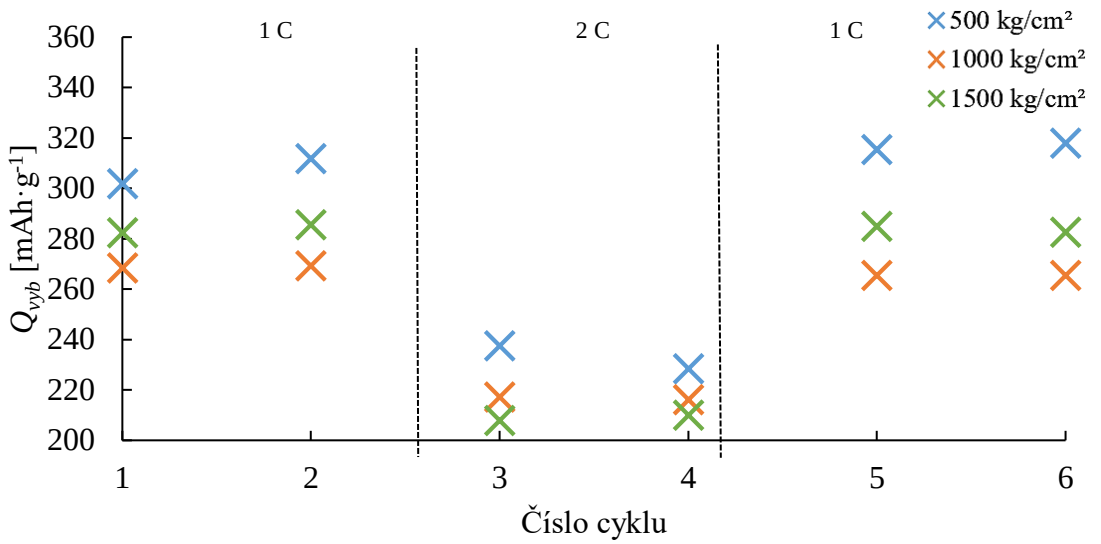


Obr. 98: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.



Obr. 99: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

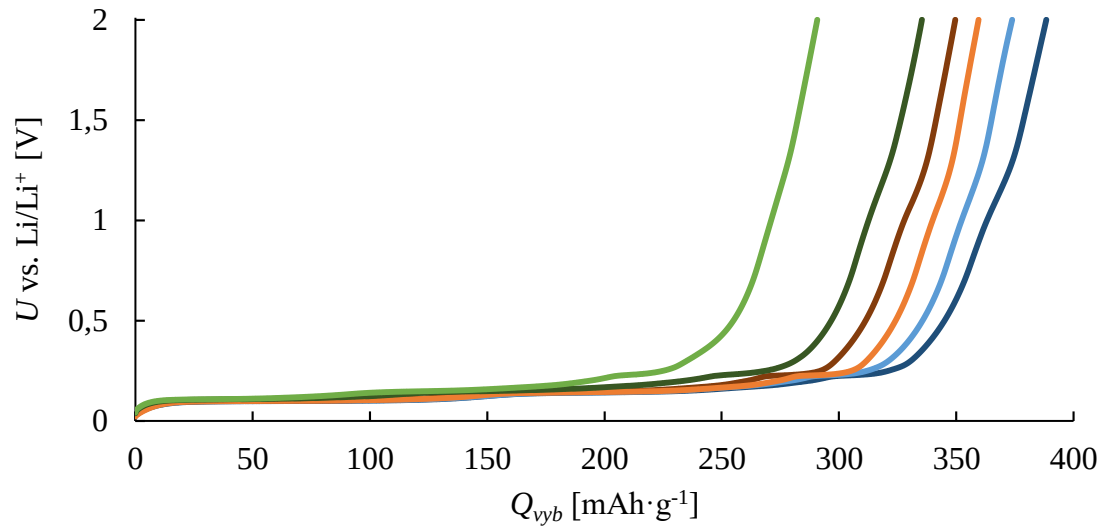
Na konci pátého cyklu elektroda s nejvyšší specifickou kapacitou však vykazovala ve všech pěti cyklech největší nevratnou kapacitu. Nejvyšší vybíjecí kapacitu si udržela elektroda lisovaná 500 kg·cm^{-2}, nejnižší nevratnou kapacitu ve všech pěti cyklech však měla elektroda lisovaná nejvyšším tlakem 1500 kg·cm^{-2} ~0,3 % v pátém cyklu.



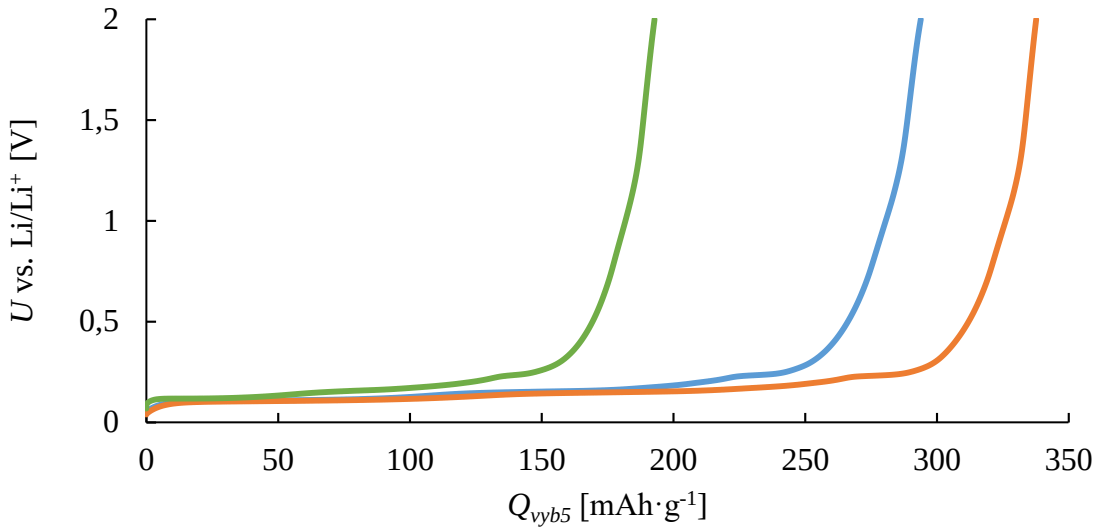
Obr. 100: Velikosti vybíjecích kapacit na konci příslušných cyklů RC testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2} 60 µm, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

V RC testu obstála též nejlépe elektroda lisovaná 500 kg·cm^{-2} s ~312 mAh·g^{-1} ve druhém cyklu, která klesla až na 229 mAh·g^{-1} ve čtvrtém a znovu vzrostla až na 318 mAh·g^{-1} v šestém cyklu.

8.8.5 100 µm, různé lisovací tlaky

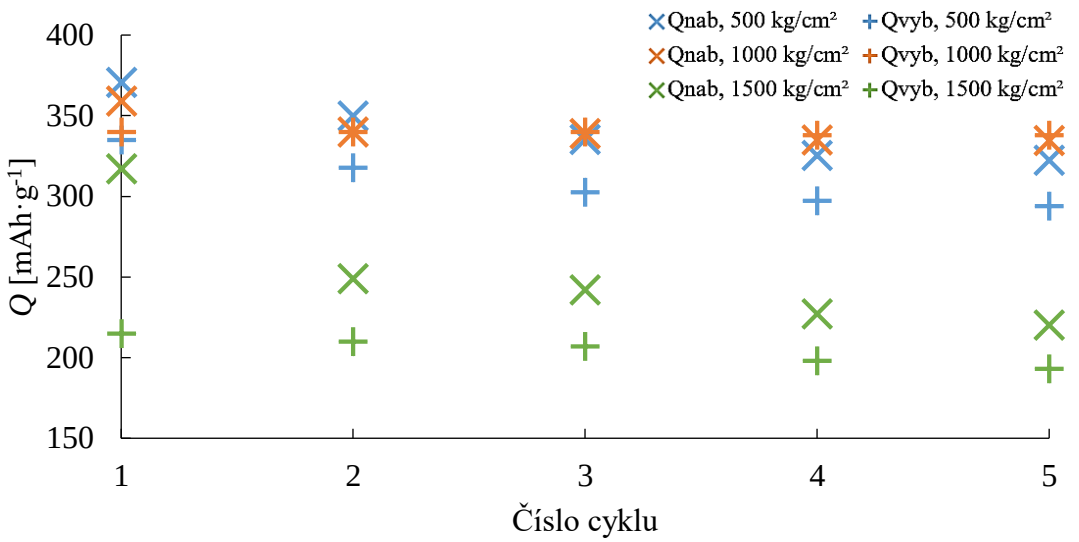


Obr. 101: Průběhy inicializačních cyklů 0,1C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus.

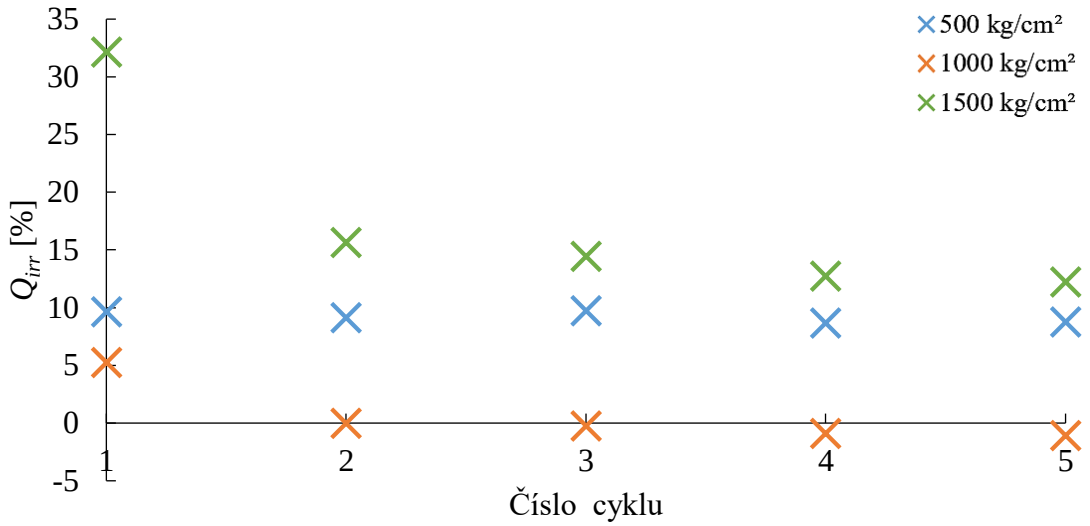


Obr. 102: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

Ze všech tlouštěk dosáhnul nejvyšší specifické kapacity vzorek lisovaný tlakem 500 kg·cm^{-2}, avšak po pěti cyklech 0,2C si nejlépe svou kapacitu udržel vzorek s tlakem 1500 kg·cm^{-2}, a to ~338 mAh·g^{-1}.

