



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

EXPANDOVANÝ GRAFIT JAKO ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

EXPANDED GRAPHITE AS NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Maria Bibik

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2017

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Maria Bibik

ID: 173613

Ročník: 3

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Expandovaný grafit jako záporná elektroda 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. Proměřte charakteristiky expandovaného grafitu jako záporné elektrody v lithium-iontovém akumulátoru. Optimalizujte technologické parametry (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 problematice lithium-iontových akumulátorů. Popisuje jejich základní konstrukční prvky, operační princip a technologické parametry. Práce je zaměřená na záporné-anodové elektrodové materiály. V textu jsou popisovány záporné elektrodové materiály na bázi přírodního grafitu. Detailně jsou v práci popisovány přírodní expandované grafitové materiály použité jako aktivní elektrodový materiál. V práci jsou popsány experimenty zkoumající vliv lisovacího tlaku na výkonové a kapacitní charakteristiky záporné elektrody v aprotickém systému lithium-iontového akumulátoru.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium-iontový akumulátor, Záporná elektroda, Anoda, Přírodní grafit, SEI vrstva, Kapacita, Proudové zatížení, Lithium

ABSTRACT

This bachelor's thesis examines the issues related to the lithium-ion batteries and describes their basic elements, operating principle and technological parameters. It is focused on studying different materials for the negative electrode (anode) that is based on natural graphite. It describes in detail expanded natural graphite materials which are used as an active electrode material. This thesis describes experiments of the impact of the pressure force on power and capacity characteristics of the negative electrode in aprotic system of li-ion batteries.

KEYWORDS

Lithium-ion battery, Negative electrode, Anode, Natural graphite, SEI layer, Capacity, Rate Capability

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma „Expandovaný grafit jako záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu 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 neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědomá následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. Díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

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

V Brně dne

.....

podpis autora

Bibik, M. *Expandovaný grafit jako záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 68 s., Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

OBSAH

ÚVOD	8
1 LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	9
1.1 Historie	9
2 SLOŽENÍ AKUMULÁTORU	11
2.1 Separátory.....	11
2.2 Elektrolyty	12
3 OPERAČNÍ PRINCIP	13
3.1 Elektrochemické děje	14
4 VRSTVA SEI NA ROZHRANÍ ELEKTRODA-ELEKTROLYT	15
4.1 Složení vrstvy	15
4.2 Vznik vrstvy	16
5 POROVNÁNÍ LI-ION S JINÝMI TYPY AKUMULÁTORŮ	17
5.1 Výhody	17
5.2 Nevýhody	18
5.3 Nominální napětí článku li-ion:.....	18
6 MATERIÁLY PRO ZÁPORNOU ELEKTRODU LI-ION ČLÁNKU	20
6.1 Grafit	20
6.2 Přírodní grafit	21
6.3 Vločkový grafit	22
6.4 Žilní grafit	23
6.5 Amorfni grafit	23
6.6 Syntetický grafit	23
6.7 Expandovaný grafit	24
6.8 LTO (lithium titanate oxide)	25
6.9 Ostatní materiály	26
7 PRAKTICKÁ ČÁST	27
7.1 Použité materiály.....	27
7.2 Příprava aktivní (elektrodové) hmoty	27
7.3 Nanášení elektrodové hmoty.....	29
7.4 Lisování elektrod.....	30

7.5 Sušení elektrod	31
7.6 Složení elektrochemické cely	31
8 MĚŘENÍ	32
8.1 Cyklická voltametrie (CV)	32
8.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)	32
8.3 Nastavení měření v programu EC-lab	33
9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ	35
9.1 Vzorek 1 3806	35
9.2 Vzorek 2 3775	45
9.3 Zhodnocení naměřených výsledků	56
10 ZÁVĚR	58
LITERATURA	59
SEZNAM OBRÁZKŮ	62
SEZNAM TABULEK	65
SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	66
PŘÍLOHA A	67
PŘÍLOHA B	68

ÚVOD

Akumulátor je technickým zařízením sloužící k opakovanému uchování energie. Je sekundárním článkem, což znamená, že ho musíme ze začátku nabít a pak teprve používat jako zdroj energie. Elektrický akumulátor mění elektrickou energii na chemickou, kterou můžeme transformovat zpět na elektrickou, je-li třeba. Používá se v každém přenosovém zařízení, jako notebooky, telefony, tablety atd. [1].

Předchůdcem akumulátorů jsou primární baterie, že nemůžeme znovu dobít. Příkladem primárního článku může být zinkouhlíkové baterie. Slovo „baterie“ pochází ze staré francouzštiny od „battre“, což znamená bít. Vědci se snažili nalézt zařízení na uchování energie a přijali daný termín, aby charakterizovat několik elektrochemických článků spojených dohromady.

Všechno to začalo v 18. století, kdy francouzský vědec Alessandro Volta vytvořil galvanický článek, první stálý zdroj elektrického proudu. Francie byla jedním z prvních států, které oficiálně uznali jeho výzkum. Kolem roku 1800 se objevil Voltův sloup, který byl první funkční baterie, která se skládala z tenkých plátků stříbra a mědi uspořádaných střídavě na sobě, oddělenými kousky papíru namočeného v roztoku soli. Velké praktické vylepšení v akumulátorovém rozvoji vnesl francouzský fyzik Gaston Plante v roce 1859. Důsledkem jeho experimentu byl typ akumulátorů, který se skládá z olověných plátů. Tento typ se používá i dneska. Různé směry vývoje v této době vedly vždy k primárním článkům. Výhodou primárních baterií je jejich nízká cena, trvanlivost, vysoká hustota energie a prakticky nulová nutnost údržby. Svoje uplatnění nachází v přenosových elektrických zařízeních, hračkách, osvětlení, zálohování pamětí, hodinkách a také ve speciálních vojenských aplikacích [2].

V roce 1899 Waldmar Junger ze Švédska vynalezl nikl-kadmiové baterie, u které nikl používal jako katoda a kadmium jako anoda. O dva roky později Thomas Edison nahradil kadmium s železem a tato baterie se nazývala nikl-železná (NiFe), ale neměla velký úspěch kvůli nízké měrné energii, špatnému výkonu při nízké teplotě a vysokému samovybíjení. Byl to první praktický použitelný akumulátor. V bývalém Československu byly první hermetické akumulátory vyvinuty a vyráběny v národním podniku Bateria Slaný na počátku šedesátých let minulého století. Jednalo se o NiCd akumulátory s lisovanými elektrodami, aktivní hmoty byly baleny do niklové tkaniny, která sloužila jako proudový kolektor a současně zpevňovala celou elektrodu. V sedmdesátých letech byl v tomtéž podniku ukončen vývoj s následující výrobou hermetických akumulátorů se sintrovanými elektrodami. Tyto akumulátory byly původně určeny pouze pro vojenské aplikace, později byla část produkce uvolněna i pro civilní trh [3].

Akumulátor jako elektrický přístroj můžeme charakterizovat následujícími základními parametry: elektrochemický systém, napětí, elektrická kapacita, vnitřní rezistivita, vybíjecí proud a pracovní doba. Ocenění stavu se charakterizuje souhrnem vnitřní rezistivity, vybíjecího proudu a reální kapacity. Ale nemusíme přeceňovat nebo nedoceňovat nějaký z těchto parametrů.

V dnešní době z pohledu elektrochemického systému jsou nejvíce rozšířenými typy akumulátorů SLA (olověné), NiCd (nikl-kadmiové), Ni-MH (nikl-metal hydridový), Li-Ion (lithium-iontové) nebo relativně nový typ Li-Pol (lithium-polymerové) akumulátory. Tendence výzkumných aktivit se v dnešní době točí kolem zlepšení systému na bázi lithia [2].

1 LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Lithium-iontové akumulátory jsou velice rozšířené, protože mají nejlepší poměr uchované energie na jednotku hmotnosti a objemu, díky použitému lithiu (Li je nejllehčí známý kov $A_r = 6,941 \text{ [kg.Kmol}^{-1}\text{]}$) pomalému samovybití a jsou bez paměťového efektu. V dnešní době to je nejpobulárnější typ akumulátorů pro přenosová zařízení a postupně nahrazují olovené akumulátory v automobilech. Li-ion také má praktické používání v elektromobilech. Příkladem může být automobilka Ford, která začala vývoj duálních akumulátorů skládající se z oloveného a li-iontového akumulátoru. Největší výhoda spočívá v tom, že se snížila hmotnost automobilu, zlepšila se práce motoru a snížila se spotřeba.

1.1 Historie

První experimenty s lithiovými akumulátory začaly k roku 1912, ale sériová výroba se spustila v 1970. V polovině roku 1980 se objevily sériové lithiové akumulátory, ale jejich používání bylo omezené kvůli vysokému nebezpečí výbuchu. Komerční využití našly až v roce 1991 a výrobní firmou byla SONY. Tyto akumulátory byly použité v digitální kameře a byly tvořené zápornou elektrodou z grafitového materiálu a kladnou elektrodou z kobaltitanu lithného (LiCoO_2). Grafitová záporná elektroda je nejvíce používaným typem záporné elektrody v li-ion akumulátorech i nyní. Název Li-Ion akumulátorů zavedl ředitel firmy SONY Energytec pan K. Tozawa. Název "Ion" odkazuje na ionty Li^+ , které putují při nabíjení z kladné elektrody na zápornou, při vybití je tomu naopak [4].



Obr. 1 První komerční li-ion akumulátor SONY [5]

Existují rozličné druhy lithium-iontových akumulátorů pro různá využití. Nejvíce rozšířené typy jsou kobaltitan lithný (LiCoO_2), lithium-mangan-oxid (LiMnO), lithium-železo-fosfát (LiFePO_4) a lithium-nikl-mangan-kobalt-oxid (LiNiMnCoO_2). Každý z těchto typů používá různé katodové materiály a má své přednosti a nedostatky. Například, kobaltitan lithný je nejpobulárnější typ, který se používá v noteboocích, chytrých mobilech a podobných zařízeních, zatímco se lithium-fosfát se používá v přenosovém osvětlení a v elektrických vozidlech.

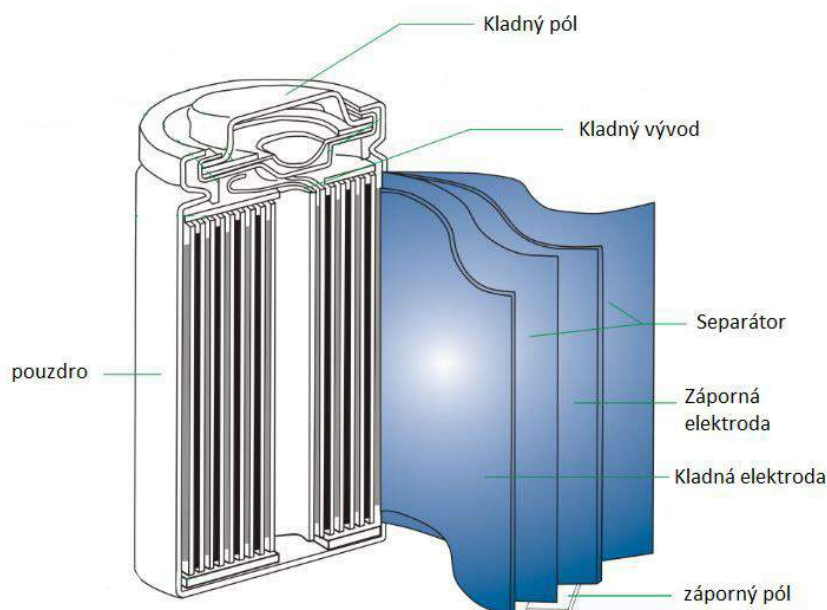
Lithium-iontové akumulátory bývají nejrůznějších rozměrů a forem, začínají od malých mincových do velkých bateriových balení, používaných v elektrických vozidlech. Lithiové baterie jsou dostupné v známých AAA a AA rozměrech [6].



Obr. 2 Různé provedení lithium-iontových baterie [7]

2 SLOŽENÍ AKUMULÁTORU

Nejjednodušší pouzdro akumulátoru se skládá z elektrod (katodový materiál je na hliníkové fólie a anodový je na měděné) mezi kterými se nahází elektrolyt a separátor. Elektrolyt vede ionty, ale ještě vystupuje jako izolant pro elektrony. Může být tekutý, gelový nebo pevný. Akumulátory obsahující poslední dva typy elektrolytu nepotřebují separátor. Elektrody (katoda a anoda) u akumulátoru jsou vždycky vyráběny z pevného materiálu. Pro energetické nenáročné aplikace může být jeden článek považován za akumulátor. Například pro mobil to také může být jeden nebo více článků, které jsou spojené paralelně. Nejrozšířenějším typem článku je válcový viz Obr. 3. Tento typ je nejvíce rozšířen, protože jeho tvar mu zajišťuje dobrou mechanickou stabilitu [4].



Obr. 3 Válcový typ článku lithium-iontového akumulátoru [8]

2.1 Separátory

Vrátíme se k separátorům. Aby se zmenšila vnitřní rezistivita článku a zároveň byl článek kompaktní, musí být elektrody co nejbližší k sobě. Aby nenastalo zkratování, tak se mezi nimi umísťuje separátor, což je membrána, která dovoluje volný přechod iontům. Separátor má pórovitou strukturu nebo lithium-iontovou vodivost. Separátor není součástí žádných chemických dějů, které probíhají v li-ion akumulátoru. Musí být:

- Elektronickým izolátorem
- Poskytovat minimální odpor pohybu iontů, tj. musí být tenkým, pórovitým a zároveň homogenní
- Mechanicky odolným, tj. nebýt příliš tenkým
- Bránit se proniknutí tvrdých částic elektrodových materiálu přes póry
- Chemicky stabilní
- Dobře se namáčet elektrolytem
- Levný

Tyto požadavky jsou kontroverzní, a proto je třeba hledat kompromisní řešení. Nejvíce rozšířené jsou mikropórovité membrány z polyetylenu, polypropylenu a s tloušťkou méně 30 μm . Aby nedocházelo k výbuchu při přehřátí lithium-iontového akumulátoru, je žádoucí, aby při převýšení povolené teploty se póry zavíraly a udržovaly mechanickou odolnost. Proto se používají třívrstvé membrány: polyetylen-polypropylen-polyetylen. Při teplotě 135 $^{\circ}\text{C}$ se polyetylen taví a zavírá póry a polypropylen, který má teplotu tavení o 30 $^{\circ}\text{C}$ vyšší, zůstává v tvrdém stavu [9].

2.2 Elektrolyty

Akumulátory potřebují přítomnost elektrolytu, který nemění své vlastnosti ve velkém teplotním a napěťovém rozsahu, a které jsou levné a bezpečné. Tekuté elektrolyty jsou obvykle organického původu, nejčastěji se používá lithná sol jako například LiPF_6 (lithium-hexafluorofosforečnan) v organickém roztoku. Kromě solí lithia musí být zahrnuta ještě řada přísad, abychom dostali požadované vlastnosti v konečném elektrolytu. Tyto přísady zlepšují stabilitu proti dendritickým tvorbám a degradaci roztoku. Obvykle množství těchto přísad není větší než 5 % a to buď hmotnostních nebo objemových. Pro lepší výkon baterie přísady jsou schopny:

- Usnadnit tvorbu vrstvy SEI (o které bude řeč později)
- Snížit spotřebu kapacity u formovacích cyklech
- Zvýšit tepelnou stabilitu
- Chránit katodový materiál proti rozpouštění a vybíjení
- Zlepšit fyzikální vlastnosti elektrolytu, jako iontová vodivost, viskozita, smáčivost atd.

Klíčová role u tekutých elektrolytů je transportování pozitivních iontů lithia mezi katodou a anodou. [4] Pevné se člení na dvě základní třídy materiálů: anorganická keramika a organické polymery. Rozdíl mezi třídami je v mechanických vlastnostech. Polymerní elektrolyty mají několik výhod oproti keramickým, včetně dobré zpracovatelnosti a flexibility, mají lepší teplotní stabilitu a lépe zabráňují tvorbě dendritů. Polymerní elektrolyty mohou být pevné a gelové a nejčastěji jsou tvořeny poly(ethylen oxidem) (PEO) [10].

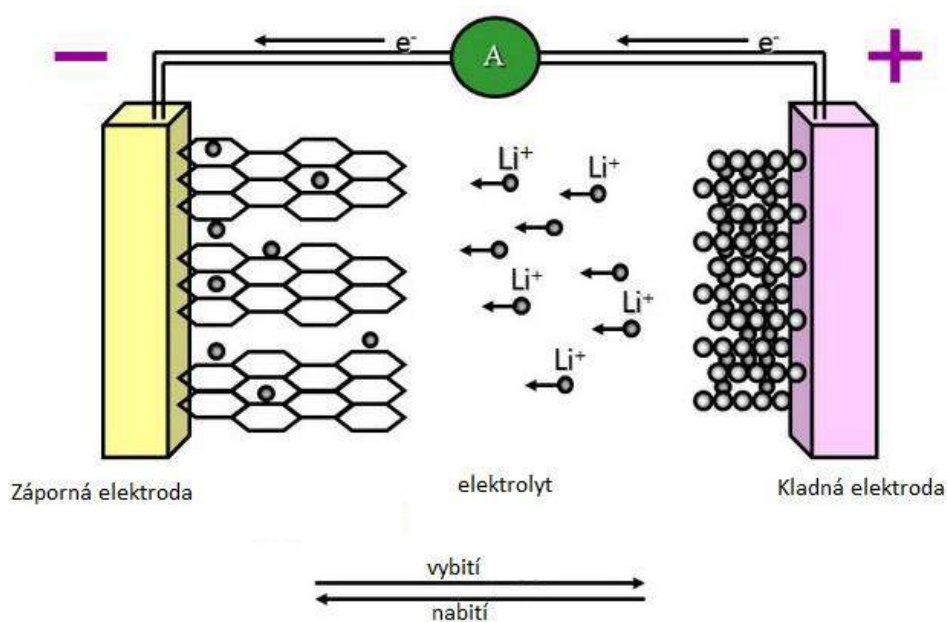
3 OPERAČNÍ PRINCIP

Záporná elektroda (nebo jinak anoda) je dle definice označována ta elektroda, na které dochází k oxidaci. Naproti tomu jako kladná elektroda (katoda) je označována elektroda, na níž dochází k redukci. U primárního článku je označení procesů a elektrod dostačující, ale u sekundárního článku situace je složitější.

Sekundární článek má dvě operační fáze, jimiž jsou nabíjení a vybití.

Záporná elektroda je anodou jenom při nabíjení, protože na ní se dochází k redukci, ale při vybití na ní nastává oxidace a záporná elektroda stává katodou. Obdobně je s kladnou elektrodou. Proto je lépe používat jednoznačný výraz “kladná či záporná elektroda” místo “anoda – katoda”, aby nedocházelo k zmatku.

Kladná i záporná elektroda lithium-iontového akumulátoru je tvořena kolektorem, na kterém je nanesena interkalační sloučenina, která může přijmout ionty lithia do své struktury. Záporná elektroda je často tvořena kolektorem s nalisovaným grafitem neboli lithium titan oxidem (LTO). Jak už bylo uvedeno výše, kolektor záporné elektrody je tvořen mědí, a to z toho důvodu, že měď má vysoký potenciál. Kladná elektroda je hliníková, protože potenciál hliníku je nízký. Dle srovnání potenciál mědi je 0,337 V a hliníku -1,66 V. Při nabití a vybití dochází k chemickým změnám na obou elektrodách (viz. Obr. 6). Tyto děje se řídí Faradayovy zákony. Při vybití se ionty lithia přesouvají ze záporné elektrody do struktury kladné elektrody. Během nabití je tomu naopak. Tyto reakce se nazývají oxidačně-redukční [11].



Obr. 4 Princip Li-Ion článku [12]

3.1 Elektrochemické děje

Chemické reakce probíhající v článku tvořeného zápornou elektrodou z grafitu a kobaltitanem lithným:

Nabíjení.

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



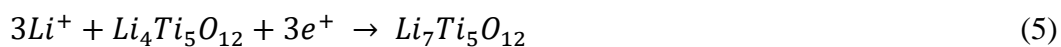
Vybíjení.

Na kladné elektrodě pobíhá redukce (3) a na záporné oxidace (4).

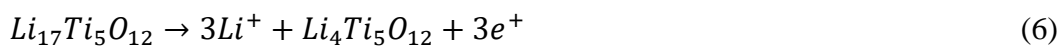


Chemické reakce probíhající v článku tvořeného zápornou elektrodou z LTO:
Oxidačně-redukční děje jdou stejně na kladné elektrodě, jako v případě záporné elektrody tvořené grafitem.

Nabíjení

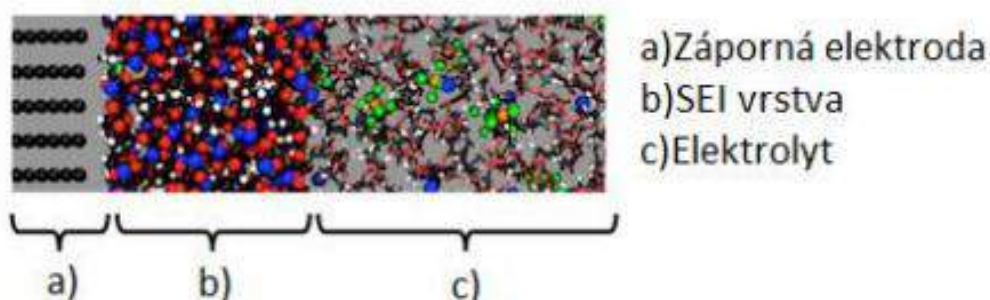


Vybíjení.



4 VRSTVA SEI NA ROZHRANÍ ELEKTRODA-ELEKTROLYT

Na rozhraní mezi pevnou elektrodou a kapalným elektrolytem vzniká vrstva, která se anglicky nazývá SEI (Solid Electrolyte Interface). Přes tuto vrstvu mohou procházet ionty, ale pro elektrony je nevodivá, představuje sebou selektivní membránu, podobnou separátoru. SEI je velmi důležitá pro funkci lithium-iontového akumulátorů. Ze začátku akumulátory měly menší počet nabíjecích/vybíjecích cyklů kvůli degradaci elektrodových materiálů v elektrolytu při procházení proudem. Toto se změnilo, když se objevil vývoj přísad pro formování SEI. Vrstva se tvoří jak na záporné elektrodě, tak i na kladné, její fyzikální a chemické vlastnosti jsou různé v závislosti na pracovním potenciálu jednotlivých elektrod. Aby se vrstva vytvořila je potřeba okolo 15-45 % celkové kapacity akumulátoru, která se vytvoří během prvního a někdy během druhého nabíjecího cyklu, jež se také nazývají formovací. V následujících cyklech vrstva je již stabilní. Množství spotřebované kapacity závisí na ploše mezi elektrodou a elektrolytem. Čím větší je plocha, tím větší je vrstva SEI a tím pádem větší i spotřeba kapacity na její vznik. [13]



Obr. 5 Vrstva SEI [14]

Je-li pro zápornou elektrodu použit materiál LTO, tak se vrstva SEI nevytvoří, nebo bude velmi malá, protože potenciál LTO je 1,55krát větší než u lithia.

Vlastnosti vrstvy SEI jako složení, morfologie, hustota a tloušťka mají významný vliv na kapacitu lithium iontového článku, jako a poškození této vrstvy. Při namáhání elektrody může dojít k popraskání této vrstvy, přičemž na poškozených místech se obnoví, ale spotřebuje další ionty lithia a tím pádem se sníží kapacita článku. Tloušťka vrstvy s časem roste, a proto se snižuje kapacita akumulátoru. Funkce SEI spočívá především (z pohledu záporné elektrody) v zamezení redukce lithných kationtů nacházejících se v elektrolytu [15].

4.1 Složení vrstvy

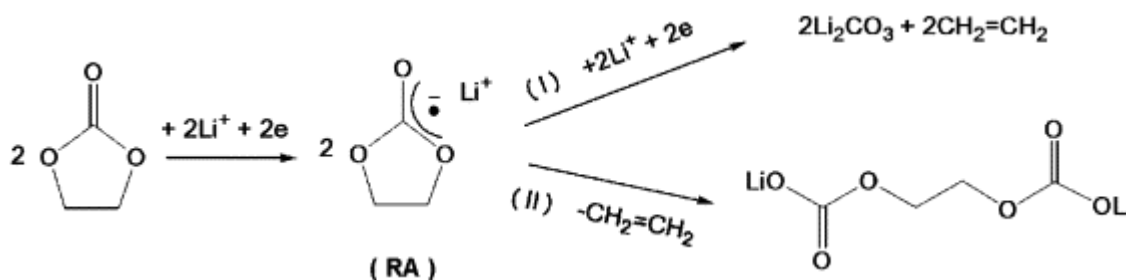
Vrstva se skládá z rozkladných produktů elektrolytických rozpouštědel a solí. Toto se podařilo identifikovat pomocí spektroskopických technik. Po dlouhou dobu nebyla skutečná struktura vrstvy SEI známá. V lithium-iontových akumulátorech se nejvíce

používá organická aprotická rozpouštědla, jako ethylen-karbonát (EC), dimethyl-karbonát (DMC) nebo jejich směs v hmotnostním podílu 1:1. Výhodou aprotických rozpouštědel je jejich rozsah pracovního napětí (až do 4 V). Rozpouštědla mají velký vliv na formování vrstvy SEI a tím pádem i na výslednou kapacitu akumulátoru. Nejdůležitější vlastnosti u rozpouštědel jsou:

- Rozpustnost
- Viskozita
- Těkavé vlastnosti
- Elektrická vodivost
- Polarita
- Schopnost vázat vodík
- Ekologie [15]

4.2 Vznik vrstvy

Na základě této skutečnosti byly popsány dva mechanismy podílející se na vzniku SEI při elektrolytech s karbonovými rozpouštědly, jako příklad je na obrázku etyl karbonát (EC) [15].



Obr. 6 Formování vrstvy SEI

RA (radical anion) na obrázku znamená radikální anión čili reaktivní forma sloučeniny. Dvě reakce, které jsou na obrázku, se objeví při tvorbě vrstvy SEI. U mechanismu I rozklad sloučeniny generuje více plynných produktů, výsledná vrstva se skládá z Li_2CO_3 . U mechanismu II těch plynných produktů je méně, a výsledný produkt je nerozpustný v elektrolytu a má větší stabilitu. Mechanizmy závisí od morfologie povrchu grafitu. Vrstva, která se formuje na okrajích povrchu je orientovaná na pyrolytický grafit a je bohatá na anorganické sloučeniny. Vrstva formovaná od středu je tvořená převážně organickými sloučeninami.

Na druhou stranu se můžeme podívat na tvorbu SEI z pohledu 2 hlavních napěťových stupňů. První stupeň se začíná ještě před interkalací Li_+ do grafitu a vrstva má pórovitou strukturu, vysokou rezistivitu a je rozměrově nestabilní. V druhém stupni nastává interkalace Li_+ iontů a výsledná vrstva SEI je kompaktnější a má vysokou vodivost. V tomto druhém stupni se ještě vytváří nevratná kapacita, která je spojená nejen s redukcí molekul rozpouštědel, ale i s elektrochemickou redukcí povrchových funkčních skupin na hranách grafitu [15].

5 POROVNÁNÍ LI-ION S JINÝMI TYPY AKUMULÁTORŮ

Ve srovnání s dalšími typy akumulátorů, které byly uvedené výše (SLA, NiCd, NiMH), mají lithium-iontové několik důležitých předností. To je vidět z Tab. 1. Ale NiCd akumulátory mají jednu důležitou výhodu, jejich vybíjecí proud je větší. Tato výhoda není kritická pro notebooky nebo mobily, ale existuje hodně zařízení, které používají velké proudy, například jakékoliv elektronástoraje, elektrický holicí strojek aj. Tam se používaly NiCd akumulátory.

Tab. 1 Porovnání různých typů akumulátorů [7]

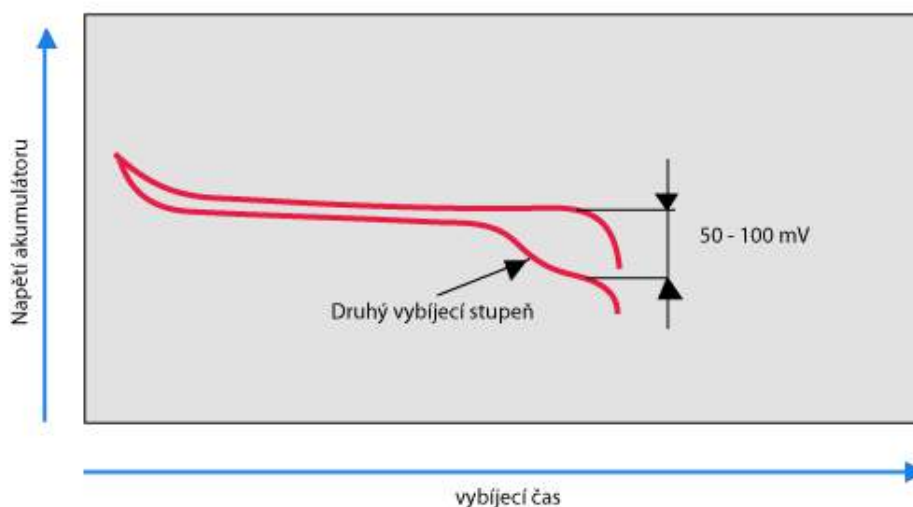
Druh akumulátorů	Olověný	NiCd	Ni-MH	Li-Ion
Hustota energie [W/kg]	40	45	90	160
Napětí články	2,1	1,2	1,2	~3,6
Počet nabíjecích cyklů	500-800	800-1500	500-1000	500-2000
Samovybití za měsíc	2-5 %	10 %	30-50 %	2-8 %
Pracovní teplota	-30 °C až +40 °C	-40 °C až 45 °C	-30 °C až 70 °C	-20 °C až 60 °C

5.1 Výhody

- Výhodný poměr energie na jednotku hmotnosti
- Hmotnost je nižší než u akumulátorů jiné technologie
- Nízké samovybití (v rozmezí 2-8 % za měsíc)
- Neobsahují toxické látky
- Vyšší bezpečnost
- Vysoké pracovní napětí článku
- Počet nabíjecích/vybíjecích cyklů
- Bez paměťového efektu

Paměťový efekt je jevem, který byl poprvé pozorován a popsán v padesátých letech minulého století u NiCd akumulátorů pro kosmické aplikace; jev vzniká při opakovaném nabíjení akumulátorů na malou, ale vždy stejnou hloubku vybití, projevem paměťového efektu je vznik druhého vybíjecího stupně, což je náhlý pokles napětí akumulátorového článku zhruba o 50 až 100 mV (viz. Obr. 2), při tom nedochází k poklesu kapacity článku. Je to reverzibilní jev snadno odstraněný plným vybitím akumulátorů. U akumulátorů, kde

kadmium není elektrochemicky aktivní složkou záporné elektrody, se paměťový efekt vyskytovat nemůže [16].



Obr. 7 Paměťový efekt u NiCd akumulátoru [16]

5.2 Nevýhody

- Stárnutí baterie od okamžiku vyrobení (to znamená, že ztrácí svou kapacitu nehlédě na to, ještě je používána nebo není)
- Vysoká minimální pracovní teplota ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Velká vnitřní rezistivita akumulátoru v porovnání s NiCd
- Nebezpečí výbuchu při nesprávném používání (třeba zkratování)
- Vysoká prodejní cena, avšak ceny s každým rokem klesají

5.3 Nominální napětí článku li-ion:

- Kobaltitan lithný (LiCoO_2) – 3,6 V
- Lithium-mangan-oxid (LiMn_2O_4) – 3,8 V
- Lithium-železo-fosfát (LiFePO_4) – 3,2/3,3 V
- Lithium-nikl-mangan-kobalt-oxid (LiNiMnCoO_2) – 3,6/3,7 V

Kobaltitan lithný se nejčastěji používá v přenosových zařízeních (notebooky, tablety, chytré telefony, digitální fotoaparáty atd.). Tyto akumulátory mají vysokou měrnou hustotu energie, což znamená, že můžeme uložit více energie vztaženou na jednotku hmotnosti akumulátoru. Ale oni potřebují speciální monitorovací systém, který bude zajišťovat bezpečnost. Také oni mají nižší měrný výkon a kratší životnost oproti jiným typům li-ion akumulátoru.

Lithium-mangan-oxid má vysokou měrnou energii a jsou používány pro zařízení, která potřebují velký výboj energie. Například elektrická vozidla. Tento typ má nižší vnitřní odpor a lze je nabít rychleji. Tyto akumulátory jsou bezpečnější a mají lepší životnost než lithium oxid kobalt.

Lithium-železo-fosfát je používán u nejrůznějších elektronických výrobků (od přenosových zařízení do elektromobilů). Tento typ je bezpečnější než li-kobalt a li-mangan, má lepší životnost a mohou produkovat vysoké proudy (větší než u li-kobalt). Jejich nevýhodou je malá kapacita.

Lithium-nikl-mangan nebo NMC akumulátor se nejčastěji používán v elektrovozidlech, například v elektromobilech, kolech, koloběžky, jízdní kol atd. NMC poskytuje dobrý výkon a vysokou kapacitu, dobrou životnost a pracovní teplotu. NMC akumulátory se snažili zkombinovat nejlepší vlastnosti jiných typů li-ion akumulátorů. [6]

Doporučená teplota na nabíjení pro li-ion je od 0 do 40 °C na vybíjení od -20 do 60 °C, ačkoli kdy se blížíme k nejvyššímu nebo k nejnižšímu okraji teploty toto může ovlivnit životnost akumulátoru. Rozsah nabíjecích a vybíjecích teplot je záležitostí na typu li-ion akumulátoru. Například li-fosfát, který se používá v přenosových reflektorech má větší rozsah ve srovnání s lithium kobalt, který je používán v notebookech a chytrých mobilech [7].

6 MATERIÁLY PRO ZÁPORNOU ELEKTRODU LI-ION ČLÁNKU

První záporné elektrody u lithium-iontového článku byly tvořeny kovovým lithiem, který představuje, díky své teoretické kapacitě (3862 mAh/g) a pracovnímu potenciálu (-3,04 V), nejvhodnější materiál pro anodu. Tato kombinace vlastností umožňuje sestavit akumulátor s velmi vysokou hustotou energie. V průběhu sedmdesátých let byl využíván čistý lithium jako materiál pro zápornou elektrodu a sulfid titaničitý (TiS_2) jako pro kladnou. V roce 1977 tento koncept poprvé prezentoval Whittingham. Jenomže hlavní nevýhodou použití samotného lithia je v tom, že se vytváří dendrity na povrchu lithia, které způsobují zkratování článku. Takže další nevýhoda se spočívá v nebezpečnosti použití čistého lithia díky vysoké reaktivnosti tohoto kovu [17].