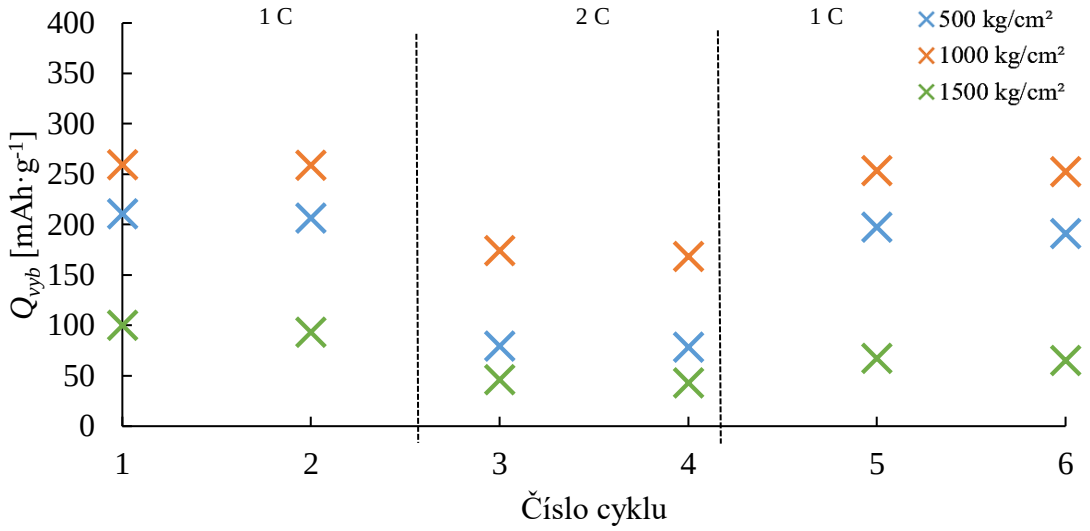


Obr. 103: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.



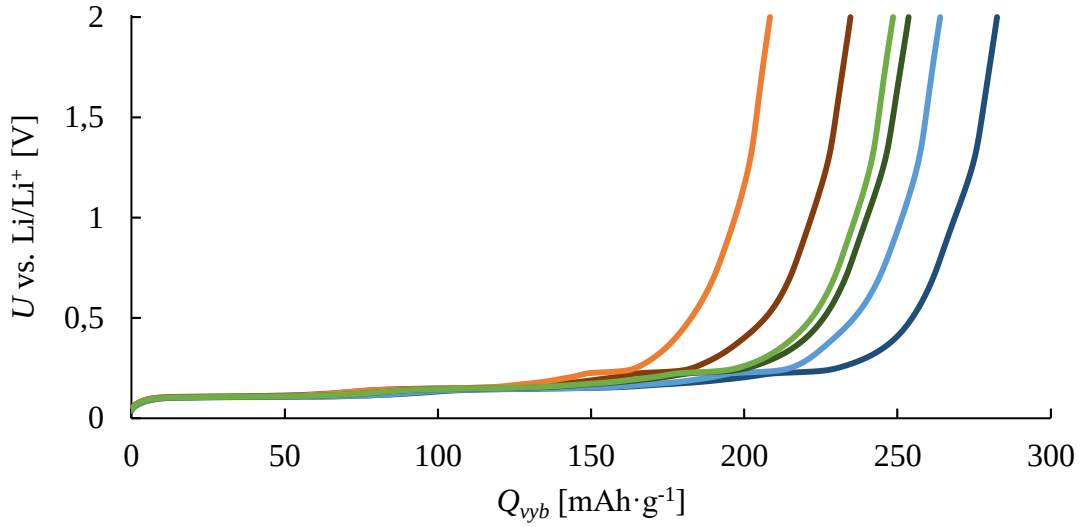
Obr. 104: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

Tento vzorek také nejlépe obstál v hodnocení nevratné kapacity, která se od druhého cyklu pohybovala kolem ~0 %. Největší byla v prvním cyklu ~5 %.



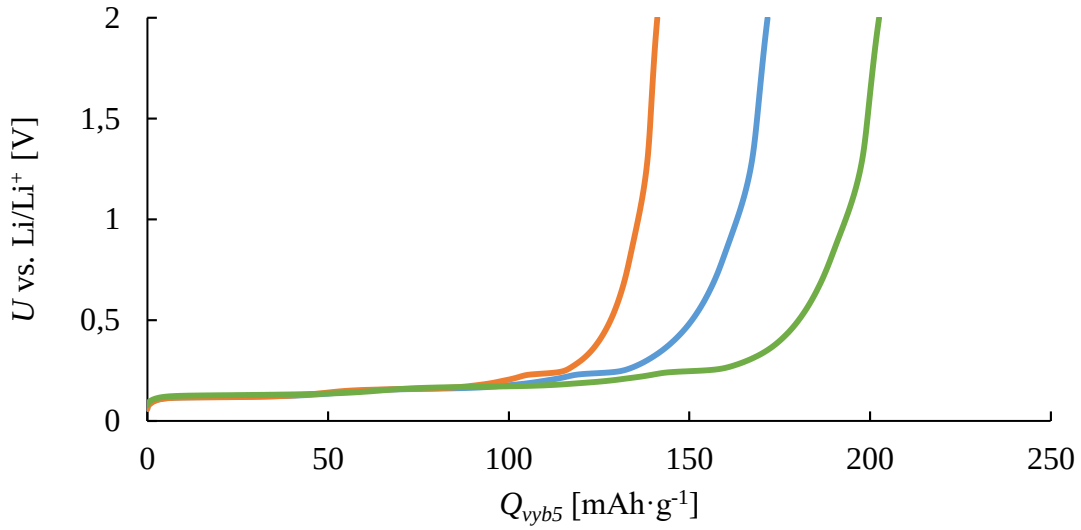
Obr. 105: Velikosti vybíjecích kapacit na konci příslušných cyklů RC testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

8.8.6 150 µm, různé lisovací tlaky

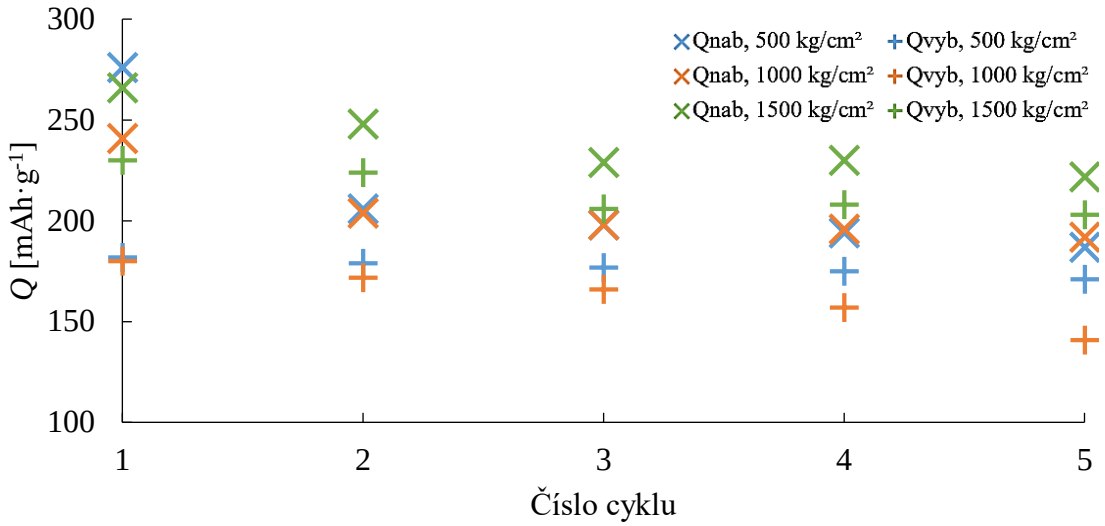


Obr. 106: Průběhy inicializačních cyklů 0,1C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus.

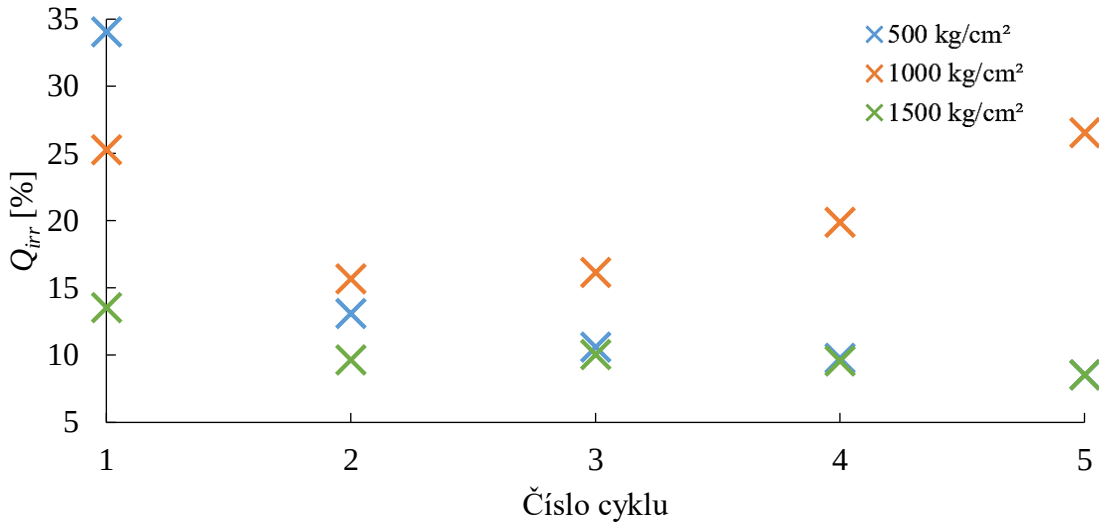
Největší tloušťka elektrody značí největší rozptyl hodnot specifických vybíjecích kapacit napříč všemi tlaky. Tou největší disponuje elektroda lisovaná 500 kg·cm^{-2}, která činí 264 mAh·g^{-1} a nejmenší lisovaná 1000 kg·cm^{-2} dosahující pouze 208 mAh·g^{-1}.



Obr. 107: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

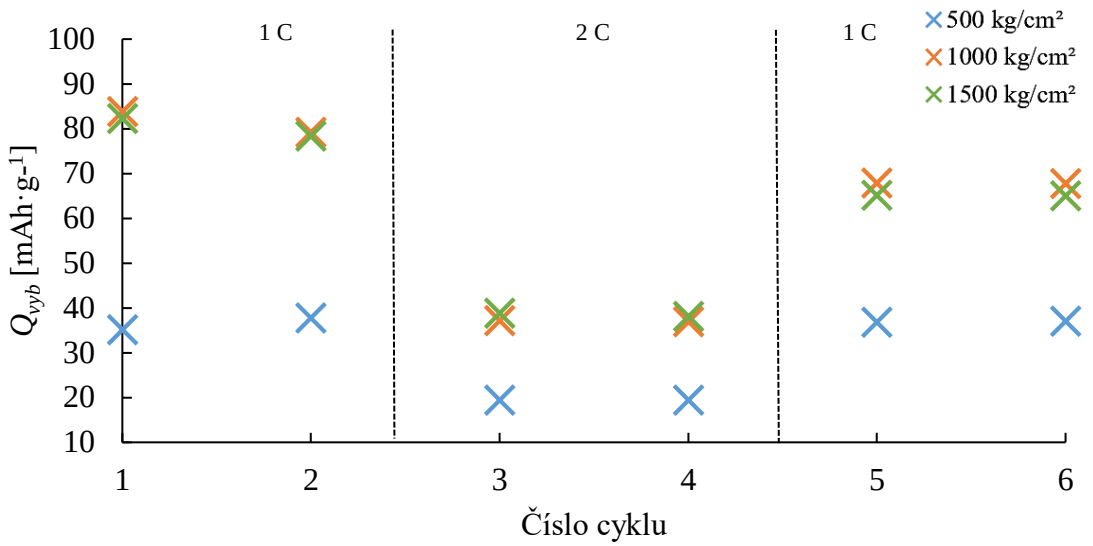


Obr. 108: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.



Obr. 109: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

Během testu GCPL si v průběhu pěti cyklů rychlostí 0,2 C nejlépe počínala elektroda lisovaná největším tlakem 1500 kg·cm^{-2}, která si na konci pátého cyklu udržela ze specifických ~248 mAh·g^{-1} vybíjecí kapacitu ~203 mAh·g^{-1} s nevratnou kapacitu ~8,6 %.