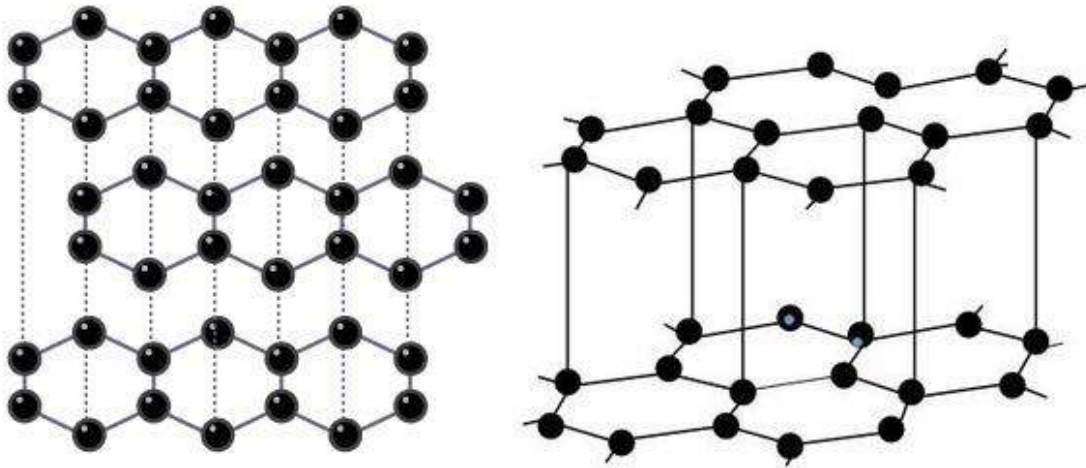
V dnešní době existuje jenom dva typy materiálů, které běžně používají pro anodové materiály. První jsou založeny na grafitu a druhé jsou na oxidu lithného LTO. Nejvíce rozšířeným materiálem je grafit obvykle na měděném kolektoru. Hlavními požadavky na anody:

- Musí vydržet co nejvíce nabíjecích cyklů
- Mít co největší kapacitu na jednotku hmotnosti
- Cenově dostupný
- Bezpečný

6.1 Grafit

Jak už bylo uvedeno výše, nevíce používaný materiál je grafit, který má dobré vlastnosti jako dobrá tepelná a elektrická vodivost, odolnost vůči vysokým teplotám, chemická odolnost. Jiné formy uhlíku se nepoužívají, protože oni mají horší vlastnosti, jako kapacita a počet cyklů. Náhradou kovového lithia se sice ztratilo 90 % kapacity anody (teoretická kapacita grafitu činí 372 mAh/g oproti lithiu 3862 mAh/g), ale získala se dlouhodobá stabilita díky zamezení růstu dendritů a zvětšila se bezpečnost. Hodně jiných materiálů byly studovány, nicméně grafitový uhlík je dosud jediný komerčně dostupný produkt. Výstupem toho zaměření byl výzkum uhlíkatých anodových materiálů. Byly zkoumány: grafitový uhlík, amorfni uhlík, nitridy, oxidy cínu a slitin na bázi cínu. Ale dominantní produkt na trhu je grafit [18].

Grafit je jednou ze dvou krystalických forem uhlíku, druhá je diamant. Grafit se skládá z jednotlivých rovin grafenu, které jsou na sebe vrstveny v různých uspořádáních viz Obr. 9. Má velmi vysoký bod tání, kolem 3500 °C, to znamená že do značné míry je chemický stálý. Tento materiál můžeme rozdělit do dvou skupin, a to je syntetický a přírodní grafit. Velkou výhodou v použití přírodního grafitu oproti syntetickému je nízká výrobní cena. To je způsobeno tím, že proces čištění je mnohem jednodušší než výroba syntetického grafitu [18-19].



Obr. 8 Struktura grafitu [20] [21]

6.2 Přírodní grafit

V dnešní době 65 % všech akumulátorů používají jako materiál pro zápornou elektrodu přírodní grafit. Další 30 % syntetický. A 5 % jiné materiály (o kterých bude uvedeno později) [22]. Přírodní grafit se vyskytuje po celém světě a typicky se dělí do tří forem:

- Vločkový
- Žilní
- Amorfni [23]

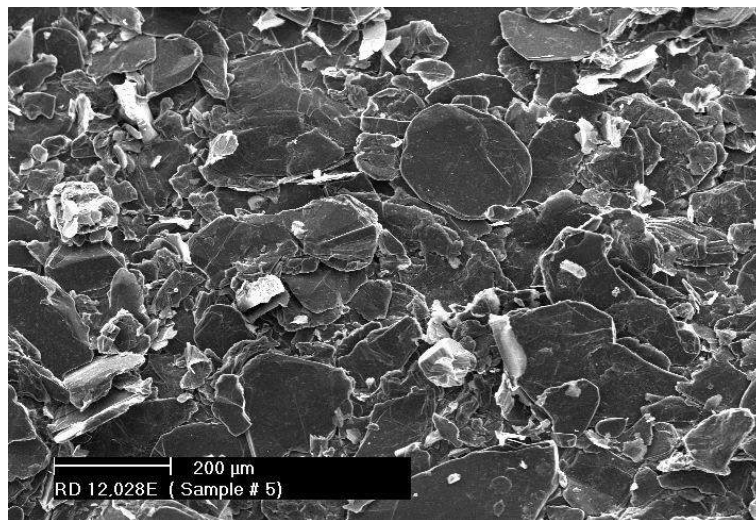


Obr. 9 Jedna z možných forem přírodního grafitu [24]

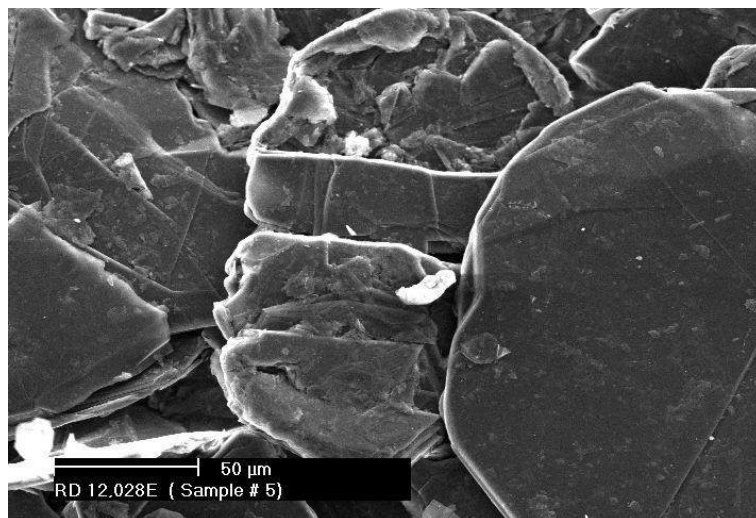
6.3 Vločkový grafit

Tato forma přírodního grafitu je pravděpodobně nejvíce známá v porovnání s jinými jeho formami. Obsahuje v sobě 80-90 % čistého grafitu. Vločkový grafit zabírá kolem 40 % celkového trhu přírodního grafitu. Jeho naleziště se nachází po celém světě, a největší z nich jsou ve Střední a Jižní Americe, Kanadě, Africe, Německu, Rusku, Číně a na Ukrajině. Stejně jako u jiných typů grafitu vločkový grafit je tvořen buď v metamorfovaných nebo magmatických geologických prostředích.

Z komerčního pohledu jednou z nejdůležitějších vlastností vločkového grafitu je velikost vloček. Vločky existují v rozmezí od 2 μm do 800 μm . Velikost vloček ovlivňuje vlastnosti materiálu. Velké vločky lze vhodným způsobem zmenšit, ale opačný postup výroby větších vloček z malých není možný [25].



Obr. 10 Vločky vločkového grafitu [25]



Obr. 11 Vločky vločkového grafitu [25]

6.4 Žilní grafit

Žilní grafit je velice zřidkavá a cenná forma grafitu. Jeho naleziště se nachází na Srí Lance, a ještě ve Velké Británii, USA atd., ale v dnešní době se tento typ těží pouze na Srí Lance. Těžba a vývoz žilního grafitu začaly kolem roku 1824. Tato forma je velmi cenná díky své čistotě a tím pádem se snižují náklady na jeho zpracování, purifikaci a rafinaci [26].



Obr. 12 Vločky žilního grafitu [26]

6.5 Amorfni grafit

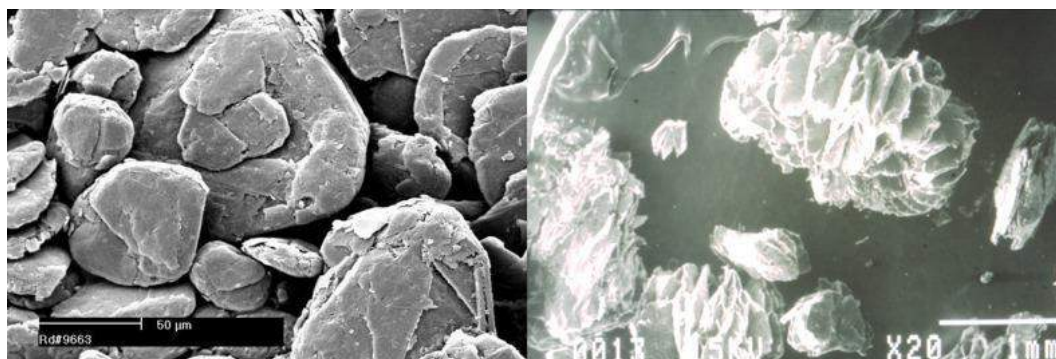
Z pohledu tepelné a elektrické vodivosti nejméně ceněná forma grafitu je amorfni, ale tvoří ostatních 60 % trhu s grafitem. Obsahuje v sobě 20-40 % čistého grafitu a velké množství popelů. Je to z důsledku jejich těsného kontaktu. Amorfni grafit se těží v USA, Mexiku a Číně. Používá se jako mazivo při výrobě těsnění nebo oceli. V lithium-iontových akumulátorech se používán jako přísada do elektrodových hmot, kde zabezpečuje dobrou vodivost aktivní elektrodové hmoty [27].

6.6 Syntetický grafit

Syntetický grafit je člověkem vyrobená látka, jeho výroba patří k roku 1800. Grafit se vyrábí při vysokých teplotách. Všechny používané materiály musí obsahovat uhlík nebo nějakou formu čistého uhlíku, ale nemůžeme použít všechny typy uhlíku. Proces výroby syntetického grafitu je složitý a drahý. Abychom dostali z uhlíku grafit musí uhlík projít procesem grafitalizace. Proces grafitalizace se spočívá v teplotní úpravě uhlíkatých materiálů. Vysoká teplota je potřeba, aby se atomy uhlíku mohly uspořádat do grafitové krystalové mřížky [28].

6.7 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit je speciální formou vločkového grafitu, ale se zvětšenými vločkami. Daný grafit se připravuje například ponořením namletého grafitu do roztoku kyseliny chromové a následně do koncentrované kyseliny sírové. Tímto způsobem dojde k expandování grafitu a mezi rovinami atomové struktury se zvětší vzdálenost a tím pádem se sníží hustota. Výsledný expandovaný grafit bude mít větší objem (asi tisíckrát větší) a větší měrný povrch. Vodivost výsledného grafitu je závislá na velikosti vloček, které se vytvoří při expandaci. Obecně platí, že vodivost je úměrná velikosti vloček [29].



Obr. 13 Napravo je vločkový grafit neexpandovaný a nalevo je po expandaci [29]

Dále je vhodné expandovaný grafit zbavit od nečistot, například pomocí žihání při teplotách 400-1000 °C v CO₂ atmosféře. Při žihání v atmosféře tvořené oxidem uhličitým se sírany obsažené v uhlíku uvolňují a reagují s kyslíkem, který je spolu s navázanými sírany odváděn z pece. Namísto CO₂ je možné použít inertní plyn. [30]

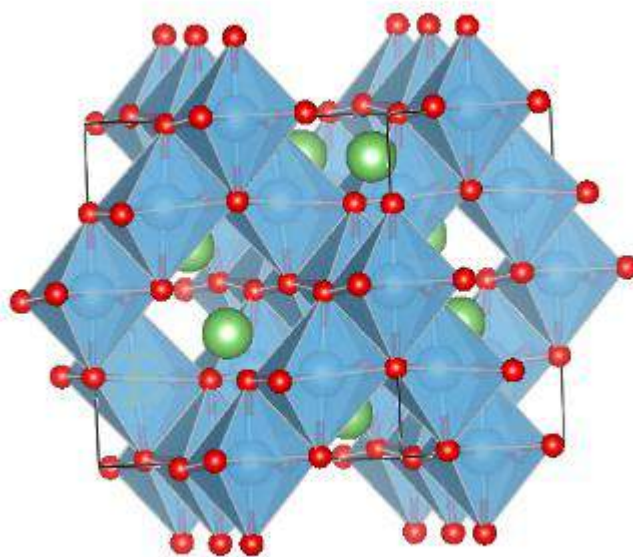
V akumulátorech se expandovaný grafit používá ve formě jemně mletého prášku. Jeho výhoda se spočívá v tom, že se ho dá použít bez pojiva a tím pádem se zmenší výrobní náklady. Díky jeho charakteristikám jako stlačitelnost, chemická odolnost a výborná tepelná vodivost, dá se ho použít v nejrůznějších odvětví průmyslu.

6.8 LTO (Lithium titanate oxide)

Důvodem proč LTO se nepoužívá se jako běžný materiál pro zápornou elektrodu je především jeho cena oproti grafitovým materiálům. Tento materiál se dostal do pozornosti díky vysokému počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů. To je způsobeno tím, že u LTO je malá objemová expanze (2-3 %). Další výhodou je podstatně velká proudová zatížitelnost a tím pádem se dá velmi rychle nabíjet a vybíjet [31].

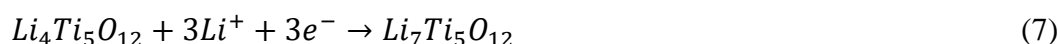
Teoretická kapacita LTO činí 175 mAh/g oproti 372 mAh/g grafitu. Ale interkalační potenciál je 1,5 V, což je oproti grafitu podstatně výše. Toto vysoké pracovní napětí LTO vede při použití se standardními kladnými materiály ke snížení napětí článku, a tedy i jeho potenciálního výkonu. A tato hodnota potenciálu ovlivňuje tvorbu vrstvy SEI. Při použití LTO se tvoří velmi tenká vrstva SEI, její velikost závisí na povrchové rozloze aktivního materiálu, velikosti částic a jejich tvaru. V ideálním případě by měla tato vrstva izolovat elektrolyt od elektrody, ale nezabraňovat toku iontů [32].

Oproti grafitu LTO nemá vrstvenou strukturu, ale strukturu spinelovou. Krystalizuje v krychlové soustavě. Jako nejvhodnější materiál na bázi oxidu titaničitého je považován spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

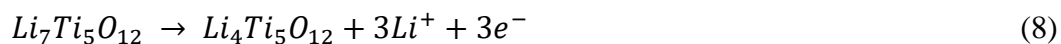


Obr. 14 Struktura LTO [33]

Při nabíjení li-ion akumulátoru dochází na záporné elektrodě k redukci: [32]



Při vybíjení na záporné elektrodě dochází k oxidaci:



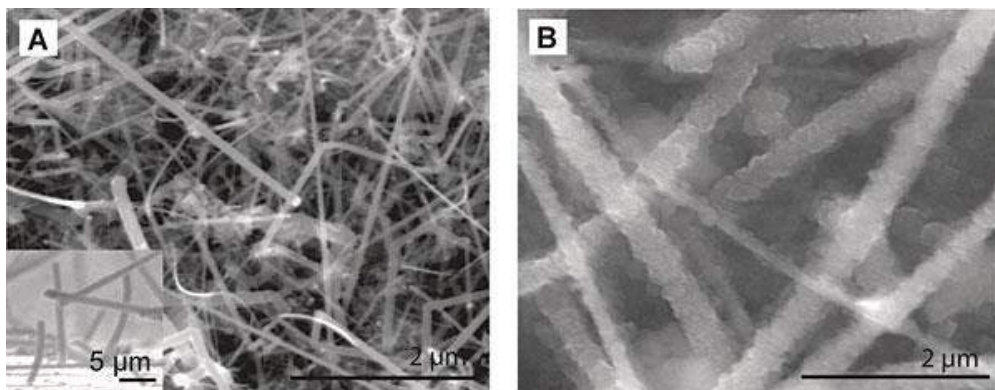
6.9 Ostatní materiály

Li-ion je nejvíce rozšířený typ akumulátoru, dnešní tendence výzkumných aktivit se točí kolem zlepšení systému na bázi lithia. A důležitým parametrem je “ideální” elektrodové materiály. Proto existuje hodně nejrůznějších materiálů a jejich modifikací. Ale pro komerční využití se většina z nich nehodí z toho důvodu, že nemají požadované vlastnosti nebo jejich výroba je příliš drahá.

Jako příklad jedním z těchto materiálů je křemík, který má vysokou hodnotu teoretické kapacity (4200 mAh/g), jeho pracovní potenciál je 0,4 V. Další výhodou se spočívá v tom, že je levný, protože na Zemi je obrovské množství tohoto materiálu, také křemík je šetrný k životnímu prostředí. Ačkoli má relativně nízkou účinnost cyklů. Příčinami jsou:

1. Velká objemová expanze během interkalace lithia (až do 280 %)
2. Nestabilita vrstvy SEI
3. Nestabilita elektrolytu

A proto se nedá použít křemík jako elektrodový materiál, ale existuje různé modifikace jako uhlíková nanotrubička potažená křemíkem viz Obr. Jeho teoretická kapacita činí 3247 mAh/g. Lithium iontové akumulátory založené na této technologii dokázali mít 10krát vyšší kapacitu i po 200 cyklech [34].



Obr. 15 Fotografie ukazují křemíkovou nanotrubičku před a po absorpci lithia. [35]

Existují ještě materiály na základě oxidu titaničitého. Ony dostaly velkou pozornost, díky své efektivnosti z hlediska nákladů na výrobu a vhodnost pro hromadnou výrobu. Kromě toho tyto materiály mají zajímavé vlastnosti jako malá cena, nízká toxicita, malá objemová expanze a dobrý počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. Jeho teoretická kapacita činí 175-330 mAh/g a pracovní potenciál je v rozmezí od 1 do 3 V. Elektrochemický výkon oxidů na bázi titanu závisí především na jejich struktuře, morfologii a velikosti [34].

7 PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část dané bakalářské práce je zaměřená na sledování kapacitních a proudových charakteristik expandovaného grafitu jako záporné elektrody v lithium-iontových akumulátorech za působení různých lisovacích tlaku při jejich výrobě.

7.1 Použité materiály

Při měření byly použity dva typy expandovaného grafitu od výrobce Asbury Carbons. První má označení 3806 a druhý 3775, informace vydané výrobcem jsou k dispozici v příloze. Dané materiály se liší v morfologické struktuře, a to ve velikostech zrn a tím pádem i měrným povrchem. Tyto parametry ovlivňují takové důležité vlastnosti jako smáčivost, nasákavost a ztráty způsobené při tvorbě vrstvy SEI. Vzorek s označením 3806 obsahuje 99 % grafitu a 3775–97 %.