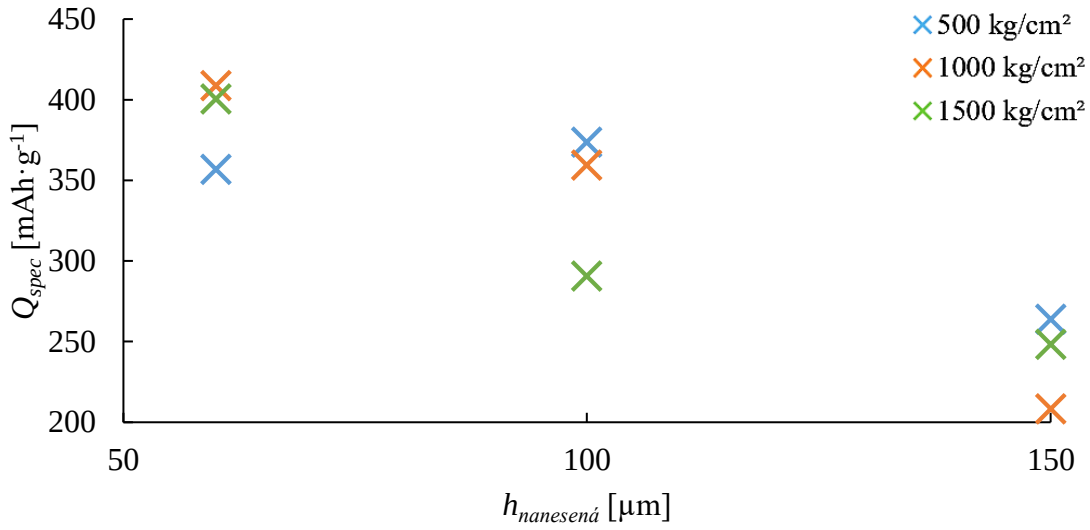


Obr. 110: Velikosti vybíjecích kapacit na konci příslušných cyklů RC testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2} oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

RC testu elektrod o tloušťkách 150 µm RC test dopadl nejlépe pro elektrody lisovanými tlaky 1000 i 1500 kg·cm^{-2}. Lze však říci, že se kapacita elektrod lisovaných 500 kg·cm^{-2} v cyklech 5 a 6 po cyklech 3 a 4 navrací ke kapacitám v 1. a 2. cyklu, nikoliv tak u větších tlaků, u nichž kapacity klesly o ~10 mAh·g^{-1}, ale byly stále největšími, přičemž ve druhém cyklu dosahovaly ~78 mAh·g^{-1} a stejně tak i ve čtvrtém ~38 mAh·g^{-1}. Tyto kapacity se začínají lišit od pátého cyklu při 1C, kdy elektroda lisovaná 1000 kg·cm^{-2} převyšuje o ~3 mAh·g^{-1} elektrodu lisovanou p_{lis}≈1500 kg·cm^{-2}.

9 ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

V praktické části byly připraveny vzorky elektrod o třech zadaných lisovacích tlacích p_{lis} 500 kg·cm^{-2}, 1000 kg·cm^{-2}, 1500 kg·cm^{-2}; třech tloušťkách $h_{nanesená}$ 60 µm, 100 µm a 150 µm a řešeny optimální parametry. Průběhu procesu výroby elektrod a charakterizaci použitých materiálů je věnována detailně pozornost v kapitole 6. Celkem bylo připraveno 74 elektrod, z toho 28 s nanesenou tloušťkou 60 µm i 100 µm a dalších 18 elektrod s tloušťkou 150 µm, přičemž bylo vyřazeno 6 vadných kusů po procesu lisování z důvodu odhalení měděného kolektoru vlivem navlhavosti vrstev při skladování. Po nanesení elektrodových hmot třech zadaných tlouštěk na měděný substrát o tloušťce h_{Cu}=17 µm byly měřeny tloušťky vrstev všech vzorků ve třech sériích měření jak před, $h_{nelisovaná}$, tak po procesu lisování, h_{lis}. U tloušťky vrstvy 60 µm činila $h_{nelisovaná}$ ~11 µm, pro 100 µm ~23 µm a 150 µm ~49 µm. Na Obr. 46 je z experimentálně měřených tlouštěk lisovaných elektrod vynesena závislost tloušťky vrstvy h_{lis} na lisovacím tlaku p_{lis}, a navíc byly tyto závislosti proloženy mocninnými křivkami. Tloušťky h_{lis} se přitom pohybovaly v rozmezí od ~6,9 µm do ~28 µm. Měření tloušťky vrstvy z jedné strany měděného kolektoru komerční elektrody Panasonic 18650 prokázalo větší tloušťku, 91,1 µm, což je o ~63,1 více než nejtlustší připravená elektroda v rámci bakalářské práce. Následně byla provedena inspekce lisovaných elektrod pod optickým mikroskopem, při které byly zkoumány defekty na jejich povrchu. Pozorování prokázalo zejména výskyt hrudek, otlačení, nerovností povrchu a odloupnutí části povrchu při lisování, přítomnost cizích těles a další. Analýza morfologie elektrod pomocí SEM ukázala, že s rostoucím lisovacím tlakem se zacelují mezery mezi částicemi COND 5 995 a současně se snižuje jejich průměr.

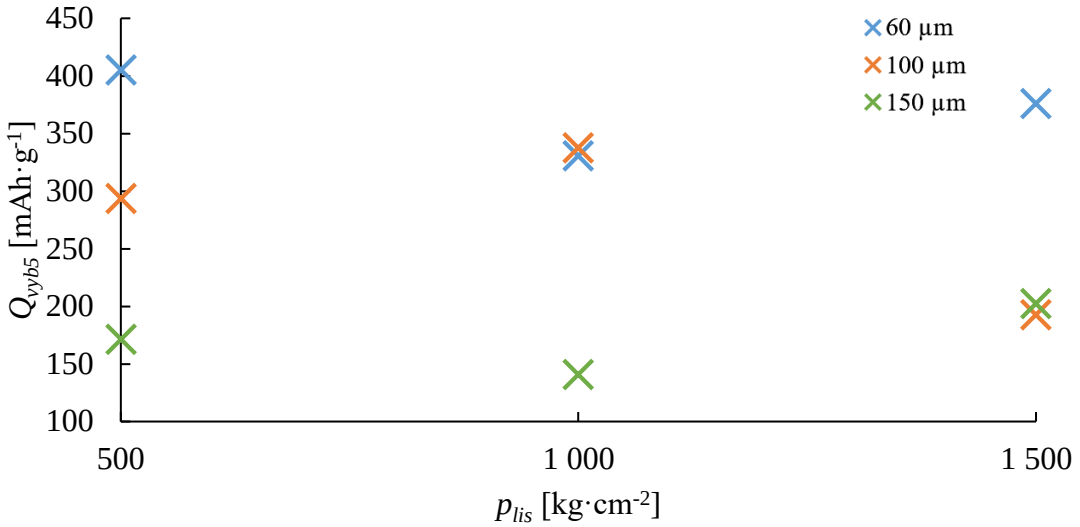


Obr. 111: Velikosti specifických na konci příslušných druhých inicializačních cyklů 0,1C testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2} oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

Při měření elektrických vlastností připravených akumulátorů byl každý z nich po dvou inicializačních cyklech rychlostí 0,1C podroben dvěma experimentům, a to pěti cyklům GCPL rychlostí 0,2C a RC testu 1C, 2C, 1C s dvěma cykly u všech rychlostí současně. Z výsledků lze usoudit, že je specifická kapacita akumulátoru závislá zejména na $h_{nanesená}$, avšak při měření došlo k odchylkám, které mohly být způsobeny zejména

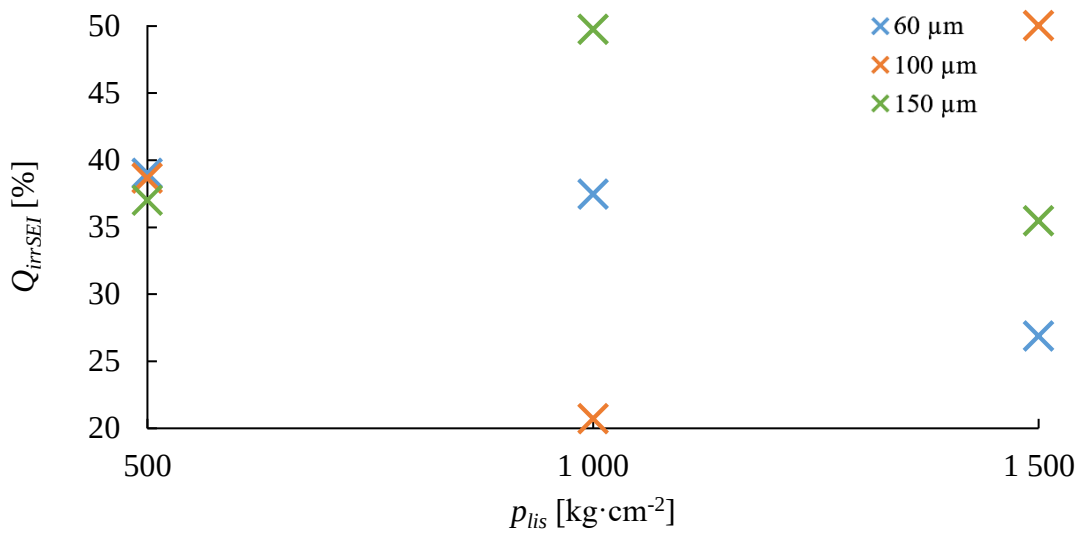
chybou měřícího přístroje při měření hmotností elektrod v rukavicovém boxu, a tím odečtením nižší hodnoty nežli konvenčně pravé. Bylo experimentálně prokázáno, že čím větší byla tloušťka $h_{nanesená}$, tím menší byla Q_{spec}. Největších specifických kapacit dosahovaly nejtenčí elektrody, u kterých specifická kapacita neklesla pod 357 $mAh \cdot g^{-1}$. Čím větší je tloušťka $h_{nanesená}$, tím menší byla Q_{spec}, jak je vidět na Obr. 111, kdy však byla nejtenčí elektroda lisovaná tlakem 500 $kg \cdot cm^{-2}$ formátována větším proudem nežli $I_{0,1C}$.

Největší specifické kapacity dosahovala elektroda s $h_{nanesená}$=60 µm a lisovacím tlakem 1000 $kg \cdot cm^{-2}$, která dosáhla ~408 $mAh \cdot g^{-1}$.

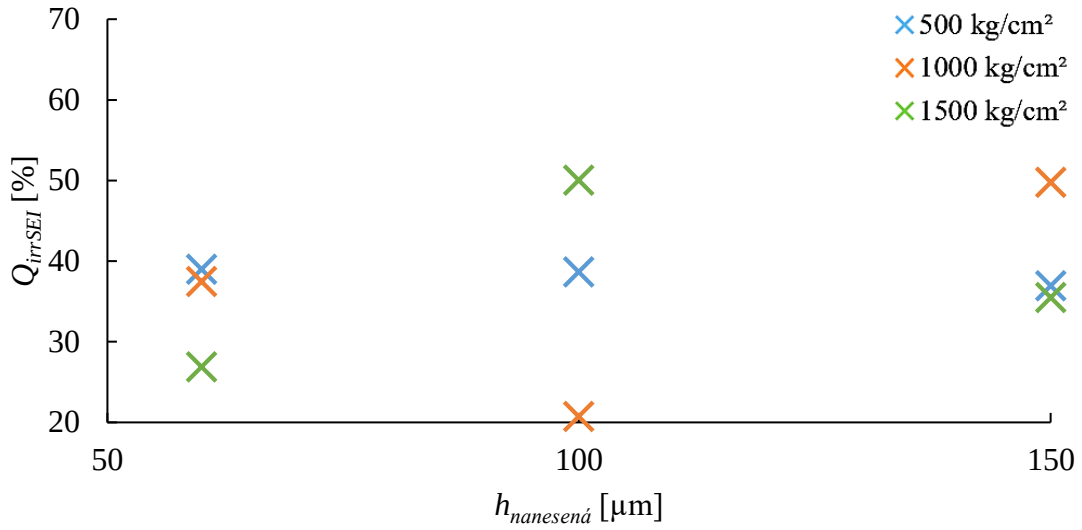


Obr. 112: Závislost vybíjecích kapacit na konci pátých cyklů na lisovacím tlaku při různých tloušťkách.

Při zatížení proudem $I_{0,2C}$ po pěti cyklech hodnoty kapacit oproti specifické klesly na různé hodnoty v závislosti na tom, jak dobře byla struktura elektrody smáčena elektrolytem, čili jak hluboko do struktury byl schopen vniknout elektrolyt, což ovlivňuje právě lisovací tlak. Výsledky experimentů GCPL rychlostí 0,2C ukázaly, že největších velikostí vybíjecích kapacit na konci pátých cyklů Q_{vyb5}, disponovaly opět nejtenčí elektrody, z nichž největší kapacitou Q_{vyb5}≈406 $mAh \cdot g^{-}2$ měla elektroda lisovaná 500 $kg \cdot cm^{-2}$, což lze považovat za optimální tlak pro tuto tloušťku. V RC testu při 1C dosahovala ~312 $mAh \cdot g^{-1}$ ve druhém cyklu, při 2C klesla na 229 $mAh \cdot g^{-1}$ ve čtvrtém a vzrostla až na 318 $mAh \cdot g^{-1}$ v šestém cyklu, což jsou nejlepší výsledky v této práci. Pozoruhodného výsledku dosáhla také elektroda s $h_{nanesená}$=100 µm lisovaná tlakem 1000 $kg \cdot cm^{-2}$, a tudíž lze říci, že tento tlak je optimální pro tuto tloušťku. Pro tloušťku 150 µm byl ze stanovených tlaků optimální lisovací tlak 1500 $kg \cdot cm^{-2}$, přičemž Q_{vyb5} přitom činila ~203 $mAh \cdot g^{-1}$. Tato kapacita má tendenci růst s dalším zvyšováním lisovacího tlaku, a tudíž lze usoudit, že komerční elektroda, jejíž tloušťka byla měřena v kapitole 8.2 byla lisována větším tlakem než 1500 $kg \cdot cm^{-2}$ pro dosažení velkých kapacit.



Obr. 113: Závislost nevratné kapacity prvního inicializačního cyklu na lisovacím tlaku při různých tloušťkách. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm.



Obr. 114 Závislost nevratné kapacity prvního inicializačního cyklu na lisovacím tlaku při různých tlacích. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}.

V obrázcích nahoře je znázorněno, že nejméně kapacity na vytvoření SEI vrstvy v prvním inicializačním cyklu bylo vynaloženo u elektrody s vrstvou $h_{nanesená}$=100 µm lisované tlakem 1000 kg·cm^{-2}, přičemž nevratná kapacita činila ~20,75 %, zatímco u tlaků 500 kg·cm^{-2} se pohybovala napříč všemi tloušťkami ~38 %. Nízkých nevratných kapacit v prvním inicializačním cyklu dosahovaly také elektrody lisované tlaky 1500 kg·cm^{-2}.

ZÁVĚR

V teoretické části byly prostudovány základní principy elektrochemických zdrojů elektrické energie spolu s operačním principem a základními vlastnostmi lithium-iontového akumulátoru. Dále byla provedena rešerše strukturních a elektrochemických vlastností přírodního grafitu jako záporného materiálu pro lithium-iontové akumulátory.

V praktické části byly vyrobeny a elektrochemicky charakterizovány záporné elektrody tvořené přírodním grafitem jako aktivním elektrodovým materiálem. Bylo připraveno a měřeno celkem 9 unikátních elektrod o tloušťkách nanesených elektrodových vrstev 60 µm, 100 µm, 150 µm lisovanými třemi lisovacími tlaky 500 $kg \cdot cm^{-2}$, 1000 $kg \cdot cm^{-2}$ a 1500 $kg \cdot cm^{-2}$.

Největších vybíjecích kapacit dosahovaly nejtenčí elektrody, u kterých specifická kapacita neklesla pod 357 $mAh \cdot g^{-1}$. Největší kapacity v rámci bakalářské práce bylo dosaženo tloušťkou 60 µm a lisovacím a lisovacím tlakem 500 $kgcm^{-2}$, který je ze stanovených tlaků pro tuto tloušťku optimálním. V RC testu obstála též nejlépe elektroda s touto tloušťkou a tlakem, jejíž vybíjecí kapacita z ~312 $mAh \cdot g^{-1}$ při 1C, klesla na 229 $mAh \cdot g^{-1}$ při 2C a při opětovném cyklování 1C vzrostla až na 318 $mAh \cdot g^{-1}$.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. 1. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-865-3403-0.

[2] Baterie a akumulátory: Definice. *Battex: Abeceda baterií a akumulátorů*[online]. [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/definice

[3] MIKULÁŠOVÁ, Kristýna. *Hodnocení elektrochemických charakteristik hořčíkové slitiny AZ31 připravené metodou squeeze casting*. BRNO, 2016. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.

[4] Corrosion session 11 july 14. In: *SlideShare* [online]. 2014 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: https://www.slideshare.net/amoldpawar9/corrosion-session-11-july-14

[5] LIDE, David R., ed. *CRC handbook of chemistry and physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. 97nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN 978-1-4987-5429-3.

[6] TARASCON, J.-M. a M. ARMAND. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* [online]. 2001, **2001**(414), 359-367 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/MENA5020/h07/undervisningsmateriale/li-batteries.pdf

[7] LIBICH, Jiří. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory* [online]. Brno, 2015 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=109533. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

[8] Basics of Electrochemistry: Electrochemical Cells. *LibreTextsTM: Chemistry* [online]. 2017 [cit. 2017-04-25]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Basics_of_Electrochemistry/Electrochemical_Cells

[9] CENEK, Miroslav. *Akumulátory a baterie*. Praha: STRO.M, 1996, 149 s. Knižnice Elektro.

[10] Electrochemical Cell Conventions: Voltaic Cells. *LibreTextsTM: Chemistry* [online]. 2014 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Voltaic_Cells/Electrochemical_Cell_Conventions

[11] BU-106: Advantages of Primary Batteries. *Battery University: Crash Course on Batteries* [online]. 2017 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/primary_batteries

[12] ABRAHAM, K.M. Exploding Hoverboards Explained: (And other lithium-ion battery devices). In: *The Electrochemical Society: Advancing solid state & electrochemical science & technology* [online]. 2016 [cit. 2017-02-25]. Dostupné z: http://www.electrochem.org/exploding-hoverboards-explained

[13] TAHIL, William. How Much Lithium does a LiIon EV battery really need? In: *Meridian International Research* [online]. France, 2010 [cit. 2017-02-25]. Dostupné z: http://www.meridian-int-res.com/Projects/How_Much_Lithium_Per_Battery.pdf

[14] WANG, Yusheng, Qiaoli ZHANG, Min JIA, et al. Porous graphene for high capacity lithium ion battery anode material. *Applied Surface Science* [online]. 363. 2016, s. 318-

322 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: http://or.nsfc.gov.cn/bitstream/00001903-5/168900/1/1000014773606.pdf

[15] MAKOVIČKA, Jaromír. *Záporná elektroda lithných sekundárních článků*[online]. Brno, 2008 [cit. 2017-02-25]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=10210. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Elektrotechniky a komunikačních technologií v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

[16] NITTA, Naoki a Gleb YUSHIN. High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles. *Particle* [online]. 2014, **31**(3), 317-336 [cit. 2017-02-25]. DOI: 10.1002/ppsc.201300231. ISSN 09340866. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/ppsc.201300231

[17] Battery Life (and Death). In: *Electropedia: Battery and Energy Technologies* [online]. 2005 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: http://www.mpoweruk.com/life.htm

[18] SOLE, Christopher, Nicholas E. DREWETT a Laurence J. HARDWICK. Insitu Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite. *Faraday Discuss* [online]. 2014, (172), 223-237 [cit. 2017-03-21]. DOI: 10.1039/C4FD00079J. ISSN 1359-6640. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C4FD00079J

[19] LIU, Yu a Yefeng YANG. Recent Progress of TiO 2 -Based Anodes for Li Ion Batteries. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2016, **2016**, 1-15 [cit. 2017-02-21]. DOI: 10.1155/2016/8123652. ISSN 1687-4110. Dostupné z: http://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/8123652/

[20] PONCHAUT, Nicolas, Kevin MARR, Francesco COLELLA, Vijay SOMANDEPALLI a Quinn HORN. *Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems*[online]. [cit. 2016-11-1]. DOI: 10.7282/T38P62PJ. Dostupné z: http://www.battcon.com/PapersFinal2015/17%20Ponchaut%20Paper%202015.pdf

[21] *Fyzikální chemie: Kinetika elektrodových dějů* [online]. [cit. 2016-11-1]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/fch/Keld.pdf

[22] Kinetika chemických reakcí. In: *Gymnázium Brno, Elgartova, příspěvková organizace: Státní střední škola v Brně-Husovicích* [online]. [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: https://www.gymelg.cz/sites/default/files/chemie/Chemicka_kinetika.pdf

[23] Safety of lithium-ion batteries. In: *RECHARGE: The European Association for Advanced Rechargeable Batteries* [online]. Brussels, 2013 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://www.rechargebatteries.org/wp-content/uploads/2013/07/Li-ion-safety-July-9-2013-Recharge-.pdf

[24] PINSON, M. B. a M. Z. BAZANT. Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2012, **160**(2), A243-A250 [cit. 2017-05-25]. DOI: 10.1149/2.044302jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.044302jes

[25] LOEFFLER, By Nicholas, Dominic BRESSER, Stefano PASSERINI a Mark COPLEY. Secondary Lithium-Ion Battery Anodes: From First Commercial Batteries to Recent Research Activities. *Johnson Matthey Technology Review* [online]. 2015, **59**(1), 34-44 [cit. 2017-05-25]. DOI: 10.1595/205651314X685824. ISSN 20565135. Dostupné z: http://www.technology.matthey.com/article/59/1/34-44/

[26] PINSON, M. B. a M. Z. BAZANT. Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2012, **160**(2), A243-A250 [cit. 2017-03-25]. DOI: 10.1149/2.044302jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.044302jes

[27] FU, L.J., H. LIU, C. LI, Y.P. WU, E. RAHM, R. HOLZE a H.Q. WU. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sciences* [online]. 2006, **8**(2), 113–128 [cit. 2017-03-25]. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.019. ISBN 10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.019. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255805002852

[28] BU-301a: Types of Battery Cells. In: *Battery University* [online]. 2016 [cit. 2016-11-28]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells

[29] BU-301: A look at Old and New Battery Packaging. In: *Battery University* [online]. 2016 [cit. 2017-01-25]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_packaging_a_look_at_old_and_new_systems

[30] Materials and Coatings: Overview: Materials and Processing for Lithium-ion Batteries. In: *TMS: The Minerals, Metals & Materials Society*[online]. [cit. 2017-01-25]. Dostupné z: http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html