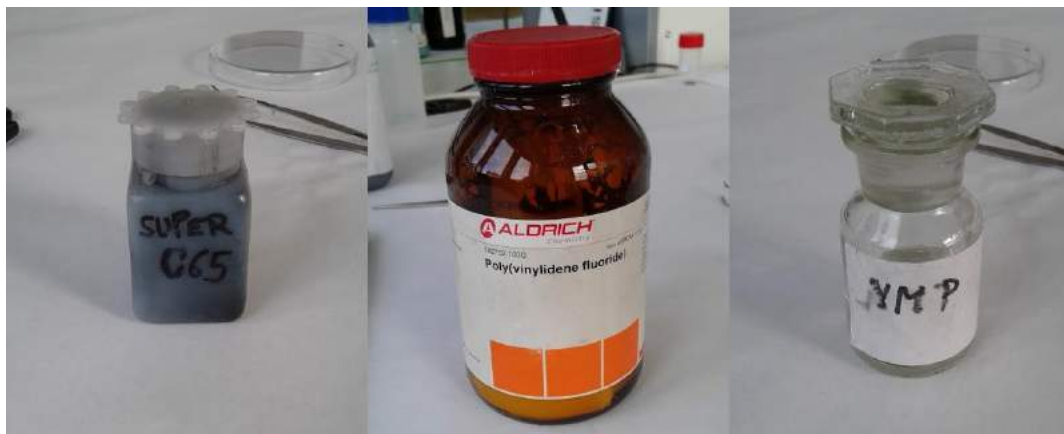
Obr. 16 Použité druhy grafitu

7.2 Příprava aktivní (elektrodové) hmoty

V následující tabulce je uveden poměr jednotlivých složek elektrodové hmoty, který byl získán na základě informací z literatury. Daný poměr je stejný pro oba dva druhy použitého grafitu.

Tab. 2 Poměr jednotlivých složek elektrodové hmoty

Super C65	Poly(vinylidene fluoride)	Aktivní hmota (grafit)	Rozpouštědlo NMP
0,048 g	0,024 g	0,328 g	1900 μ l



Obr. 17 Přísada SUPER C65, pojivo Poly(vinylidene fluoride), rozpouštědlo NMP

Prvním krokem bylo umytí laboratorního skla podle pokynů, které jsou uvedeny v laboratoři. Používané sklo musí být řádně umyto v demineralizované vodě a pak musí být odstraněny nečistoty pomocí alkoholu. Do tohoto skla bylo naváženo 0,024 g pojiva Poly(Vinyliden fluorid), který patří do skupiny termoplastu a používá se jako univerzální technický materiál v různých výroбах (chemická, hutnická, potravinová, polovodičová atd.), pak pomocí pipety bylo přidáno 1900 μ l rozpouštědla NMP (n-methyl 2-pyrrolidon). Tato hmota se míchala po dobu 24 hodin do úplného rozpouštění PVDF, následně bylo přidáno 0,048 g přísady zvyšující vodivost SUPER C65 a také se to míchalo 24 hodiny. Nakonec bylo zváženo 0,328 g aktivního materiálu (grafitu) pro první vzorek grafit Asbury Carbons 3806, a pro druhý Asbury Carbons 3775, dané hmoty byly míchány po dobu 48 hodin.



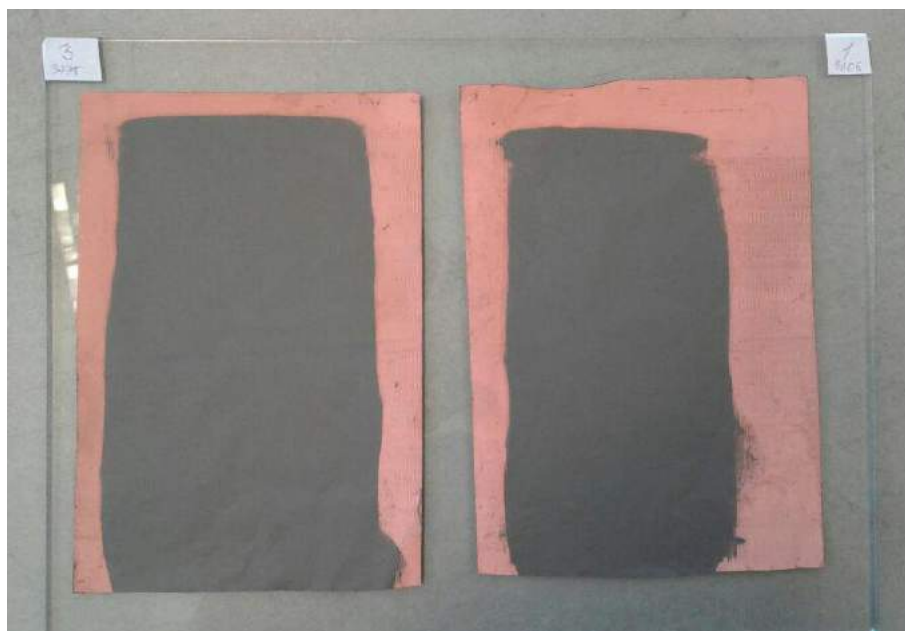
Obr. 18 Míchání elektrodových hmot

7.3 Nanášení elektrodové hmoty

Dostána elektrodová hmota byla nanesena pomocí válečku na měděnou fólii, která je jednostranně leštěná. Tento váleček zajišťuje nanášení homogenní hmoty o definované tloušťce, v daném případě 60 μm pro všechny vzorky. A nechalo se to sušit po dobu 48 hodin při teplotě $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$, aby došlo k odpaření rozpouštědla NMP.



Obr. 19 Váleček pro nanášení hmoty



Obr. 20 Výsledné vysušené hmoty na měděné fólii

Z této vysušené elektrodové hmoty se vysekly elektrody ve tvaru disku o průměru \varnothing 18 mm, pomocí výsečnicku. Hmotnost jenom měděné fólii se rovna 28,4 mg.



Obr. 21 Výsledná elektroda o průměru \varnothing 18 mm

7.4 Lisování elektrod

Připravené elektrody dále musí být nalisovány pomocí hydraulického lisu. Zvolené lisovací tlaky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 3 Lisovací tlaky

Lisovací tlaky [kg·cm ⁻²]	200	500	1000	1500

Na hydraulickém lisu tlak je vyjádřen v newtonech (N), proto je nutno spočítat tlaky na základě plochy elektrod. Průměr elektrody je 18 mm.

$$S = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \left(\frac{18 \text{ mm}}{2}\right)^2 = 2,55 \text{ cm}^2 \quad (9)$$

$$F_1 = m \cdot g = 200 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,55 \text{ cm}^2 \cdot 9,81 = 508 \text{ kg} \cdot 9,81 = 5 \text{ kN} \quad (10)$$

$$F_2 = m \cdot g = 500 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,55 \text{ cm}^2 \cdot 9,81 = 1200 \text{ kg} \cdot 9,81 = 12,5 \text{ kN} \quad (11)$$

$$F_3 = m \cdot g = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,55 \text{ cm}^2 \cdot 9,81 = 2540 \text{ kg} \cdot 9,81 = 25 \text{ kN} \quad (12)$$

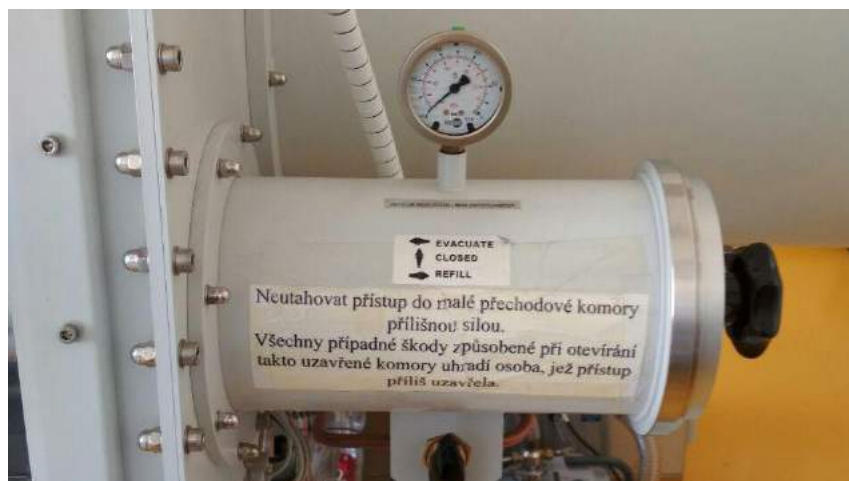
$$F_4 = m \cdot g = 1500 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,55 \text{ cm}^2 \cdot 9,81 = 3810 \text{ kg} \cdot 9,81 = 37,5 \text{ kN} \quad (13)$$



Obr. 22 Použitý hydraulický lis CARVER

7.5 Sušení elektrod

Dále zbývá dehydratace elektrod. Elektrody byly přemístěny do hrubého vakua (~100 Pa) a byly tam ponechány minimálně 24 hodin.



Obr. 23 Přechodová komora se sníženým tlakem a hrubým vakuem

7.6 Složení elektrochemické cely

Na základně pokynů uvedených v laboratoři byly umyty a vysušeny součásti elektrochemické cely. Dále je cela připravena ke složení, nejprve se omotá těsnící kroužek pomocí parafilmu a pak se daná cela a elektrody přemístí pod ochranou atmosféru do rukavicového boxu. V boxu se vysekne disk lithia o průměru \varnothing 16 mm a umístí se na spodek, na lithium se položí separátor o průměru \varnothing 18 mm a pak se pomocí pipety přidá 142 ml elektrolytu LiPF_6 . Dále se zváží elektroda, která se pak vloží do cely. Naposledy cela je zavřena tak, aby se uvnitř nedostal kyslík, a danou celu je možné připojit na měřicí zařízení.

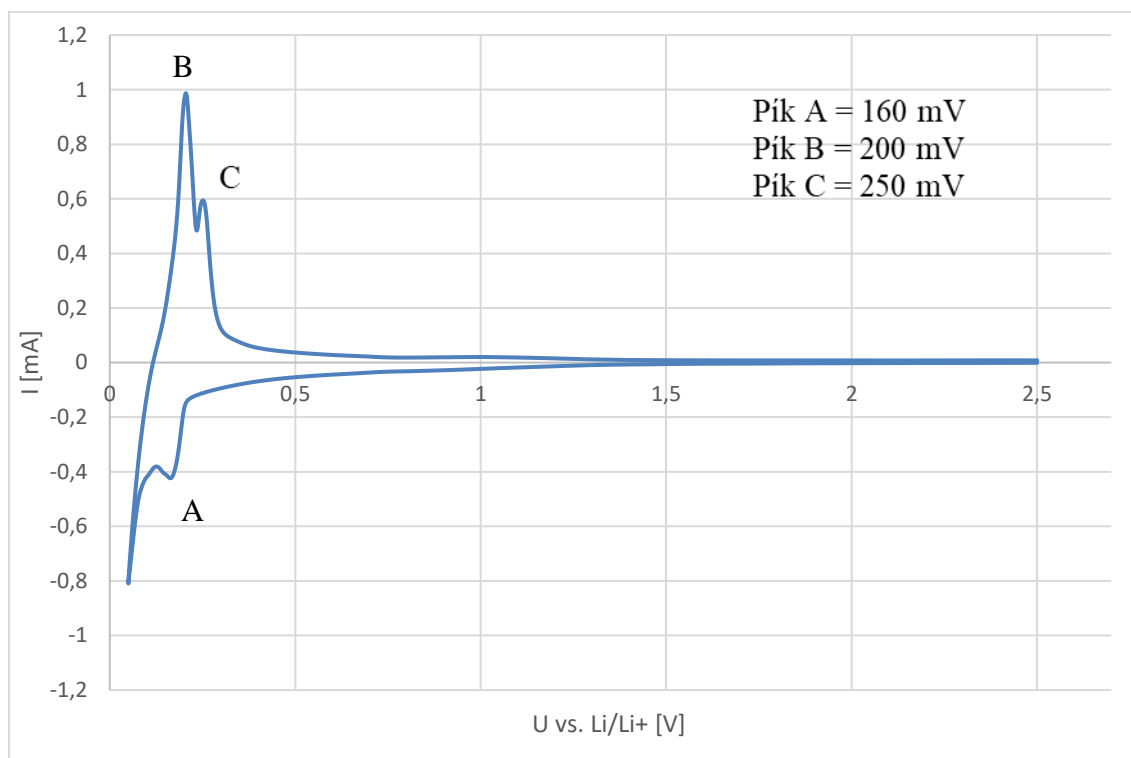


Obr. 24 Vlevo je součásti elektrochemické cely, vpravo je složená cela

8 MĚŘENÍ

8.1 Cyklická voltametrie (CV)

Cyklická voltametrie (CV) je odvozenou metodou od polarografie, patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Princip metody se spočívá na měření polarizačních křivek mezi dvěma elektrodami ponořenými do elektrolytu. Měření probíhá tak, že napětí mezi elektrodami je cyklicky lineárně navyšováno a snižováno s použitím potenciostatu, rychlost polarizace se typicky pohybuje od 10 do 200 mV/s. Cyklické změny napětí vyvolávají změny proudu, které jsou zaznamenávány a vynášeny v podobě závislosti napětí na proudu jako tzv. voltamogram. [36]



Obr. 25 Cyklická voltametrie přírodního grafitu

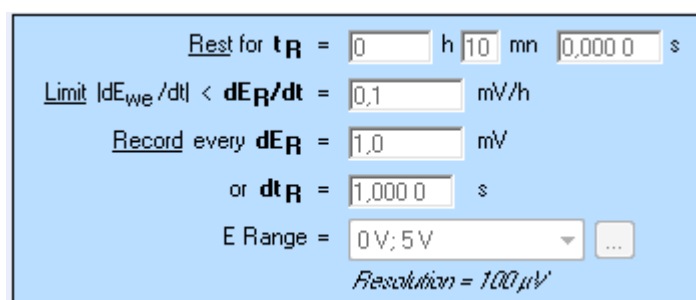
8.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)

Princip této metody se spočívá v simulaci cyklického nabíjení a vybíjení akumulátoru. Měřeným vzorkem prochází definovaný proud s potenciálovým omezením při nabíjecím i vybíjecím cyklu. Během střídání jednotlivých nabíjecích a vybíjecích cyklů probíhá zaznamenávání potenciálu nezatíženého článku tzv. Open Circuit Voláte. Tato metoda dává představu o stabilitě a kapacitě akumulátoru. [37]

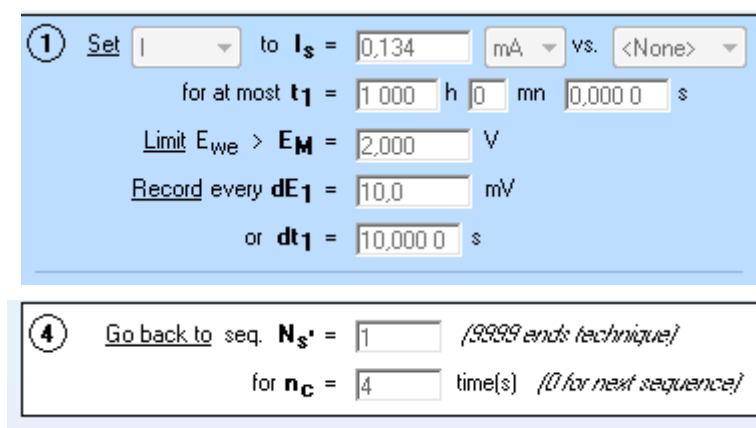
8.3 Nastavení měření v programu EC-lab

Pro sledování kapacitních a proudových charakteristik byly využity dvě měřicí techniky a to OCV (open circuit voltage) a GCPL.

V OCV technice se snímá a vyhodnocuje změna napětí na článku během nastavené doby t_R . Dále se spustí následující technika GCPL, kde se nastavuje nabíjecí a vybíjecí proud (I_s) a počet cyklů (n_c).



Obr. 26 Nastavení doby t_R u OCV techniky v měřicím programu EC-lab



Obr. 27 Nastavení nabíjecího proudu a počtu cyklů u GCPL v programu EC-lab

Tab. 4 Výpočet počátečního proudu I_s (0,1C) pro měření skutečné kapacity elektrody

	3806 200 kg/cm ²	3806 500 kg/cm ²	3806 1000 kg/cm ²	3806 1500 kg/cm ²	3775 200 kg/cm ²	3775 500 kg/cm ²	3775 1000 kg/cm ²	3775 1500 kg/cm ²
m₁ [mg]	30,3	30,1	30,4	30,2	30,6	30,4	30,3	30,6
m₂ [mg]	1,9	1,7	2	1,8	2,2	2	1,9	2,2
0,1C [mAh]	0,071	0,063	0,074	0,067	0,082	0,074	0,071	0,082

m_1 – hmotnost elektrody

m_2 – hmotnost aktivní hmoty

Příklad výpočtu vzorku 1 3806 5kN (teoretická kapacita grafitu je 372 mAh/g)

$$m_{\text{aktivní hmoty}} = m_{\text{elektrody}} - m_{\text{měděné fólie}} = 30,3 - 28,4 = 1,9 \text{ mg} \quad (14)$$

$$0,1C = 0,1 \cdot C_{\text{grafitu}} \cdot m_{\text{ak.hmoty}} = 0,1 \cdot 372 \cdot 1,9 = 0,071 \text{ mAh} \quad (15)$$

Pro měření skutečné kapacity elektrody v OCV technice se nastaví čas 24 hodin v měřicím rozsahu 0 V;5 V (i pro všechna následující měření). Dále u GCPL techniky se nastaví nabíjecí a vybíjecí proud I_s , který byl spočítán jako 0,1C a to se nastaví na 2 cykly.

Tab. 5 Výpočet proudu I_s pro následující měření

I_s \ Číslo vzorku	3806 200 kg/cm²	3806 500 kg/cm²	3806 1000 kg/cm²	3806 1500 kg/cm²	3775 200 kg/cm²	3775 500 kg/cm²	3775 1000 kg/cm²	3775 1500 kg/cm²
Skutečná C [mAh/g]	192	318	388	336	249	375	352	130
1C [mAh]	0,365	0,541	0,776	0,605	0,548	0,75	0,669	0,286
0,2C [mAh]	0,073	0,108	0,155	0,121	0,11	0,15	0,134	0,057
2C [mAh]	0,73	1,081	1,552	1,210	1,096	1,5	1,338	0,572

Příklad výpočtu vzorku 1 3806 5kN

$$1C = C_{\text{skutečná}} \cdot m_{\text{ak.hmoty}} = 192 \cdot 1,9 = 0,365 \text{ mAh} \quad (16)$$

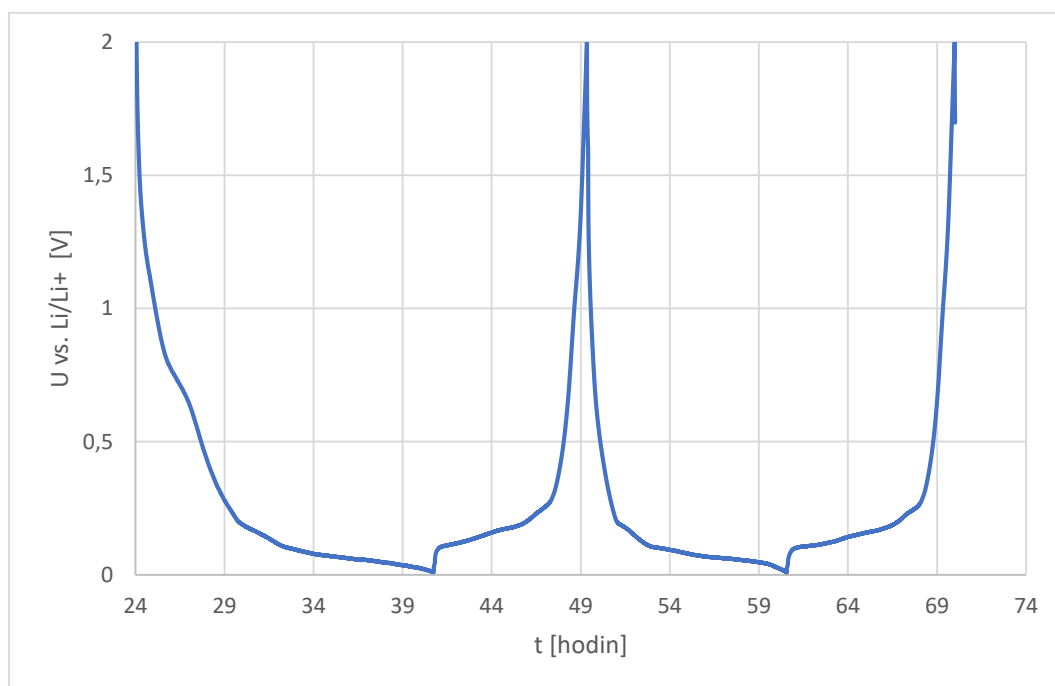
$$0,2C = 0,2 \cdot 192 \cdot 1,9 = 0,073 \text{ mAh} \quad (17)$$

$$2C = 2 \cdot 192 \cdot 1,9 = 0,73 \text{ mAh} \quad (18)$$

Po měření 0,1C a zjištění skutečné kapacity se nastaví měření 0,2C, kde se u OCV techniky nastaví čas na 10 minut, a proud I_s viz Tab. 5, počet cyklů je 5. Nakonec se měří 1C, 2C a 1C, OCV: čas 10 minut, GCPL viz Tab.5, počet cyklů je 2.

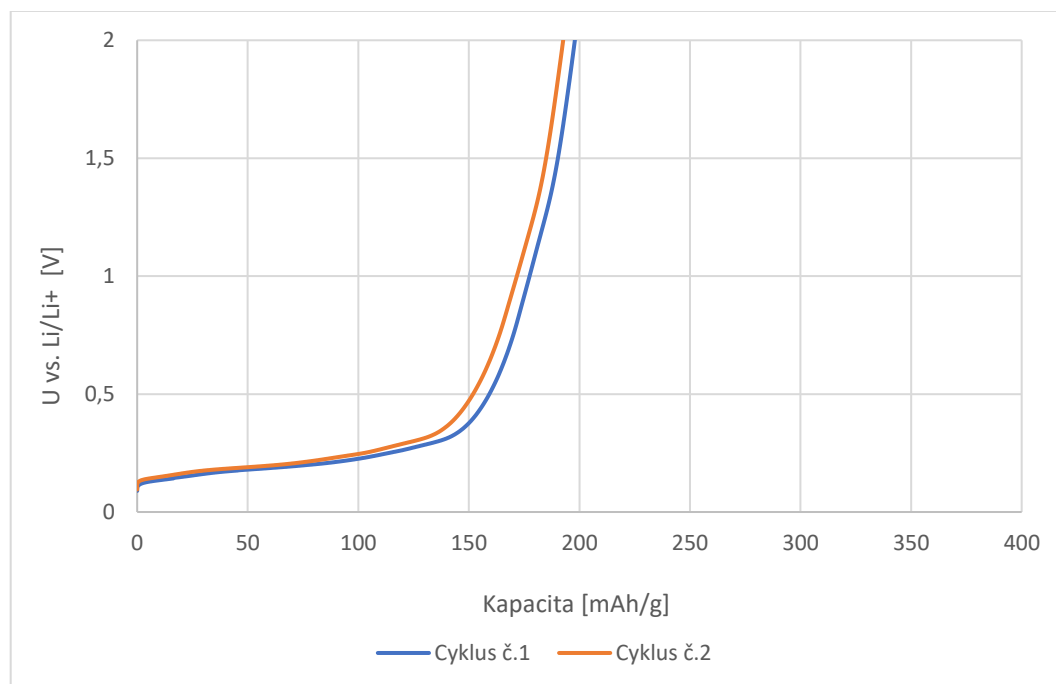
9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Během prvního nabíjecího cyklu se vytvoří vrstva SEI, podrobněji viz. Kapitola 4.

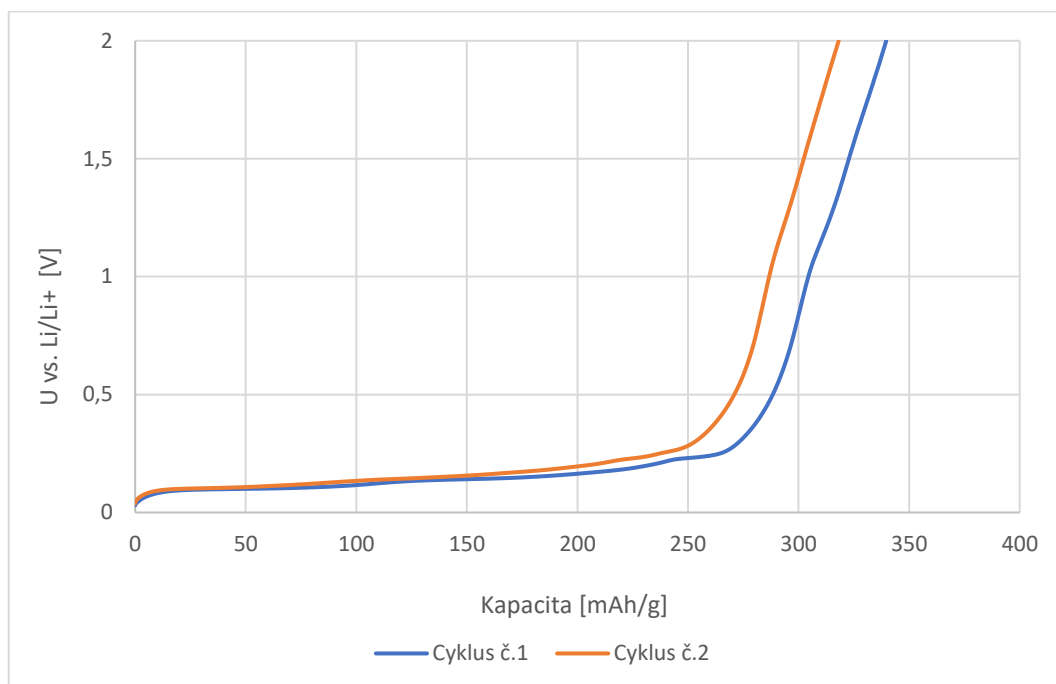


Obr. 28 Inicializační cykly, 3806

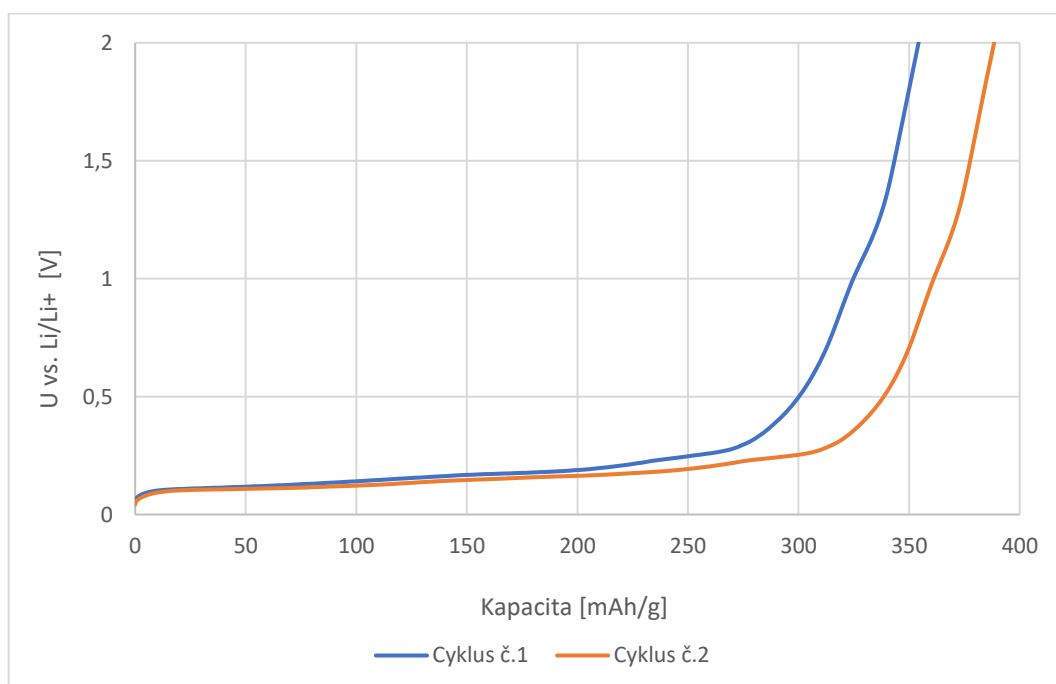
9.1 Vzorek 1 3806



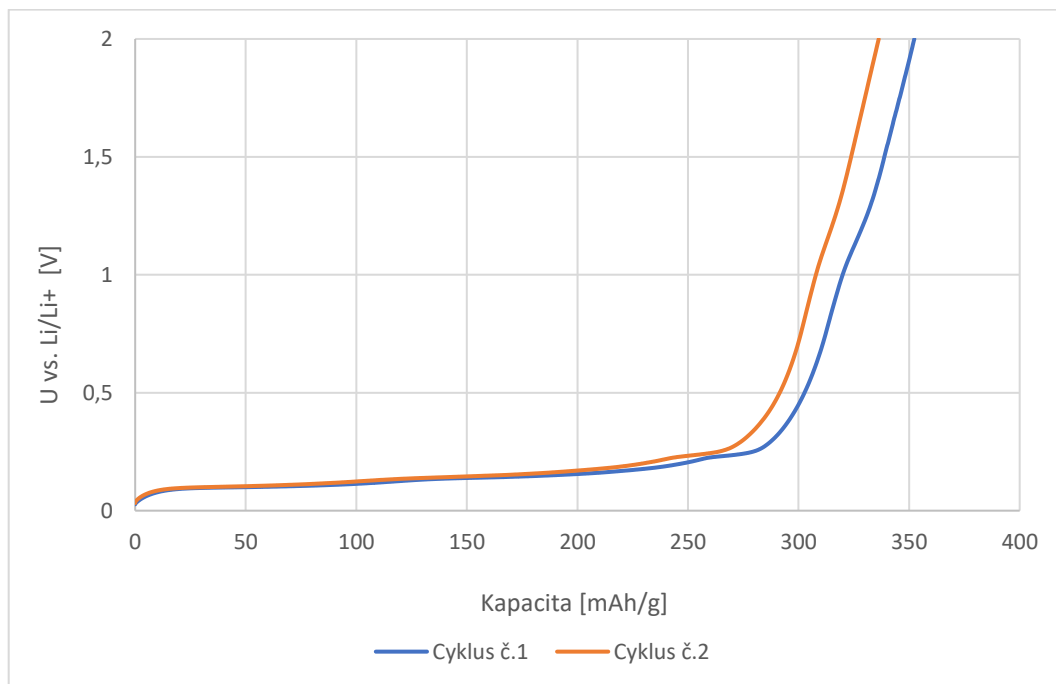
Obr. 29 První 2 vybijecí cykly, 0,1C, 3806 200 kg/cm²



Obr. 30 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3806 500 kg/cm²

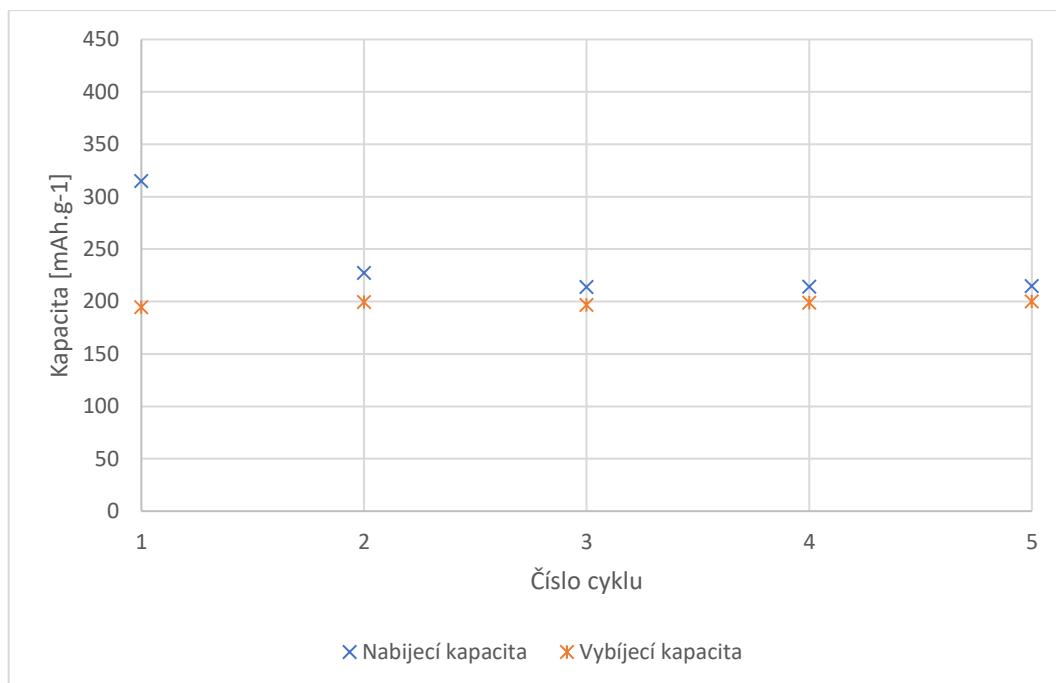


Obr. 31 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3806 1000 kg/cm²



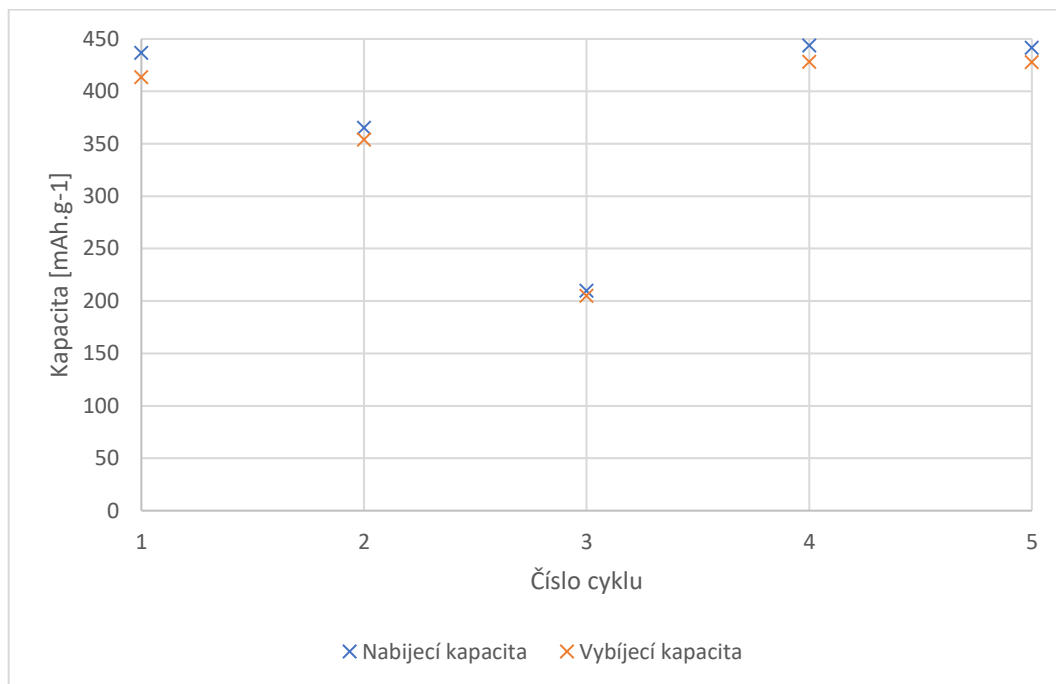
Obr. 32 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3806 1500 kg/cm²

Z daných grafů je vidět, že s rostoucím tlakem roste i kapacita, ale při tlaku 1500 kg/cm² už dochází k její poklesu. Nejvyšší hodnotu kapacity má vzorek 1 3806 1000 kg/cm².