[31] OSWAL, Mehul, Jason PAUL a Ruhana ZHAO. *A comparative study of Lithium-Ion Batteries* [online]. UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA. 2010, 2419-2430 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: http://www-scf.usc.edu/~rzhao/LFP_study.pdf

[32] Lithium ion Rechargeable battery: Cell Type NCA103450(2270mAh) Specifications. In: *House Of Batteries: Product Specifications* [online]. 2012 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://www.houseofbatteries.com/documents/LPN-NCA103450-Lithium-Ion-Rechargeable.pdf

[33] Lithium by se v Česku těžit mělo, je to pro Evropu strategické, míní expert. *IDNES Ekonomika* [online]. 2016 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://ekonomika.idnes.cz/rozhovor-o-tezbe-lithia-s-docentem-jirim-botulou-fbp-/ekonomika.aspx?c=A160601_2250263_ekonomika_rny

[34] ADENDORFF, Keith. Batteries for Energy Storage. In: *CENTRE FOR RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY STUDIES* [online]. [cit. 2017-01-25]. Dostupné z: http://www.crses.sun.ac.za/files/services/events/forums/EnergyStorage(KeithAdendorff).pdf

[35] BUCHMANN, Isidor. *Ultra-fast Battery Charging* [online]. 2012 [cit. 2017-04-25]. Dostupné z: http://www.cadex.com/_content/Ultra-Fast_Charging.pdf

[36] Battery Types: BU-205: Types of Lithium-ion. In: *Battery University*[online]. 2017 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion

[37] VORRATH, Sophie. What the "Tesla effect" means for Australian battery storage prices. In: *REneweconomy: Tracking the next industrial revolution* [online]. 2016 [cit. 2017-01-25]. Dostupné z: http://reneweconomy.com.au/tesla-effect-means-australian-battery-storage-prices-95611/

[38] FIELDS, Brian D. The Primordial Lithium Problem. *Annual Review of Nuclear and Particle Science* [online]. 2011, **61**(1), 47-68 [cit. 2017-01-25]. DOI: 10.1146/annurev-nucl-102010-130445. ISSN 0163-8998. Dostupné z: http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-nucl-102010-130445

[39] Atomic Radius of the elements. *Periodic table* [online]. [cit. 2017-01-25]. Dostupné z: http://periodictable.com/Properties/A/AtomicRadius.v.html

[40] Periodická tabulka: Lithium. *Prvky* [online]. [cit. 2017-01-25]. Dostupné z: http://www.prvky.com/3.html

[41] Lithium: Termodynamické vlastnosti. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2017-01-25]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Lithium

[42] Atomic Orbital Ionization Energies, eV. In: *Colby: Chemistry* [online]. [cit. 2017-02-25]. Dostupné z: http://www.colby.edu/chemistry/PChem/notes/AOIE.pdf

[43] VÁVRA, Václav a Zdeněk Losos. Učebnice mineralogie pro bakalářské studium: 3.3. Ionty. In: ÚSTAV GEOLOGICKÝCH VĚD – SEKCE VĚD O ZEMI, PŘF MU. *Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity* [online]. 2007 [cit. 2017-02-1]. Dostupné z: https://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola3/3.html

[44] Lithium-7. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2017-02-1]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Lithium-7

[45] JAROMÍR, Starý, Ivo SITENSKÝ, Dalibor MAŠEK, et al., MAN, Oleg, ed. SUROVINOVÉ ZDROJE ČESKÉ REPUBLIKY: NEROSTNÉ SUROVINY 2016. In: *Česká geologická služba* [online]. [cit. 2017-03-05]. Dostupné z: http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2016_m.pdf

[46] Vítek (Patrioti): Ukradené lithium aneb Čekají Krušné hory krušné časy? In: *Parlamentní listy* [online]. 2017 [cit. 2017-02-15]. Dostupné z: http://www.parlamentnilisty.cz/politika/politici-volicum/Vitek-Patrioti-Ukradene-lithium-aneb-Cekaji-Krusne-hory-krusne-casy-480505

[47] ASX Announcement: Cobre Montana Tests Recover High-Grade Lithium Concentrate From Czech Project. In: *Lithium Australia* [online]. Belmont WA, 2015 [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: https://lithium-au.com/wp-content/uploads/2016/11/High-Grade-Lithium-Concentrate-from-Czech-Project.pdf

[48] V Česku se poprvé v historii bude těžit lithium, Janečkův fond má povolení pro Cínovec. In: *E15* [online]. 2016 [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: http://zpravy.e15.cz/byznys/prumysl-a-energetika/v-cesku-se-poprve-v-historii-bude-tezit-lithium-janeckuv-fond-ma-povoleni-pro-cinovec-1324510

[49] Bude se na Cínovci těžit litium pro baterie Tesly? In: *Solární Novinky*[online]. 2015 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: http://www.solarninovinky.cz/?zpravy/2015050409/bude-se-na-cinovci-tezit-litium-pro-baterie-tesly

[50] Česko má šest procent světových zásob lithia. Je to šance pro továrny na baterie. In: *Novinky* [online]. 2017 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: https://www.novinky.cz/ekonomika/432537-cesko-ma-sest-procent-svetovych-zasob-lithia-je-to-sance-pro-tovarny-na-baterie.html

[51] *U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey* [online]. 2016, 202 s. [cit. 2017-02-22]. ISBN 978–1–4113–4011–4. Dostupné z: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf

[52] Lithium Price. *Metalary* [online]. 2017 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: https://www.metalary.com/lithium-price/

[53] Lithium by se v Česku těžit mělo, je to pro Evropu strategické, míní expert. In: *IDNES Ekonomika* [online]. 2016 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: http://ekonomika.idnes.cz/rozhovor-o-tezbe-lithia-s-docentem-jirim-botulou-fbp-/ekonomika.aspx?c=A160601_2250263_ekonomika_rny

[54] *Chemical Portal - Chemistry Onlíne Education: Molar Mass, Molecular Weight and Elemental Composition Calculator* [online]. [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: http://www.webqc.org/mmcalc.php

[55] SAMUEL DAVID LITTLEJOHN. *Electrical properties of graphite nanoparticles in silicone: flexible oscillators and electromechanical sensing* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2013 [cit. 2017-03-23]. ISBN 978-331-9007-410. Dostupné z: http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9783319007403-c2.pdf?SGWID=0-0-45-1428206-p175251410

[56] NITTA, Naoki a Gleb YUSHIN. High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles. *Particle* [online]. 2014, **31**(3), 317-336 [cit. 2017-03-23]. DOI: 10.1002/ppsc.201300231. ISSN 09340866. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/ppsc.201300231

[57] Uhlík. In: *Periodická tabulka*. [online]. [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: http://www.prvky.com/6.html

[58] PARK, Minwoo a Hoonkyung LEE. Carbyne bundles for a lithium-ion-battery anode. *Journal of the Korean Physical Society* [online]. 2013,**63**(5), 1014-1018 [cit. 2017-05-26]. DOI: 10.3938/jkps.63.1014. ISSN 0374-4884. Dostupné z: http://link.springer.com/10.3938/jkps.63.1014

[59] ALLEN, Matthew J., Vincent C. TUNG a Richard B. KANER. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews* [online]. 2010,**110**(1), 132-145 [cit. 2017-02-06]. DOI: 10.1021/cr900070d. ISSN 0009-2665. Dostupné z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900070d

[60] PARK, Minwoo a Hoonkyung LEE. Carbyne bundles for a lithium-ion-battery anode. *Journal of the Korean Physical Society* [online]. 2013,**63**(5), 1014-1018 [cit. 2017-01-20]. DOI: 10.3938/jkps.63.1014. ISSN 0374-4884. Dostupné z: http://link.springer.com/10.3938/jkps.63.1014

[61] PARK, Minwoo a Hoonkyung LEE. Carbyne bundles for a lithium-ion-battery anode. *Journal of the Korean Physical Society* [online]. 2013,**63**(5), 1014-1018 [cit. 2017-01-16]. DOI: 10.3938/jkps.63.1014. ISSN 0374-4884. Dostupné z: http://link.springer.com/10.3938/jkps.63.1014

[62] FUCHS, Jean-Nöel a Mark Oliver GOERBIG. *Introduction to the Physical Properties of Graphene: Lecture Notes 2008* [online]. [cit. 2017-01-21]. Dostupné z: http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf

[63] Stavba elektronového obalu - doplnění. In: *Gymnázium Brno, Elgartova, příspěvková organizace: Státní střední škola v Brně-Husovicích* [online]. [cit. 2017-01-21]. Dostupné z: https://www.gymelg.cz/sites/default/files/chemie/Teorie_hybridizace.pdf

[64] Chemická vazba - vznik, typy, vlastnosti lítek jako důsledek jejich vnitřní stavby. In: *Biologie-chemie* [online]. [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: http://biologie-chemie.cz/chemicka-vazba-vznik-typy-vlastnosti-latek-jako-dusledek-jejich-vnitrni-stavby/

[65] BONDING IN BENZENE: An orbital model for the benzene structure. In:*Chemguide: Helping you to understand Chemistry* [online]. 2013 [cit. 2017-03-16]. Dostupné z: http://www.chemguide.co.uk/basicorg/bonding/benzene2.html

[66] KIANI-RASHID, A. R. a S. A. ROUNAGHI. The New Methods of Graphite Nodules Detection in Ductile Cast Iron. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. 2011, **26**(2), 242-248 [cit. 2017-05-26]. DOI: 10.1080/10426914.2010.520788. ISSN 1042-6914. Dostupné z: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426914.2010.520788

[67] PESCHEL, Gina. Carbon-Carbon bonds: Hybridazation. In: *Fachbereich Physik* [online]. 2011 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Gina_Peschel-Handout.pdf

[68] SMRČKA, Ludvík. Nobelova cena za fyziku v roce 2010. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. 2011, (56), 1-8 [cit. 2017-04-26]. Dostupné z: http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/141979/PokrokyMFA_56-2011-1_1.pdf

[69] LEE, Jae-Kap, Jin-Gyu KIM, K. P. S. S. HEMBRAM, et al. The Nature of Metastable AA' Graphite: Low Dimensional Nano- and Single-Crystalline Forms. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1), 1-8 [cit. 2017-04-26]. DOI: 10.1038/srep39624. ISSN 2045-2322. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/srep39624

[70] NOVOSELOV, K.S., A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, S.V. DUBONOS, Y. ZHANG a D. JIANG. Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films. *Nature* [online]. 2004, 1-12 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0410/0410631.pdf

[71] XIONG, Zhili, Young YUN a Hyoung-Joon JIN. Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes. *Materials* [online]. 2013,**6**(3), 1138-1158 [cit. 2017-03-26]. DOI: 10.3390/ma6031138. ISSN 1996-1944. Dostupné z: http://www.mdpi.com/1996-1944/6/3/1138/

[72] LIU, Yu a Yefeng YANG. Recent Progress of TiO 2 -Based Anodes for Li Ion Batteries. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2016, **2016**, 1-15 [cit. 2017-03-26]. DOI: 10.1155/2016/8123652. ISSN 1687-4110. Dostupné z: http://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/8123652/

[73] ZAI, Jiantao, Chao YU, Qiong ZOU, et al. Magnetite modified graphene nanosheets with improved rate performance and cyclic stability for Li ion battery anodes. *RSC Advances* [online]. 2012, **2**(10), 4397- [cit. 2017-03-26]. DOI: 10.1039/c2ra20319g. ISSN 2046-2069. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ra20319g

[74] STOURNARA, Maria E. a Vivek B. SHENOY. Enhanced Li capacity at high lithiation potentials in graphene oxide. *Journal of Power Sources*[online]. 2011, **196**(13), 5697-5703 [cit. 2017-03-26]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.024. ISSN 03787753. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775311003788

[75] FABIO, La Mantia. Characterization of electrodes for lithium-ion batteries through electrochemical impedance spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Power Sources* [online]. Zürich: ETH, 2008,**2011**, 1-18 [cit. 2017-03-26]. DOI: 10.3929/ethz-a-005707088. Dostupné z: http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:30995

[76] *Canada Carbon: What is graphite?* [online]. 2017 [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite

[77] KWIECIŃSKA, B a H.I PETERSEN. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2004, **57**(2), 99-116 [cit. 2017-03-16]. DOI: 10.1016/j.coal.2003.09.003. ISSN 01665162. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516203001666

[78] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2017-04-16]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118

[79] ANEES, P, M C VALSAKUMAR, Sharat CHANDRA a B K PANIGRAHI. Ab initio study on stacking sequences, free energy, dynamical stability and potential energy surfaces of graphite structures. *Modelling and Simulation in Materials Science and*

Engineering [online]. 2014, **22**(3), 035016- [cit. 2017-05-26]. DOI: 10.1088/0965-0393/22/3/035016. ISSN 0965-0393. Dostupné z: http://stacks.iop.org/0965-0393/22/i=3/a=035016?key=crossref.65e698f57abf7c73facdd8abecc87978

[80] CHARLIER, J.-C., X. GONZE a J.-P. MICHENAUD. First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s). *Carbon*[online]. 1994, **32**(2), 289-299 [cit. 2017-03-22]. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90192-9. ISSN 00086223. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622394901929

[81] OOI, Newton, Asit RAIRKAR a James B. ADAMS. Density functional study of graphite bulk and surface properties. *Carbon* [online]. 2006, **44**(2), 231-242 [cit. 2017-02-22]. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.07.036. ISSN 00086223. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622305004719

[82] *AMG Mining: BATERIE A PALIVOVÉ ČLÁNKY* [online]. [cit. 2017-05-26]. Dostupné z: http://www.gk-graphite.cz/index.php?id=210

[83] ANEES, P, M C VALSAKUMAR, Sharat CHANDRA a B K PANIGRAHI. Ab initio study on stacking sequences, free energy, dynamical stability and potential energy surfaces of graphite structures. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* [online]. 2014, **22**(3), 035016- [cit. 2017-02-23]. DOI: 10.1088/0965-0393/22/3/035016. ISSN 0965-0393. Dostupné z: http://stacks.iop.org/0965-0393/22/i=3/a=035016?key=crossref.65e698f57abf7c73facdd8abecc87978

[84] CHEN, Xiaobin, Fuyang TIAN, Clas PERSSON, Wenhui DUAN a Nan-xian CHEN. Interlayer interactions in graphites. *Scientific Reports* [online]. 2013, **3**(1), - [cit. 2017-02-29]. DOI: 10.1038/srep03046. ISSN 2045-2322. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/srep03046

[85] MAK, Kin Fai, Jie SHAN a Tony F. HEINZ. Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence. *Physical Review Letters* [online]. 2010, **104**(17), - [cit. 2017-02-29]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.176404. ISSN 0031-9007. Dostupné z: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.176404

[86] EDITOR a Pierre DELHAES. *Graphite and precursors* [online]. Amsterdam: Gordon, 2000 [cit. 2017-03-21]. ISBN 978-905-6992-286. Dostupné z: https://www.crcpress.com/Graphite-and-Precursors/Delhaes/p/book/9789056992286

[87] JIA, X., M. HOFMANN, V. MEUNIER, et al. Controlled Formation of Sharp Zigzag and Armchair Edges in Graphitic Nanoribbons. *Science* [online]. 2009, **323**(5922), 1701-1705 [cit. 2017-01-03]. DOI: 10.1126/science.1166862. ISSN 0036-8075. Dostupné z: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1166862

[88] HRAZDÍRA, Matěj. *Materiály na bázi uhlíku a jejich využití* [online]. Brno, 2010 [cit. 2017-03-22]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29700. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Lenka Klakurková, Ph.D.

[89] QUHE, Ruge, Jiaxin ZHENG, Guangfu LUO, et al. Tunable and sizable band gap of single-layer graphene sandwiched between hexagonal boron nitride. *NPG Asia Materials* [online]. 2012, **4**(2), e6- [cit. 2017-01-22]. DOI: 10.1038/am.2012.10. ISSN 1884-4057. Dostupné z: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/am.2012.10

[90] Highest performance under extreme conditions. *Rath* [online]. [cit. 2017-02-23]. Dostupné z: http://www.rath-group.com/en/industries/chemistry-petrochemistry/carbon-black-reactor/

[91] GORIPARTI, Subrahmanyam, Ermanno MIELE, Francesco DE ANGELIS, Enzo DI FABRIZIO, Remo PROIETTI ZACCARIA a Claudio CAPIGLIA. Review on recent

progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, **257**, 421-443 [cit. 2017-03-22]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103. ISSN 03787753. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313019460

[92] LOEFFLER, By Nicholas, Dominic BRESSER, Stefano PASSERINI a Mark COPLEY. *Secondary Lithium-Ion Battery Anodes: From First Commercial Batteries to Recent Research Activities* [online]. [cit. 2017-02-17]. DOI: 10.1595/205651314x685824. ISBN 10.1595/205651314X685824. Dostupné z: http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article

[93] Flake Graphite: SEM Images of Flake Graphite. In: *Graphene Supermarket* [online]. 2017 [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: https://graphene-supermarket.com/Flake-Graphite-100-grams.html

[94] Amorphous Graphite: SEM Image of Amorphous Graphite. In:*Graphene Supermarket* [online]. [cit. 2017-01-15]. Dostupné z: https://graphene-supermarket.com/Amorphous-Graphite-100-Grams.html

[95] Graphite: Vein Graphite. In: *Asbury Carbons* [online]. 2016 [cit. 2017-01-15]. Dostupné z: https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/vein-graphite/

[96] SRIDHAR, Vadahanambi a Il-Kwon OH. A coagulation technique for purification of graphene sheets with graphene–reinforced PVA hydrogel as byproduct. *Journal of Colloid and Interface Science*[online]. 2010, **348**(2), 384-387 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.04.054. ISSN 00219797. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979710004558

[97] Graphite: Synthetic Graphite. In: *Asbury Carbons* [online]. [cit. 2017-01-17]. Dostupné z: http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/synthetic-graphite/

[98] Scanning Electron Microscopy: Synthetic Graphite. In: *Canada Carbon*[online]. [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: https://www.canadacarbon.com/aug26-scanning-emi

[99] KNIEKE, Catharina, Angela BERGER, Michael VOIGT, Robin N. Klupp TAYLOR, Jonas RÖHRL a Wolfgang PEUKERT. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination. *Carbon* [online]. 2010,**48**(11), 3196–3204 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.05.003. ISBN 10.1016/j.carbon.2010.05.003. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862231000326X

[100] Synthetikgraphit-GS. In: *RMC Remacon GmbH* [online]. [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: http://www.rmc-remacon.de/synthetikgraphit-gs-2/

[101] ZHAO, Lin. *The Fabrication of Titanium Dioxide Based Anode Material Using Aerosol Method* [online]. Los Angeles, 2014, 56 s. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: http://escholarship.org/uc/item/1p92v423. Doctoral thesis. University of California. Vedoucí práce Yunfeng Lu.

[102] EVANOFF, Kara, Alexandre MAGASINSKI, Junbing YANG a Gleb YUSHIN. Nanosilicon-Coated Graphene Granules as Anodes for Li-Ion Batteries.*Advanced Energy Materials* [online]. 2011, **1**(4), 495-498 [cit. 2017-05-09]. DOI: 10.1002/aenm.201100071. ISSN 16146832. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201100071

[103] BHATTARAI, Laxmi Nath. Graphene: A Peculiar Allotrope Of Carbon.*The Himalayan Physics* [online]. 2012, **3**(No. 3), 87-88 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: http://www.nepjol.info/index.php/HP/article/view/7314

[104] PIASTEK, Jakub. *Příprava grafenových vrstev pokrytých Ga atomy a charakterizace jejich elektrických vlastností* [online]. Brno, 2015 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=83972. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

[105] Graphene: it's Applications and Uses. In: *UnderstandingNano* [online]. [cit. 2017-03-20]. Dostupné z: http://www.understandingnano.com/graphene-applications.html

[106] PARONYAN, Tereza M., Arjun Kumar THAPA, Andriy SHEREHIY, Jacek B. JASINSKI a John Samuel Dilip JANGAM. Incommensurate Graphene Foam as a High Capacity Lithium Intercalation Anode. *Scientific Reports* [online]. 2017-1-6, **7**, 39944- [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1038/srep39944. ISSN 2045-2322. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/srep39944

[107] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, **81**(1), 109-162 [cit. 2017-03-20]. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861. Dostupné z: https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109

[108] PEKÁREK, Jan. *Katodové nanostruktury v mems aplikacích* [online]. Brno, 2008 [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7132. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Richard Ficek.

[109] LANDI, Brian J., Matthew J. GANTER, Cory D. CRESS, Roberta A. DILEO a Ryne P. RAFFAELLE. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy*[online]. 2009, **2**(6), 638- [cit. 2017-04-04]. DOI: 10.1039/b904116h. ISSN 1754-5692. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=b904116h

[110] PARONYAN, Tereza M., Arjun Kumar THAPA, Andriy SHEREHIY, Jacek B. JASINSKI a John Samuel Dilip JANGAM. Incommensurate Graphene Foam as a High Capacity Lithium Intercalation Anode. *Scientific Reports* [online]. 2017-1-6, **7**, 39944- [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1038/srep39944. ISSN 2045-2322. Dostupné z: http://www.nature.com/articles/srep39944

[111] KAMALI, Ali Reza a D.J. FRAY. Review on Carbon and Silicon Based Materials as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND METALLURGY. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* [online]. 2010, (13), 147-160 [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/268883225_Review_on_Carbon_and_Silicon_Based_Materials_as_Anode_Materials_for_Lithium_Ion_Batteries

[112] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118

[113] ED. BY GHOLAM-ABBAS NAZRI a Gianfranco PISTOIA. *Lithium batteries science and technology* [online]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004 [cit. 2017-05-27]. ISBN 978-038-7926-759. Dostupné z: http://www.springer.com/br/book/9781402076282

[114] ARAVINDAN, Vanchiappan, Yun-Sung LEE, Rachid YAZAMI a Srinivasan MADHAVI. TiO2 polymorphs in 'rocking-chair' Li-ion batteries. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(6), 345-351 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.02.015. ISSN 13697021. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702115000796

[115] YOSHIDA, Shuhei, Yuta MASUO, Daisuke SHIBATA, Masakazu HARUTA, Takayuki DOI a Minoru INABA. Li Pre-doping of Amorphous Silicon Electrode in Li-

Naphthalene Complex Solutions. *Electrochemistry*[online]. 2015, **83**(10), 843-845 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.5796/electrochemistry.83.843. ISSN 1344-3542. Dostupné z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/83/10/83_15-E00050/_article

[116] TIAN, Huajun, Fengxia XIN, Xiaoliang WANG, Wei HE a Weiqiang HAN. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materiomics* [online]. 2015, **1**(3), 153-169 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.06.002. ISSN 23528478. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352847815000477

[117] LIU, Xiao Hua, Li ZHONG, Shan HUANG, Scott X. MAO, Ting ZHU a Jian Yu HUANG. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* [online]. 2012, **6**(2), 1522-1531 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1021/nn204476h. ISSN 1936-0851. Dostupné z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn204476h