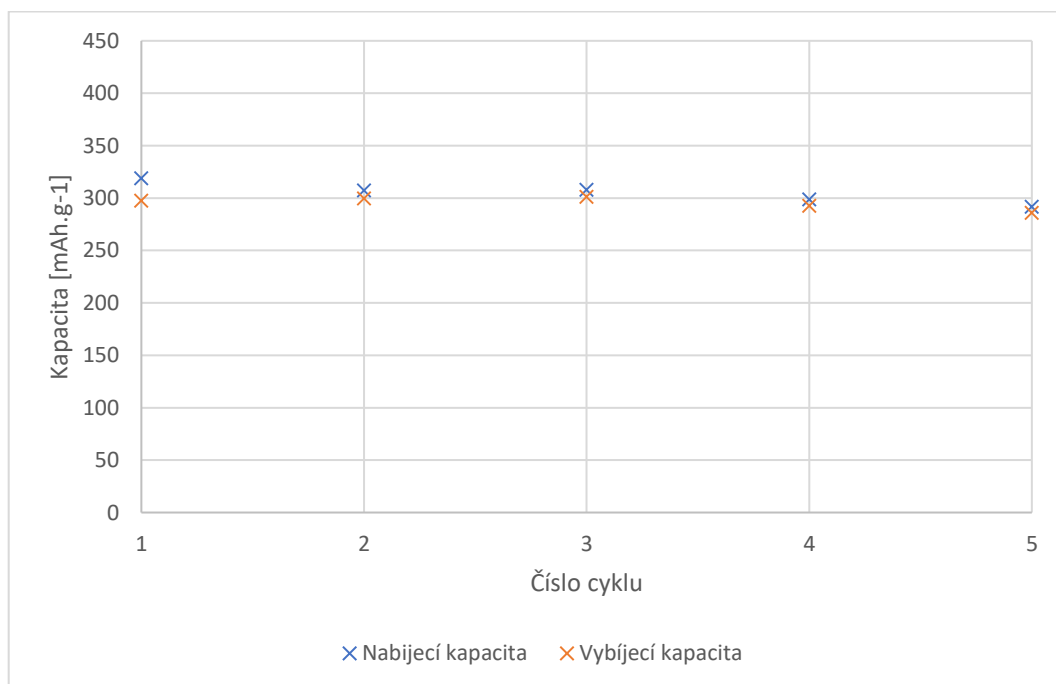


Obr. 33 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 200 kg/cm²

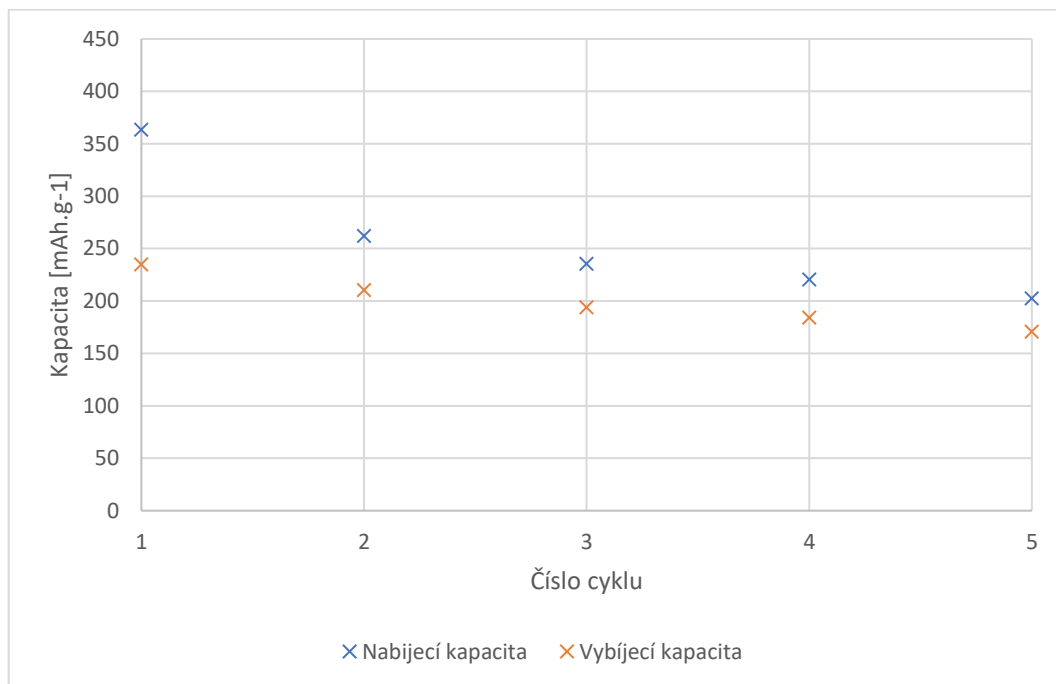
Tady je vidět velký rozdíl mezi nabíjecí a vybíjecí kapacitou, to může být způsobeno tím, že vrstva SEI ještě nebyla stabilní.



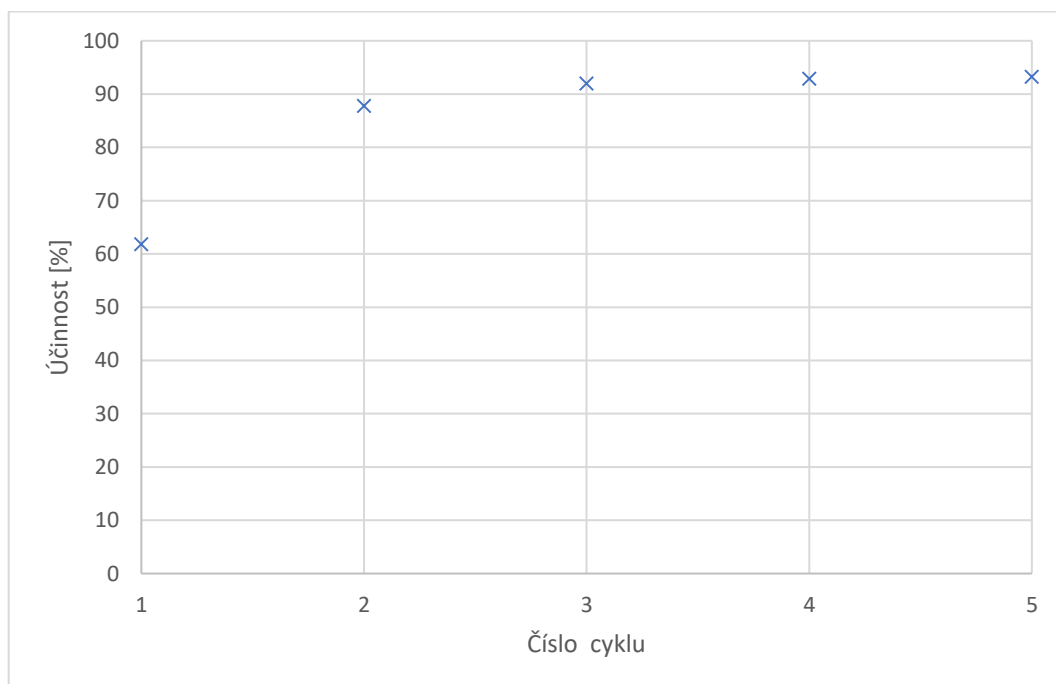
Obr. 34 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 500 kg/cm²



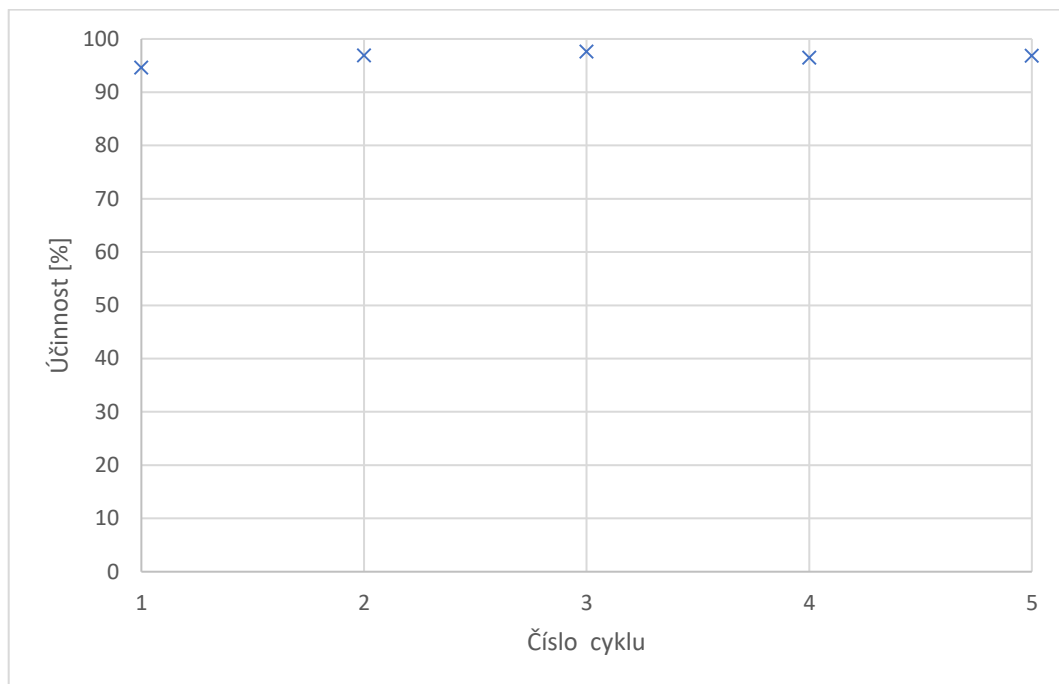
Obr. 35 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 1000 kg/cm²



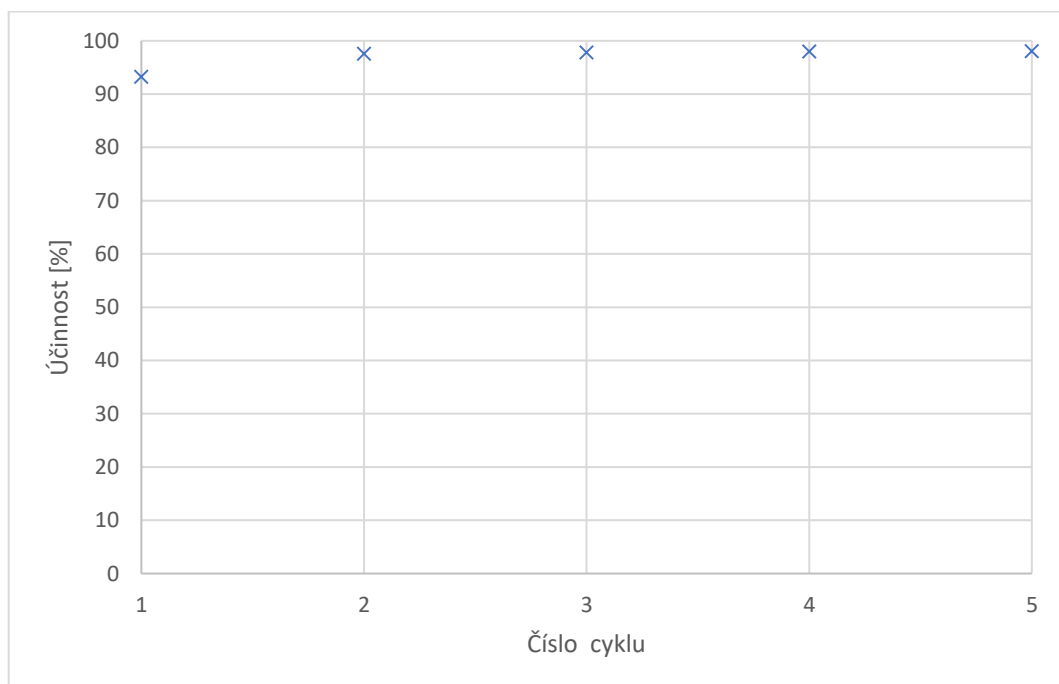
Obr. 36 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 1500 kg/cm²



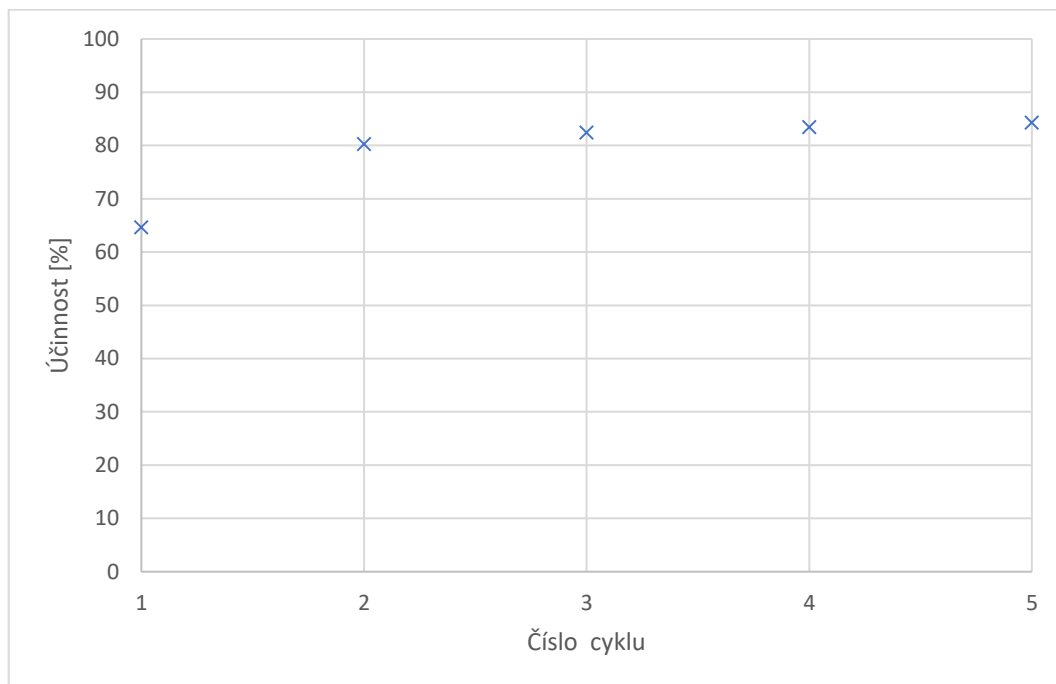
Obr. 37 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 200 kg/cm²