[118] MOLENDA, Janina a Marcin MOLE. Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on $LiFePO_4$ System. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* [online]. InTech, 2011 [cit. 2017-03-20]. DOI: 10.5772/21635. ISBN 978-953-307-353-8. Dostupné z: http://www.intechopen.com/books/metal-ceramic-and-polymeric-composites-for-various-uses/composite-cathode-material-for-li-ion-batteries-based-on-lifepo4-system-

[119] SEYMOUR, Ieuan D., David J. WALES a Clare P. GREY. Preventing Structural Rearrangements on Battery Cycling: A First-Principles Investigation of the Effect of Dopants on the Migration Barriers in Layered Li 0.5 MnO_2. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2016, **120**(35), 19521-19530 [cit. 2017-03-20]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05307. ISSN 1932-7447. Dostupné z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b05307

[120] BRANT, William. LixCoO2 – The Breakout Battery Hit. In:*Crystallography matters .. more!* [online]. 2017 [cit. 2017-03-20]. Dostupné z: http://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20140409

[121] Packaging and Safety: BU-307: How does Electrolyte Work? In: *Battery University* [online]. 2016 [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte

[122] HANZELKA, Miroslav. *Kapalné elektrolyty se sníženou hořlavostí*[online]. Brno, 2011 [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=43107. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

[123] PROPYLENE CARBONATE: Human Health Effects. In: *TOXNET: TOXICOLOGY DATA NETWORK* [online]. [cit. 2017-03-21]. Dostupné z: https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6806

[124] Chemical Properties of Ethylene carbonate (CAS 96-49-1). In: *Cheméo: High Quality Chemical Properties* [online]. [cit. 2017-03-21]. Dostupné z: https://www.chemeo.com/cid/66-285-3/Ethylene%20carbonate

[125] Showing Compound Dimethyl carbonate (FDB000737). In: *FooDB*[online]. [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: http://foodb.ca/compounds/FDB000737

[126] Packaging and Safety: BU-306: What is the Function of the Separator? In: *Battery University* [online]. 2017 [cit. 2017-01-22]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_306_battery_separators

[127] GOR, G. Y., J. CANNARELLA, J. H. PREVOST a C. B. ARNOLD. A Model for the Behavior of Battery Separators in Compression at Different Strain/Charge Rates. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2014, **161**(11), F3065-F3071

[cit. 2017-03-23]. DOI: 10.1149/2.0111411jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.0111411jes

[128] ABHISHEK. LITHIUM ION BATTERY MATERIAL: Battery PE separator for lithium Ion Battery. In: *NANOSHEL: Creating Miracles in Black* [online]. 2015 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: https://www.nanoshel.com/product/battery-pe-separator/

[129] Multilayer Separator: PP / PE / PP. In: *BenQ Materials Corporation*[online]. [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: http://www.benqmaterials.com/en-ww/product/battery_detail.php?SID=2

[130] LIU, Gao, Vincent S. BATTAGLIA a Hoghe ZHENG. *High-discharge-rate lithium ion battery*. 2014. Uděleno 6. listopad 2009. Zapsáno 22. duben 2014.

[131] WINKLER, Martin. *Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů* [online]. Zlín, 2008 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/6992/winkler_2008_dp.pdf?sequence=1. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Doc. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.

[132] XU, Kang, Shengshui ZHANG, T. Richard JOW, Wu XU a C. Austen ANGELL. LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation. *Electrochemical and Solid-State Letters*[online]. 2002, **5**(1), A26- [cit. 2017-03-22]. DOI: 10.1149/1.1426042. ISSN 10990062. Dostupné z: http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1426042

[133] YOUNESI, Reza, Gabriel M. VEITH, Patrik JOHANSSON, Kristina EDSTRÖM a Tejs VEGGE. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O_2 , and Li–S.*Energy Environ. Sci* [online]. 2015, **8**(7), 1905-1922 [cit. 2017-05-25]. DOI: 10.1039/C5EE01215E. ISSN 1754-5692. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE01215E

[134] Lithium hexafluorophosphate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_hexafluorophosphate#/media/File:Lithium_hexafluorophosphate.png

[135] Electrochemical Test Cell ECC-Ref: User Manual Release: 2.3. In: *Isabell*[online]. 2014 [cit. 2017-05-27]. Dostupné z: http://labsell.ir/store/attachment?id_attachment=82

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

AB	Acetylene Black
CE	Coulombic Efficiency (coulombická efektivita)
C65	Přírodní amorfní uhlík
CR5995	Přírodní grafit od společnosti Graphite Týn, spol. s r. o. (příloha 1)
CB	Carbon Black
CH	Chronoamperometrie
CV	Cyklická voltametrie
e	Elementární náboj ($1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ C)
EC	Ethylen karbonát
F	Faradayova konstanta (96485,33 $C \cdot mol^{-1}$)
GC	Galvanostatické cyklování
I	Proud
LiPF6	Lithium hexafluorofosfát
LTO	Lithium titanát Oxid
LiEDC	Dilithium ethylen dikarbonát
LiF	Fluorid lithný
N_a	Avogadrova konstanta ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
PC	Propylen karbonát
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
PTFE	Polytetrafluor ethylen (Teflon™)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Q	Kapacita
SWCNTs	Single-Walled Carbon Nanotubes (jednostěnné uhlíkové nanotrubice)
MWCNTs	Multi-walled Carbon Nanotubes (vícestěnné uhlíkové nanotrubice)
LTO	Lithium titan oxide lithium titanát
RC	Rate Capability
SEI	Solid Electrolyte Interface
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: a) Galvanický článek realizovaný dvěma poločlánky oddělenými solným můstkem z NaCl(aq): zinkovou anodou, měděnou katodou ve vodném roztoku. b) Výsledek redoxních reakcí ve formě redukovaných protonů na měděné katodě (převzato z [8]). 10

Obr. 2: Princip funkce lithium iontového akumulátoru (převzato z [12]). 12

Obr. 3: Dva hlavní modely procesu interkalace [18] 16

Obr. 4: SEI vrstva jako aktivační bariéra, kterou musí překonat lithné ionty. Velikost aktivační energie se pohybuje ~0,52 eV (převzato z [24][25]). 17

Obr. 5: a) Uspořádání atomů lithia sloučeniny LiC_6 v {AAA} uspřádání grafenových vrstev. b) Uspořádání lithných atomů v rovině grafenové vrstvy (převzato z [27]). 18

Obr. 6: Komponenty válcového článku (převzato z [30]). 19

Obr. 7: Komponenty knoflíkového článku (převzato z [30]). 19

Obr. 8: Hranolový článek (převzato z [30]). 20

Obr. 9: Vakový typ článku (převzato z [28]). 20

Obr. 10: Vývoj cen lithia od roku 2002 do 2017. Rok 2017 představuje nárůst oproti 2016 o 18 % (převzato z [52]). 23

Obr. 11: Vnitřní excitace elektronů v atomu uhlíku nastávají po dodání ~4 eV a elektronová konfigurace sp^2 hybridizovaného atomu uhlíku (převzato z [62]). 24

Obr. 12: a) příklad lineární sp^1 hybridizace, zde acetylen (H-C≡C-H), opačné šipky reprezentují spiny vazebných elektronů tvořící silnou kovalentní σ-vazbu, kterou zpevňují orbitaly $2p_y$ a $2p_z$ b) planární hybridizace sp^2 ve tvaru rovnostranného trojúhelníku typická pro rovinu grafenu c) hybridizace sp^3 vyskytující se v diamantu (převzato z [62]). 25

Obr. 13: Tři nově vytvořené hybridizované orbitaly – první se vytvořil z orbitalu 2s a dva z orbitalu 2p [65] 26

Obr. 14: Schéma uspořádání grafenových vrstev v grafitu (převzato z [66]). 26

Obr. 15: a) konvenční Brillouinova zóna pro popis hexagonální jednotky grafitu o výšce 2π/c, kde Γ značí centrum zóny, H a H‘ jsou rohy Brillouinovy zóny, horní a dolní okraje v centru jsou A, středy stěn se značí M, středy hran zóny jsou K a K‘, L značí středy spodních hran [67] b) Vlevo je znázorněna krystalová struktura grafitu a vpravo jeho pásová struktura, kde se v horizontálním směru M-Γ-K Brillounovy zóny π a π* orbitaly protínají v bodě K. Překryv orbitalů zvyšuje pravděpodobnost excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu, a to nezávisle na vlnové délce. (převzato z [55]) 27

Obr. 16: Základní možné typy uspořádání rovin grafitu: vlevo je znázorněna klasická hexagonální struktura, uprostřed tzv. Bernalova struktura a

vpravo uspořádání klencové (převzato z [83]) 28

Obr. 17: Dvě možnosti posunu dvou přeložených grafenových vrstev: a) svrchní vrstva (bílé značky, přerušované čáry) posunuta o vektor $+\delta_1$ vůči spodní vrstvě (černé značky, plné čáry) tak, že body A‘ (bílá kolečka) překrývají B (černé trojúhelníky) b) svrchní vrstva přeložena o vektor $-\delta_1$ vůči spodní vrstvě, přičemž B‘ (bílé trojúhelníky) překrývají body A (černá kolečka) (převzato z [62]) 29

Obr. 18: Vločkový grafit o průměru vloček ~150 μm (převzato z [93]). 30

Obr. 19: SEM snímek amorfního grafitu s ~80 % obsahem uhlíku a průměrem šupin přesahujícím 44 μm (převzato z [94]). 31

Obr. 20: SEM snímek žilního grafitu s šupinami s průměrem větším než 5 μm (převzato z [95]). 31

Obr. 21: SEM snímek: a) vločkový grafit, b) morfologie expandované grafitové vločky (převzato z [96]). 32

Obr. 22: Částice syntetického grafitu při teplotě blízké grafitizaci je charakteristická náhodnou orientací krystalků grafitu a prázdnými místy (převzato z [98]). 33

Obr. 23: Komerční syntetický grafit s >99,5 % obsahem uhlíku (převzato z [99]). [100] 33

Obr. 24: a) π a π* orbitaly v grafenu b) přeuspořádání π a π* orbitalů v uhlíkových nanotrubicích (převzato z [67]). 35

Obr. 25: a) První interkalační kapacity a nevratné kapacity různých uhlíkových materiálů. b) Velikosti specifických vratných kapacit různých uhlíkových materiálů v závislosti na počtu cyklů (převzato z [111]). 36

Obr. 26: Krystalická struktura LTO (převzato z [112]) 37

Obr. 27: Krystalické struktury TiO_2: a) rutil b) antas c) bronz d) brookit e) kolumbit f) hollandit g) baddeleyit h) ramsdellit (převzato z [114]) 37

Obr. 28: Na nanočástici křemíku o čtyřech atomech připadne v případě plné lithiace na 15 lithných atomů. Je-li částice v průměru větší než $D_c \approx 150$ nm, interkalovaná struktura částice začne praskat a rozpadat se (převzato z [117]). 38

Obr. 29: Olivínová struktura $LiFePO_4$ (převzato z [118]). 39

Obr. 30: Krystalická struktura $LiMn_2O_4$. (převzato z [119]). 39

Obr. 31: Krystalická struktura $LiCoO_2$ (převzato z [120]) 40

Obr. 32: chemické struktury: a) propylen karbonát b) ethylen karbonát c) Dimethyl karbonát (převzato z [123 -125]). 41

Obr. 33: SEM snímek mikroporézní membrány komerčního separátoru z PP (převzato z [127]). 42