Obr. 38 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 500 kg/cm²

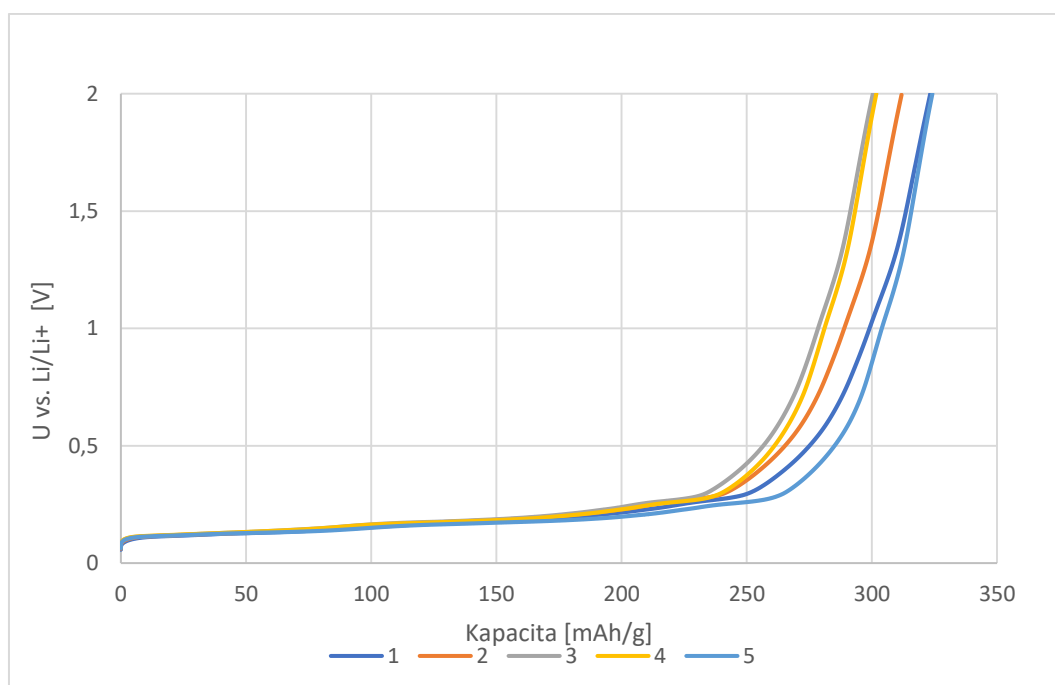


Obr. 39 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 1000 kg/cm²

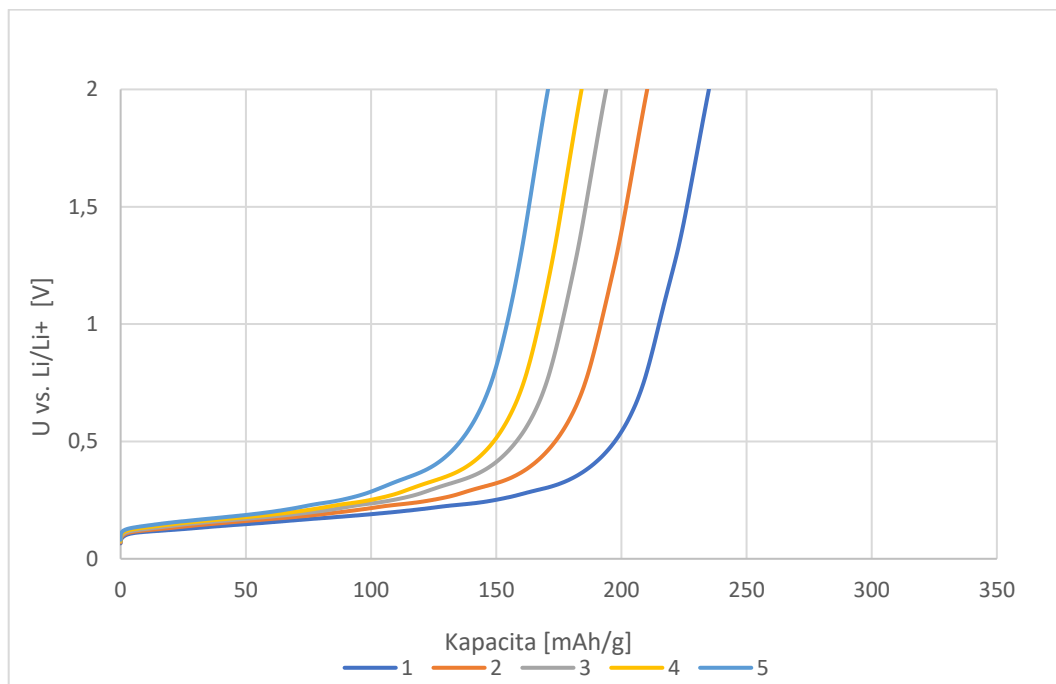


Obr. 40 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 1500 kg/cm²

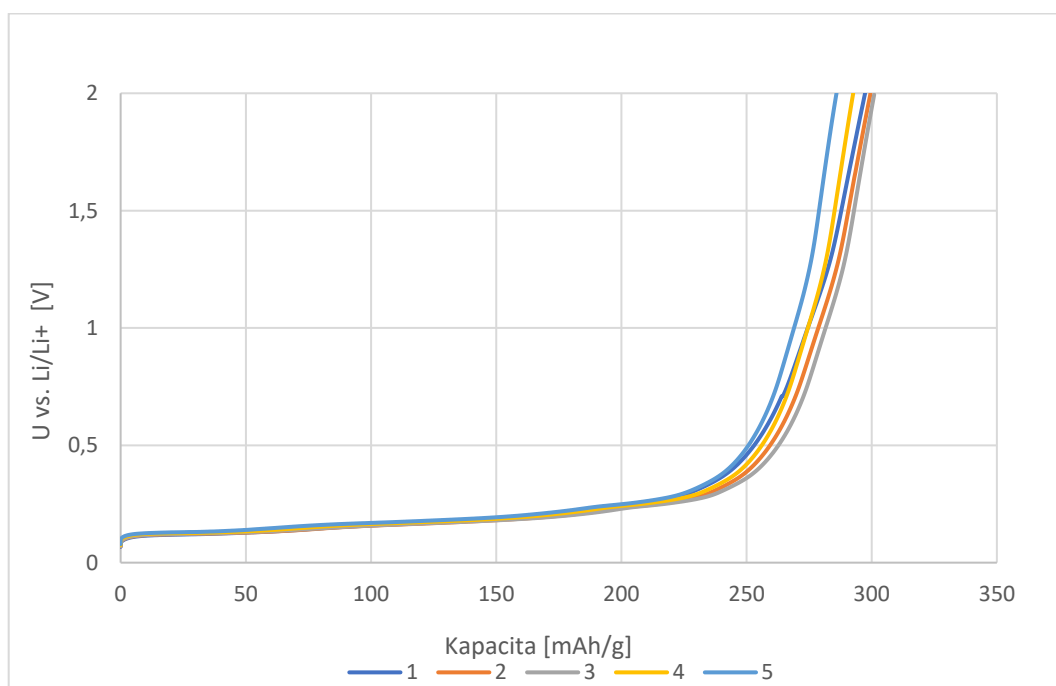
Z daných grafů je vidět, že účinnost u prvních třech vzorků je kolem 100 %, ale při tlaku 1500 kg/cm² se účinnost snížila do ~80 %. To znamená, že se hodnota nevratné kapacity zvýšila.



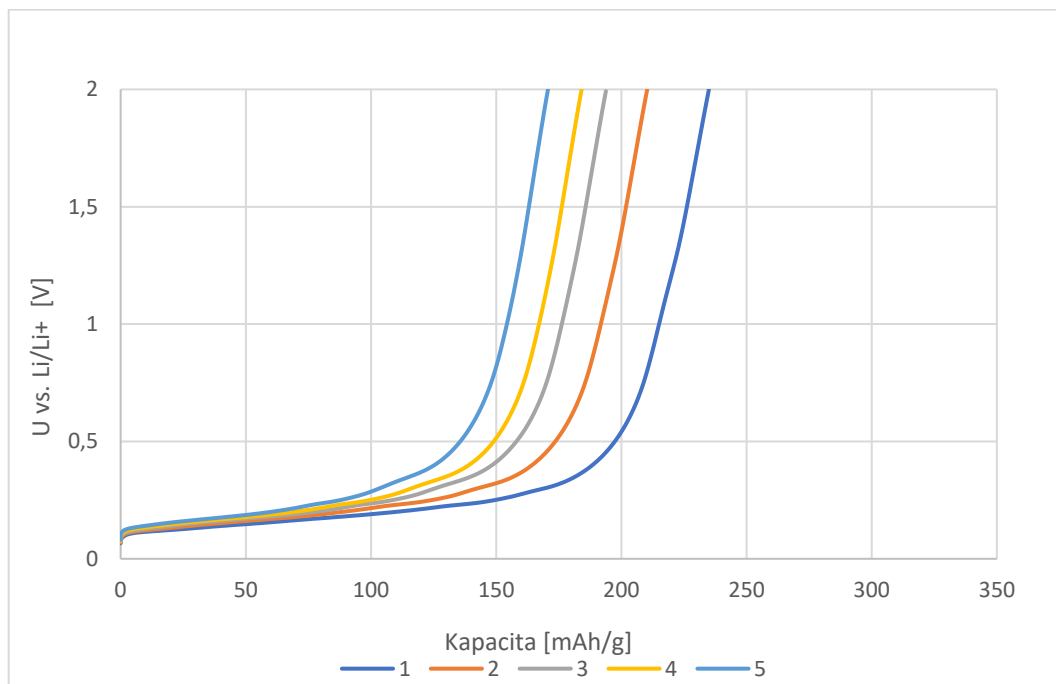
Obr. 41 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 200 kg/cm²



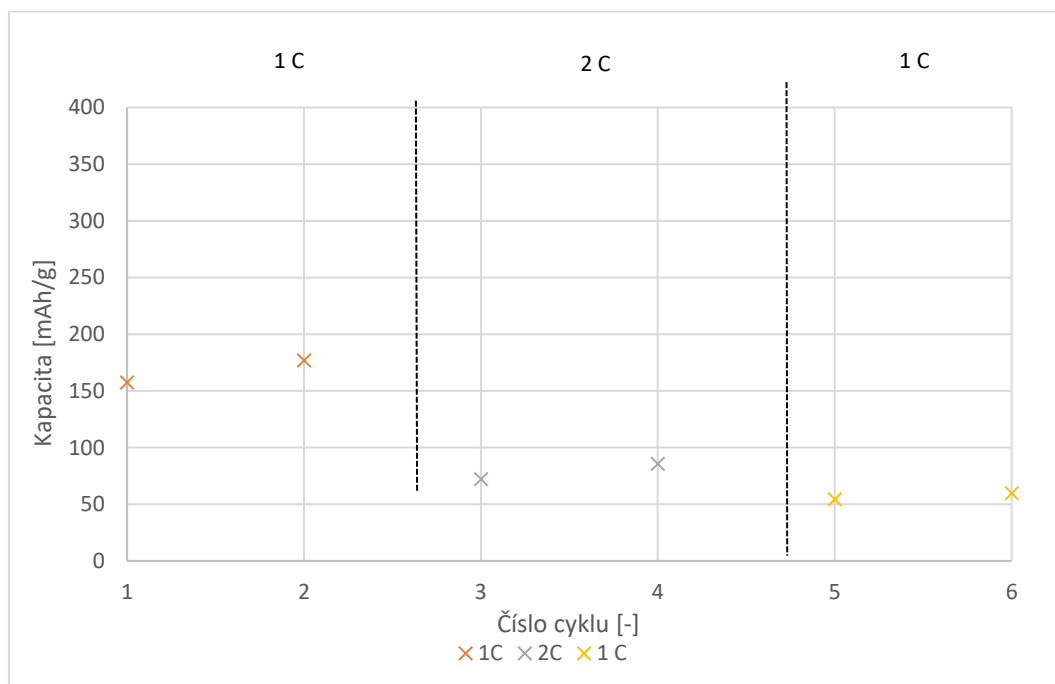
Obr. 42 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 500 kg/cm²



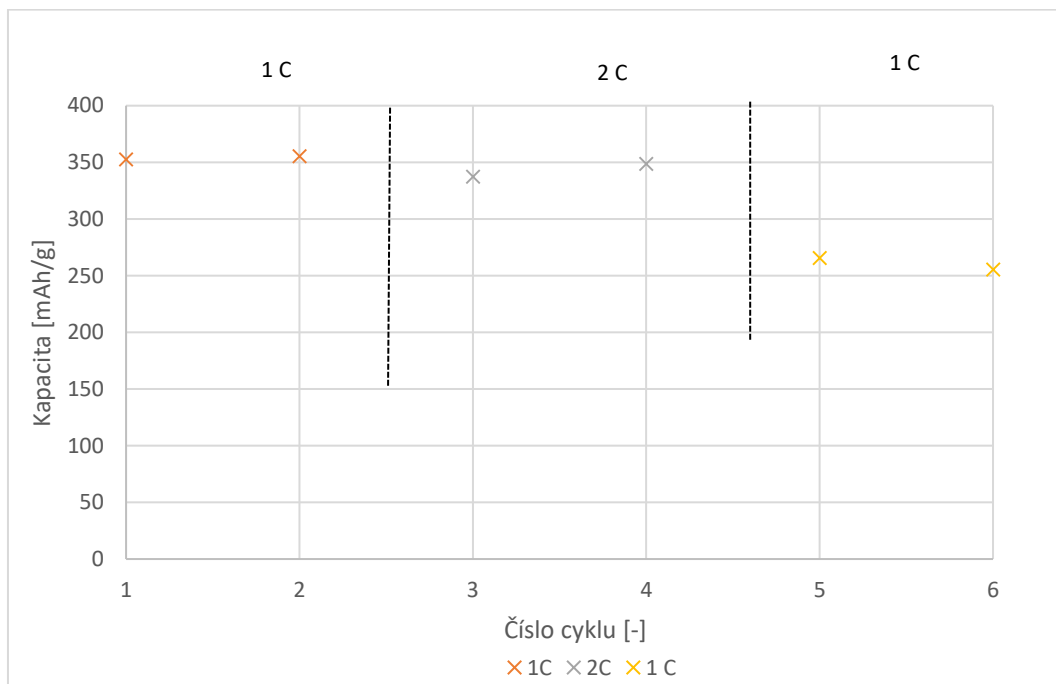
Obr. 43 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 1000 kg/cm²



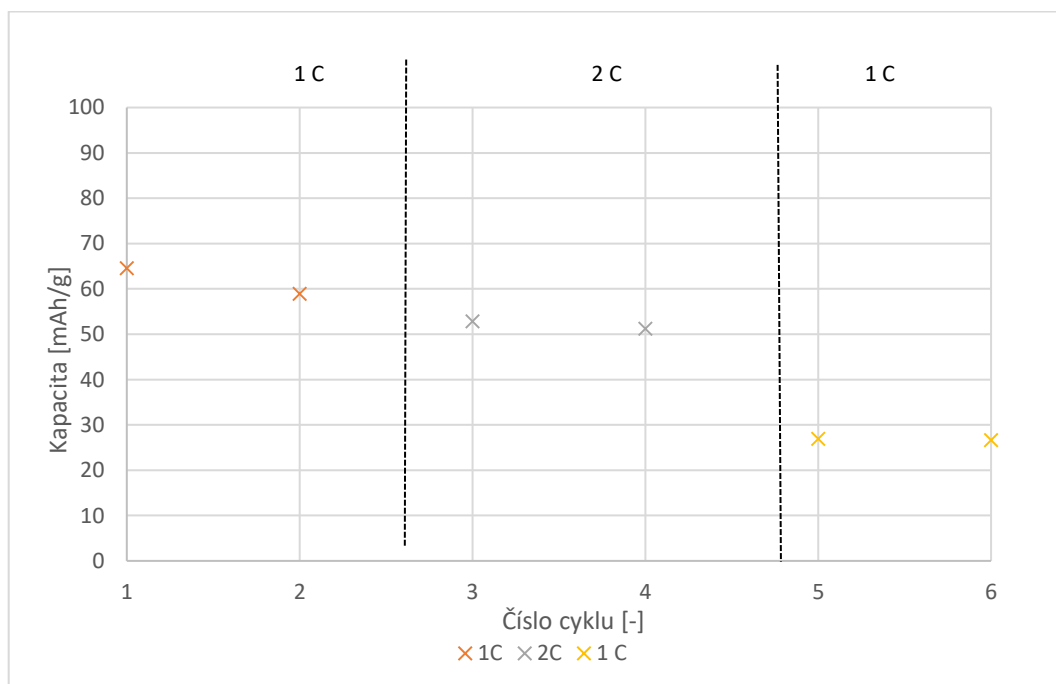
Obr. 44 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 1500 kg/cm²



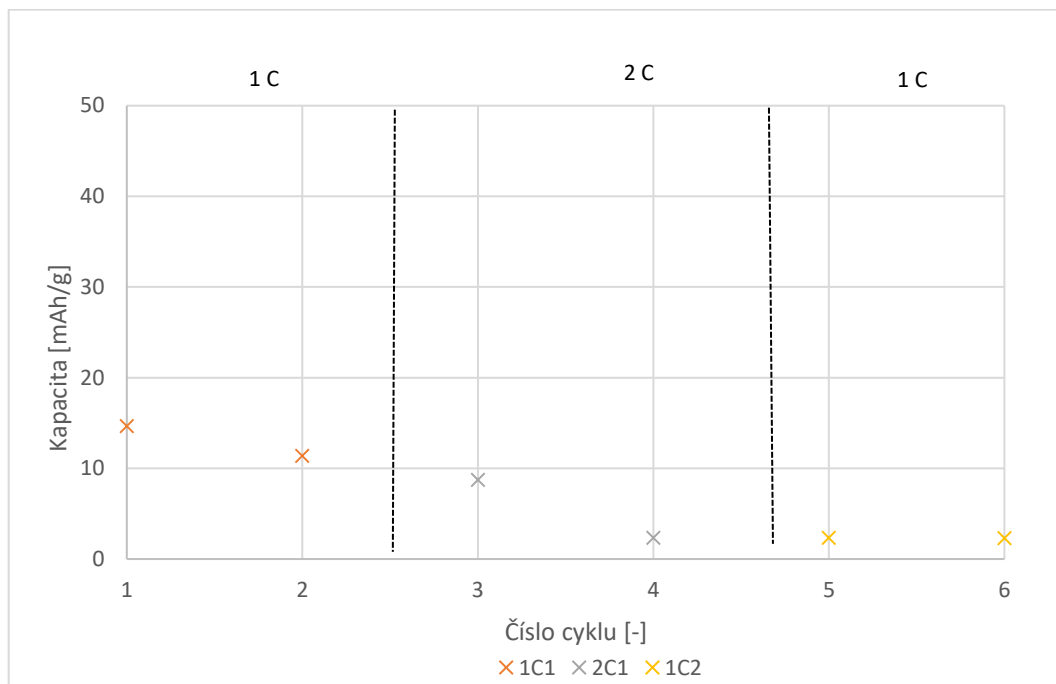
Obr. 45 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 200 kg/cm²



Obr. 46 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 500 kg/cm²



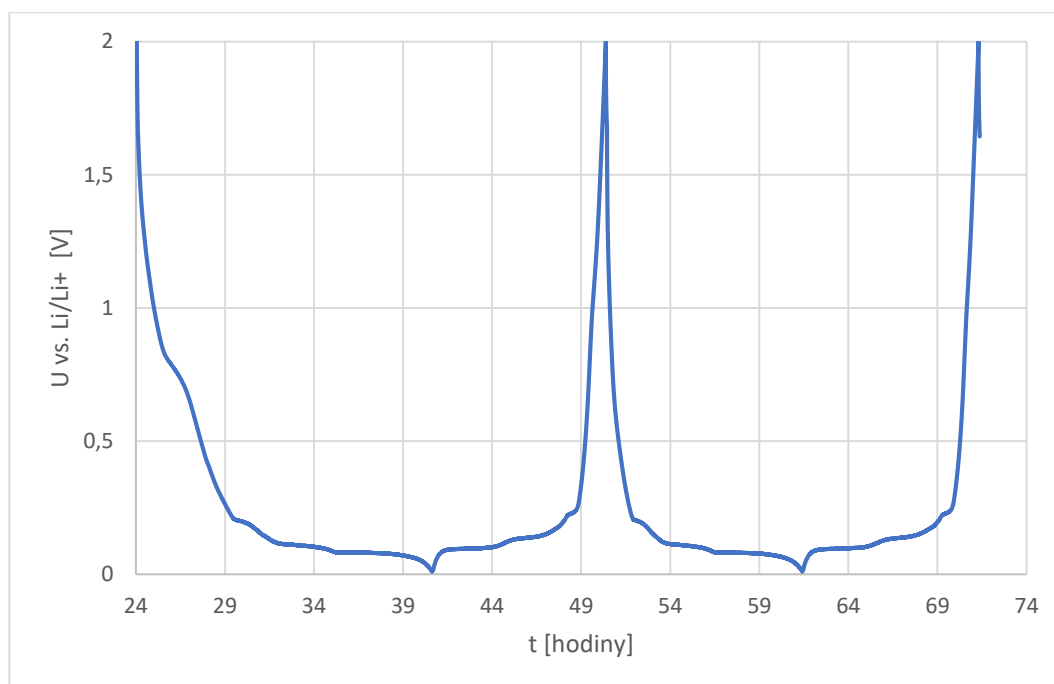
Obr. 47 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 1000 kg/cm²



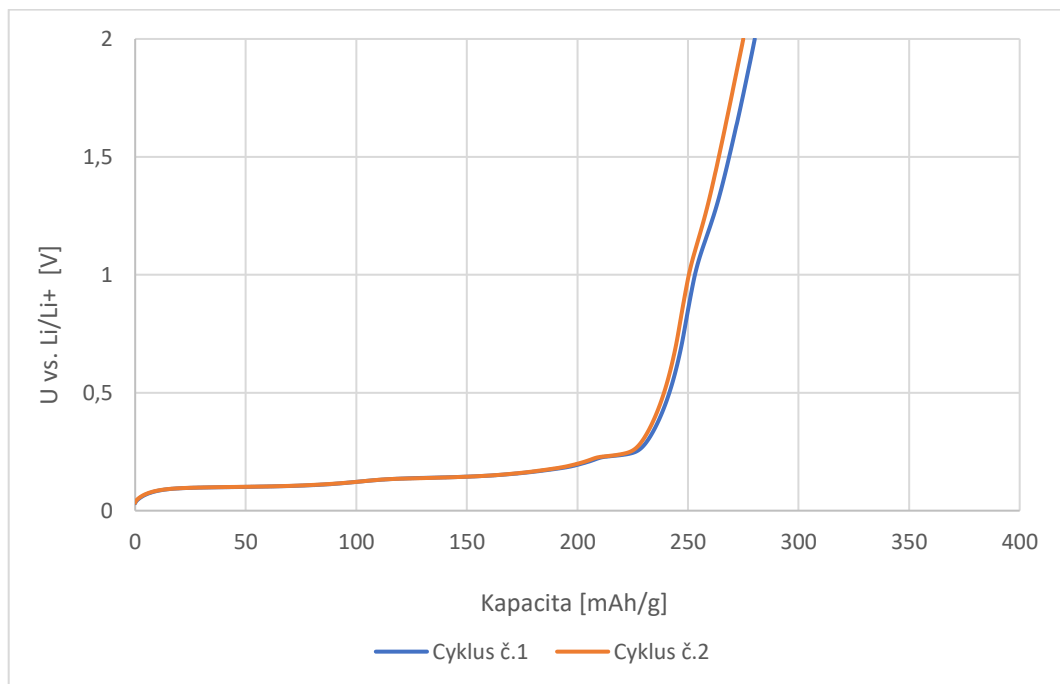
Obr. 48 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 1500 kg/cm²

Z výše uvedených grafů je patrné, že při vyšších proudech došlo ke významnému poklesu kapacity. Elektrody lisovány tlakem 1000 a 1500 kg/cm², už vyšší proudy nevydrží. Nejlepšího výsledku dostává elektroda vyráběna pod tlakem 500 kg/cm².