Obr. 34: SEM Obr. membrány separátoru z PE (převzato z [128]). 42

Obr. 35: Trojvrstvý separátor PP/PE/PP o tloušťkách v rozmezí 16–40 μm. (převzato z [130]) 42

Obr. 36: Struktura $LiPF_6$ (převzato z [134]). 44

Obr. 37: Proces míchání elektrodové hmoty vzorku 3: a) samotné PVDF b) NMP + PVDF c) přidáno aditivum Super C65 d) výsledná elektrodová hmota s přidaným expandovaným grafitem COND 5 995. 45

Obr. 38: Pracoviště a pomůcky pro nanášení elektrodové hmoty a podložka (petriho miska) pro zamezení deformace fólie při přesunu z K-HAND coateru do sušárny. 46

Obr. 39: Vysušené vrstvy deponovaného elektrodového materiálu, vlevo s tloušťkou h_{dep}=60 µm, h_{dep}=100 µm vpravo, jejichž tloušťka tímto klesla na h_{nelis}. 47

Obr. 40: Pomůcky při vysekávání elektrod. Ideální je jeden úder kladivem. 47

Obr. 41: Po procesu lisování elektrody. Elektoda je umístěna mezi listy alobalu a papíru, jak ukazuje Obr. vlevo. Vpravo dole je elektroda přichycená k alobalu a nahoře příklad přichycené vrstvy elektrodové hmoty. 49

Obr. 42: Některé elektrody s odhaleným měděným povrchem po procesu lisování o tloušťkách vrstev 150 µm. Pod nimi je stejný kus bez defektu, který byl připraven rovnoměrnějšími přechody k finálnímu p_{lis}. 50

Obr. 43: T-cela 50

Obr. 44: Komponenty EL-Cely. [135] 51

Obr. 45: CV přírodního grafitu. Pod osou záporné hodnoty *I* značí redukční oblast (nabíjení) a nad osou x se nachází oxidační oblast představující nabíjení. Pík A značí interkalaci lithných kationtů do grafitu. Píky B značí oxidaci sloučeniny LiC_6 a C představuje oxidaci sloučeniny LiC_{12}. 52

Obr. 46: Závislost tloušťky lisované vrstvy na lisovacím tlaku, body jsou proloženy mocninnými křivkami h. Modrá křivka značí tloušťku vrstvy 60 µm, červená 100 µm a zelená 150 µm. 56

Obr. 47: Záporná grafitová elektroda a elektrolyt komerčního akumulátoru Panasonic 18650 57

Obr. 48: Zvrásněná oblast povrchu elektrody (60 µm, 500 kg·cm^{-2}) 58

Obr. 49: Škrábance a odhalení kolektoru (průměr D, obvod P a plocha A), (60 µm, 1000 kg·cm^{-2}) 58

Obr. 50: Zvrásnění povrchu a cizí mikročástice (60 µm, 1500 kg·cm^{-2}) 59

Obr. 51: Holé oblasti (100 µm, 500 kg·cm^{-2}) 59

Obr. 52: Odloupnutí povrchu (100 µm, 1000 kg·cm^{-2}) 60

Obr. 53: Odhalení měděného kolektoru #1 (100 µm, 1500 kg·cm^{-2}) 60

Obr. 54: Odhalení měděného kolektoru #2 (150 µm, 500 kg·cm^{-2}) 61

Obr. 55: Bubliny pod povrchem (150 µm, 1000 kg·cm^{-2}) 61

Obr. 56: Zvrásnění povrchu (150 µm, 1500 kg·cm^{-2}) 62

Obr. 57: 60 µm, 500 kg·cm^{-2} 63

Obr. 58: 60 µm, 500 kg·cm^{-2} 63

Obr. 59: 60 µm, 1000 kg·cm^{-2} 63

Obr. 60: 60 µm, 1000 kg·cm^{-2} 63
Obr. 61: 60 µm, 1500 kg·cm^{-2} 64
Obr. 62: 60 µm, 1500 kg·cm^{-2} 64
Obr. 63: 100 µm, 500 kg·cm^{-2} 64
Obr. 64: 100 µm, 500 kg·cm^{-2} 64
Obr. 65: 100 µm, 1000 kg·cm^{-2} 65
Obr. 66: 100 µm, 1000 kg·cm^{-2} 65
Obr. 67: 100 µm, 1500 kg·cm^{-2} 65
Obr. 68: 100 µm, 1500 kg·cm^{-2} 65
Obr. 69: 150 µm, 500 kg·cm^{-2} 66
Obr. 70: 150 µm, 500 kg·cm^{-2} 66
Obr. 71: 150 µm, 1000 kg·cm^{-2} 66
Obr. 72: 150 µm, 1000 kg·cm^{-2} 66
Obr. 73: 150 µm, 1500 kg·cm^{-2} 67
Obr. 74: 150 µm, 1500 kg·cm^{-2} 67
Obr. 75: Dva inicializační cykly 0,1C. Zde jsou znázorněna tzv. plata (plató), na kterých je vidět vytváření různých sloučenin LiC_x. Úsek A značí počáteční lithiaci grafitové struktury za současného vytváření sloučenin různých fází (LiC_{18}, i větší poměry), B značí formování sloučeniny LiC_{12}. Zóna C charakterizuje utváření sloučeniny LiC_6. Tyto dva cykly jsou nesymetrické proto, že v prvním z nich dochází k vytváření SEI vrstvy. To se projeví také úbytkem druhé vybíjecí kapacity a nízkou účinností. 68
Obr. 76: Průběhy vybíjecí kapacity Q_{vyb} druhého inicializačního cyklu (světle oranžová), která dle očekávání klesla oproti prvnímu (tmavě oranžová). 68
Obr. 77 Průběhy pěti cyklů GCPL při nabíjení a vybíjení akumulátoru proudem $I_{0,2C}$. Jeden polocyklus trval ~5 hodin, což odpovídá rychlosti 0,2C. Odchylky mohly být způsobeny například charakterem materiálu či chybou při odečítání $m_{elektroda}$. 69
Obr. 78: 5 cyklů GCPL 0,2C, přitom nejtmavěji je znázorněn cyklus první. 69
Obr. 79: Závislost velikosti konečné nabíjecí a vybíjecí kapacity na příslušném cyklu. 70
Obr. 80: Závislost velikosti nevratné kapacity kapacity na příslušném cyklu při testu GCPL 0,2C. 71
Obr. 81: RC test jako závislost konečných vybíjecích kapacit na čísle cyklu ve třech částech 1C, 2C, 1C. Druhé vybíjecí kapacity v jednotlivých částech, zde tedy v sudých cyklech, klesly při 1C na ~93 mAh·g^{-1}, 2C ~43 mAh·g^{-1} a 1C ~65 mAh·g^{-1}. 71
Obr. 82: Dva inicializační vybíjecí cykly 0,1C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm, přičemž světlejší průběh téže

barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus. 72

Obr. 83: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm. 73

Obr. 84: Průběhy pátých vybíjecích kapacit na konci cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm. 73

Obr. 85: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm..... 74

Obr. 86: Velikosti vybíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při RC testu. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm. 74

Obr. 87: Dva inicializační vybíjecí cykly 0,1C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší průběh první inicializační vybíjecí cyklus. 75

Obr. 88: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm. 75

Obr. 89 : Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm..... 76

Obr. 90: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm..... 76

Obr. 91 Velikosti vybíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při RC testu. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm. 77

Obr. 92: Dva inicializační vybíjecí cykly 0,1C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus. 77

Obr. 93: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm. 78

Obr. 94: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm..... 78

Obr. 95: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm..... 79

Obr. 94: Velikosti vybíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při RC testu. Modré křížky značí tloušťku 60 µm, oranžové 100 µm a zelené 150 µm. 79

Obr. 97 : Průběhy inicializačních cyklů 0,1C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 $kg \cdot cm^{-2}$, oranžové 1000 $kg \cdot cm^{-2}$ a zelené 1500 $kg \cdot cm^{-2}$, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus. 80

Obr. 98: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 80

Obr. 99: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 81

Obr. 100: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 81

Obr. 101: Velikosti vybíjecích kapacit na konci příslušných cyklů RC testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2} 60 μm, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 82

Obr. 102: Průběhy inicializačních cyklů 0,1C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus. 82

Obr. 103: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 83

Obr. 104: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 83

Obr. 105: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 84

Obr. 106: Velikosti vybíjecích kapacit na konci příslušných cyklů RC testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 84

Obr. 107: Průběhy inicializačních cyklů 0,1C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}, přičemž světlejší průběh téže barvy značí druhý a tmavší první inicializační vybíjecí cyklus. 85

Obr. 108: Průběhy pátých vybíjecích cyklů 0,2C. Modré průběhy značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 85

Obr. 109: Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré značky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 86

Obr. 110: Velikosti nevratných kapacit na konci jednotlivých cyklů při testu GCPL 0,2C. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2}, oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 86

Obr. 111: Velikosti vybíjecích kapacit na konci příslušných cyklů RC testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2} oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 87

Obr. 112: Velikosti specifických na konci příslušných druhých inicializačních cyklů 0,1C testu. Modré křížky značí lisovací tlak 500 kg·cm^{-2} oranžové 1000 kg·cm^{-2} a zelené 1500 kg·cm^{-2}. 88

Obr. 113: Závislost vybíjecích kapacit na konci pátých cyklů na lisovacím tlaku při různých tloušťkách. 89

Obr. 114: Závislost nevratné kapacity prvního inicializačního cyklu na lisovacím tlaku při různých tloušťkách. Modré křížky značí tloušťku 60 μm, oranžové 100 μm a zelené 150 μm. 90

Obr. 115 Závislost nevratné kapacity prvního inicializačního cyklu na lisovacím tlaku při různých tlacích. Modré křížky značí lisovací tlak 500 $kg \cdot cm^{-2}$, oranžové 1000 $kg \cdot cm^{-2}$ a zelené 1500 $kg \cdot cm^{-2}$. 90

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Standardní elektrodové potenciály: [4][5] 9

Tab. 2: Porovnání některých primárních a sekundárních systémů v provedení AAA: [11] 11

Tab. 3: Výhody a nevýhody lithium-iontového akumulátoru: [31] 21

Tab. 4: Přehled navážek složek elektrodové hmoty u jednotlivých vzorků 45

Tab. 5: Doby míchání složek elektrodové hmoty při 500 ot/min 45

Tab. 6: Odchylky při měření hmotnosti 46

Tab. 7: Přehled hodnot při lisování 48

Tab. 8: Tloušťka vysekaných elektrod: (1) hodnoty měřené digitálním talířovým mikrometrem, (2) měřené třmenovým mikrometrem: 54

Tab. 9: Měření tloušťky h_{lis} lisovaných elektrod pomocí mechanického třmenového mikrometru 55

Tab.10: Tloušťka jedné grafitové vrstvy záporné elektrody akumulátoru Panasonic 18650 57

PŘÍLOHA 1: DATASHEET COND 5 995

Graphite Týn, spol. s r. o.
Písecká 417
375 01 Týn nad Vltavou
tel: +420 385 109 210
fax:+420 385 109 213
www.gk-graphite.cz

Přírodní grafit
Cond 5 995

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Obsah uhlíku	(L-03-00)	min.	99,5	%
Popel	(L-02-00)	<	0,5	%
Laserová analýza	(L-04-40)	d_{50}	5,5 – 7,0	µm
Vlhkost	(L-01-00)		< 0,4	%

BALENÍ

obal	hmotnost netto	rozměr palety	na paletě
papírový pytel	15 kg	120 cm x 80 cm	510 kg

Po dohodě se zákazníkem je možné i jiné balení.

ZNAČENÍ

Jméno produktu a výrobní šarže.