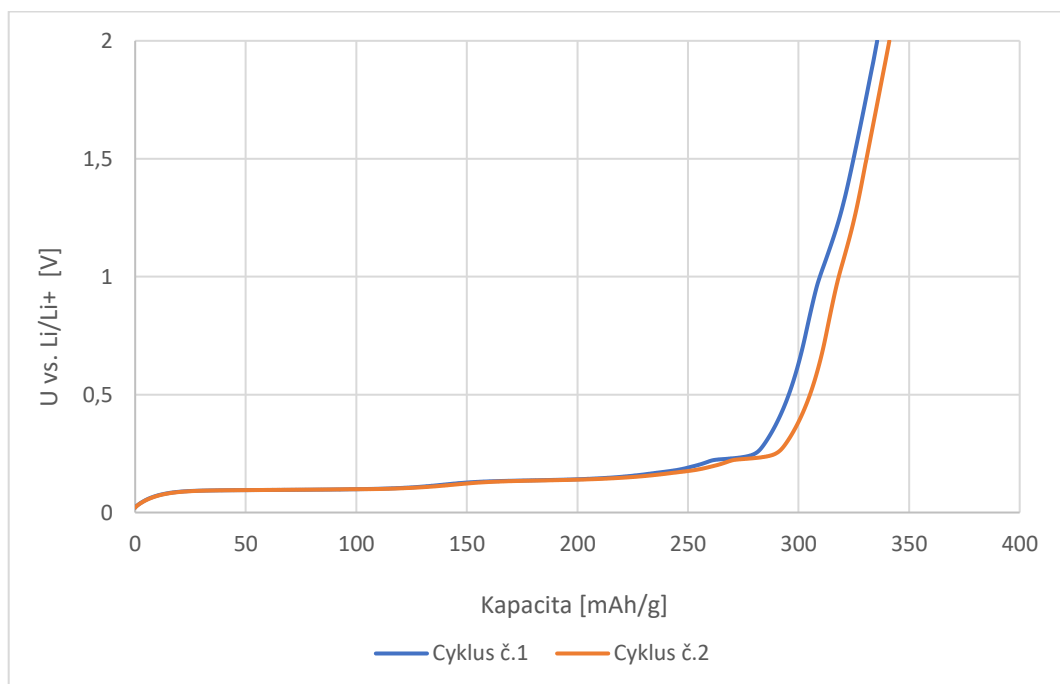
9.2 Vzorek 2 3775



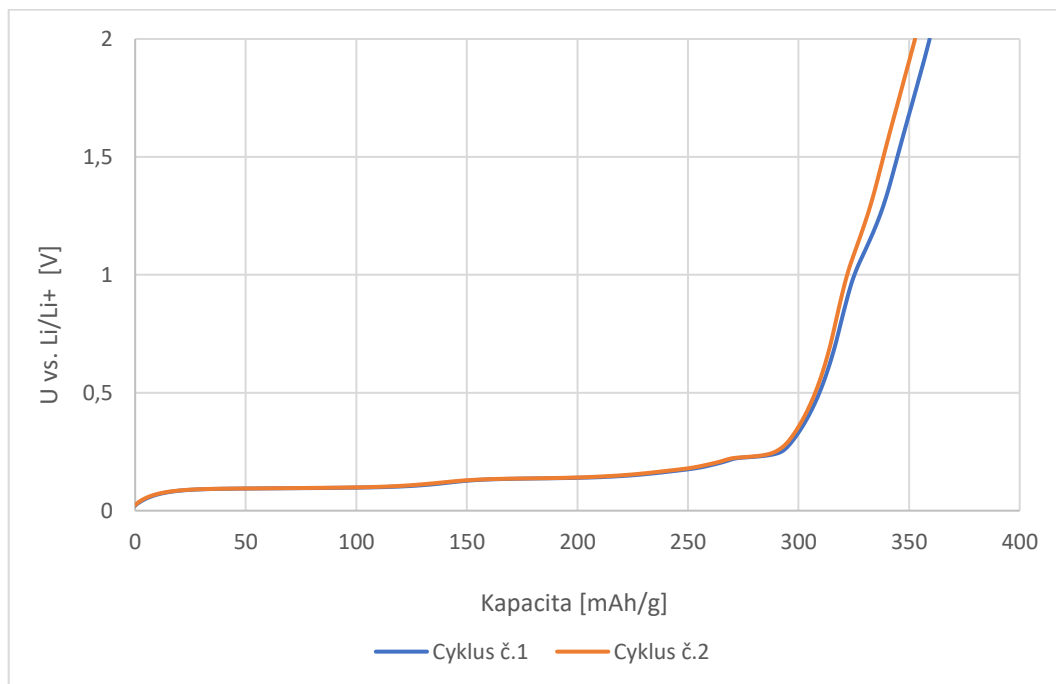
Obr. 49 Inicializační cykly, 3775



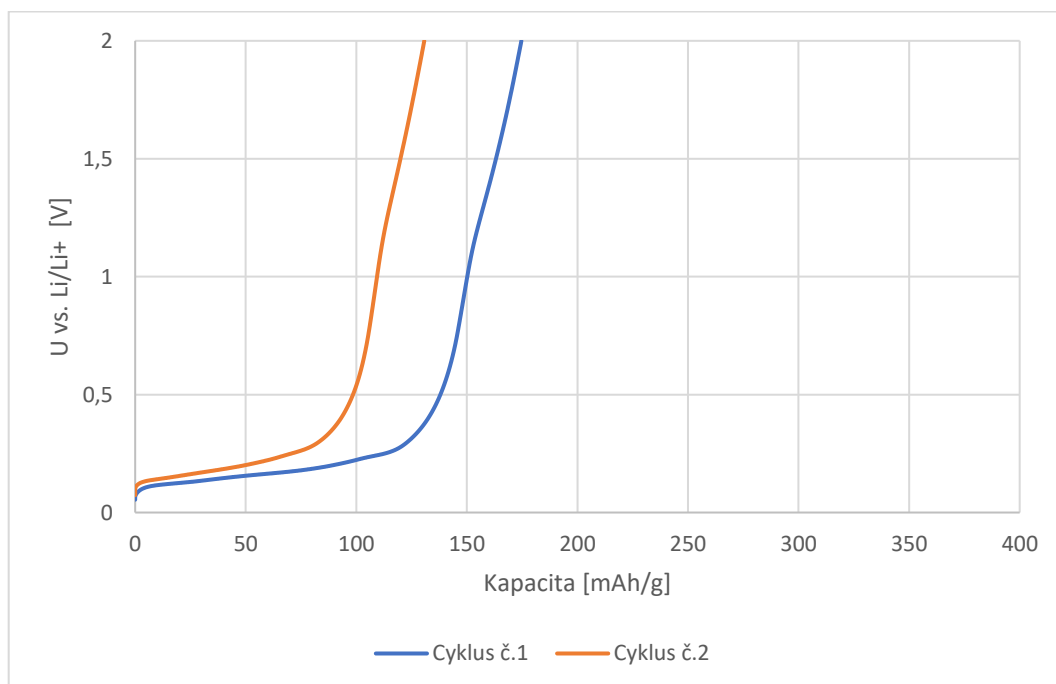
Obr. 50 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 200 kg/cm²



Obr. 51 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 500 kg/cm²

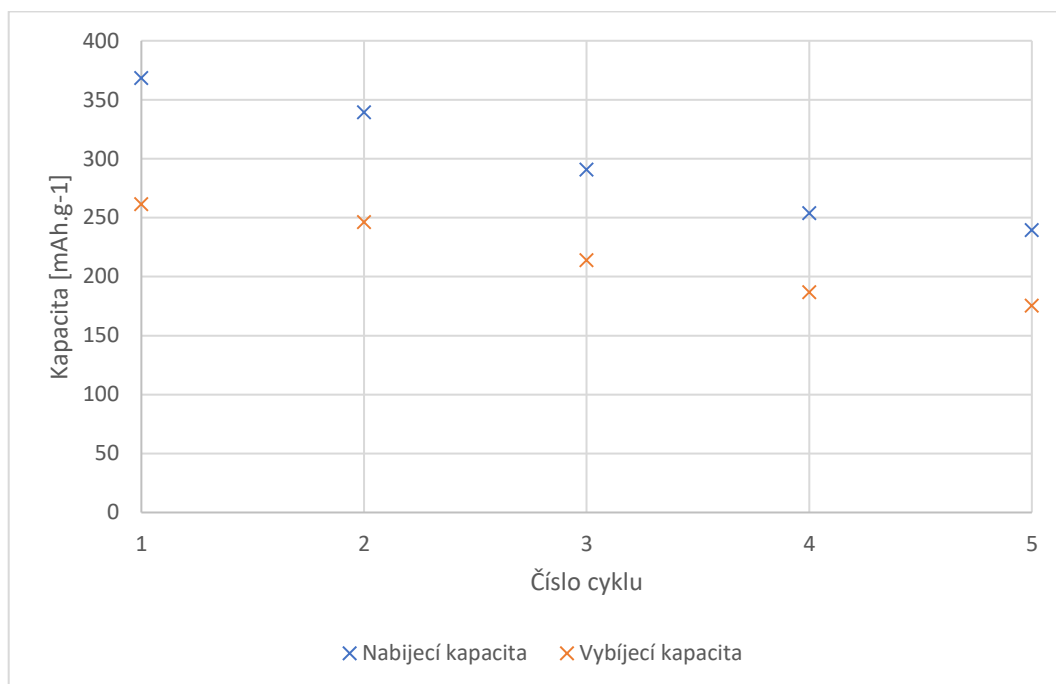


Obr. 52 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 1000 kg/cm²

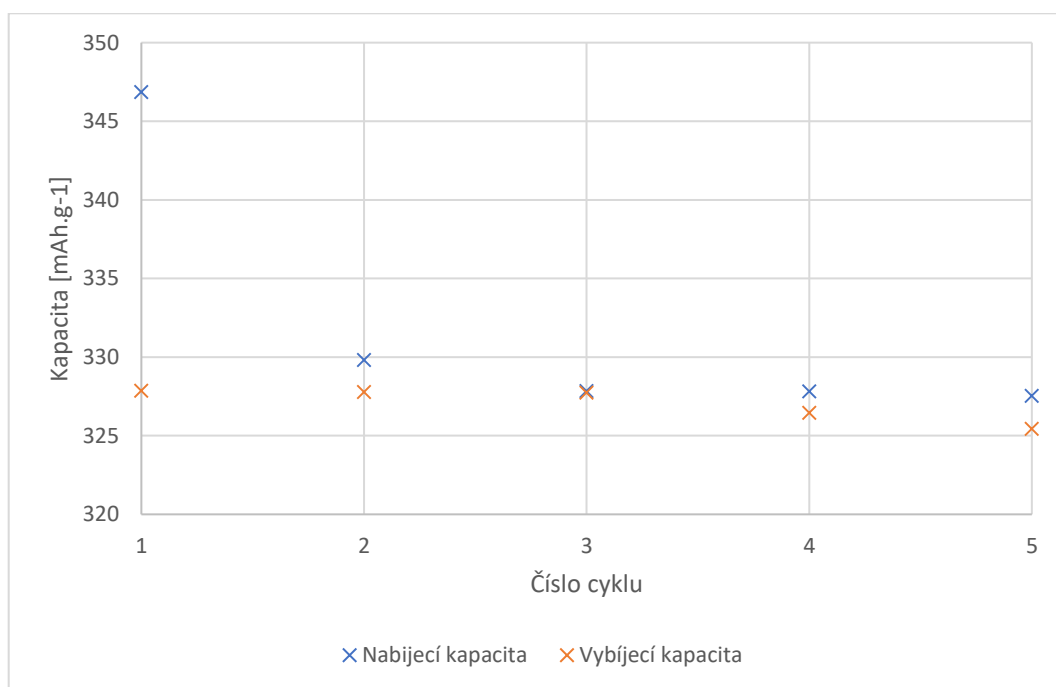


Obr. 53 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 1500 kg/cm²

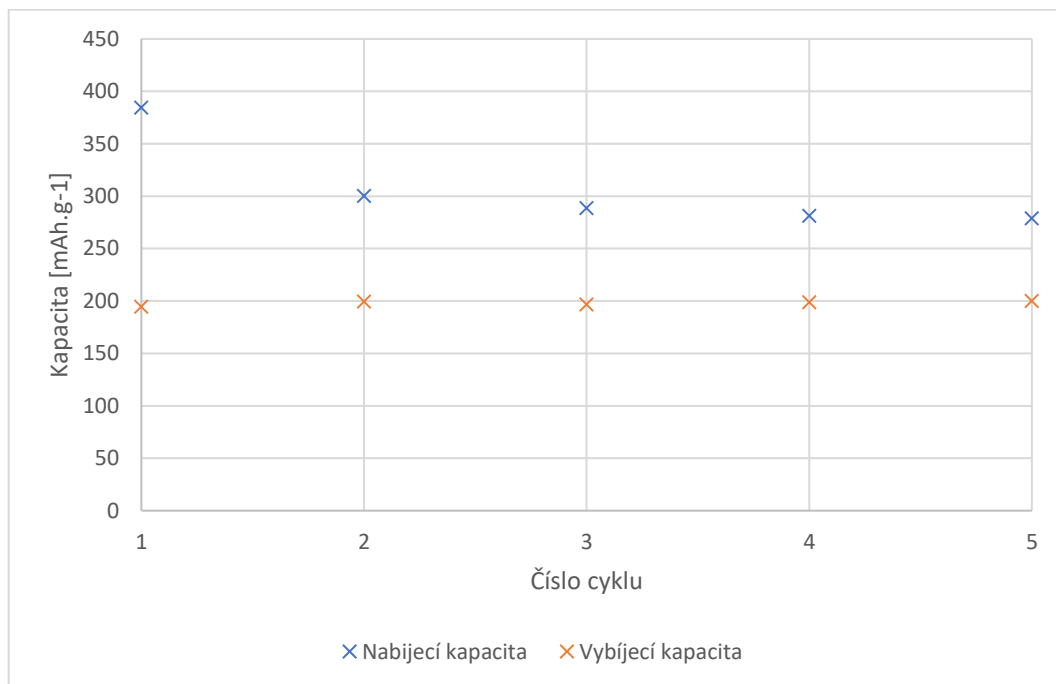
Obdobně jako u předchozího vzorku, čím větší tlak, tím větší kapacita elektrody a stejně při tlaku 1500 kg/cm² došlo k jejímu výraznému poklesu.



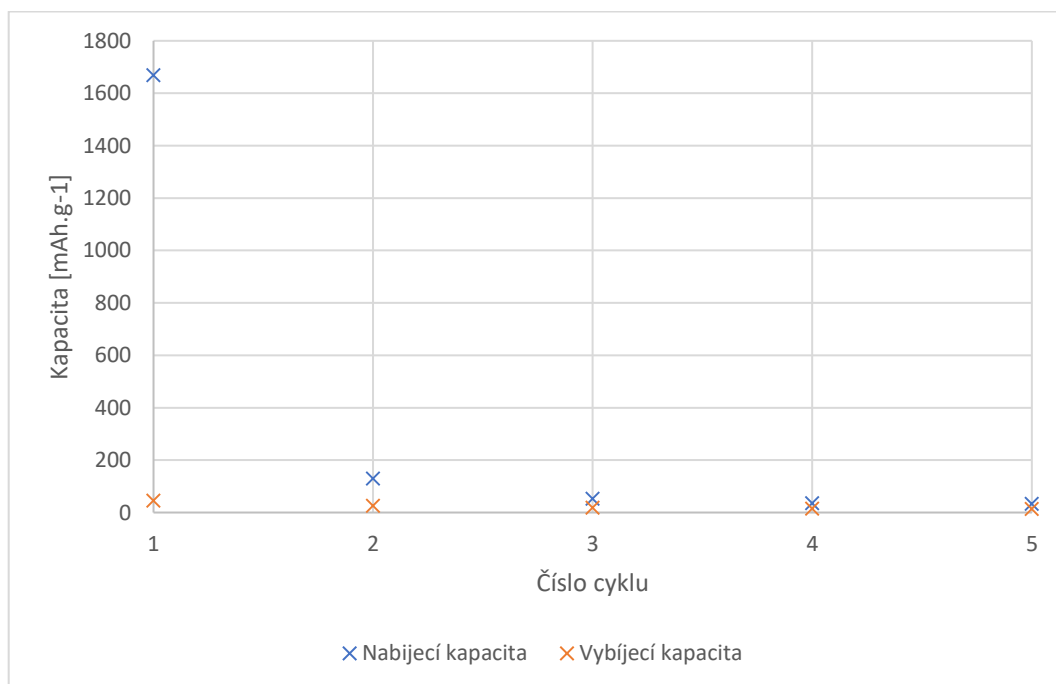
Obr. 54 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 200 kg/cm²



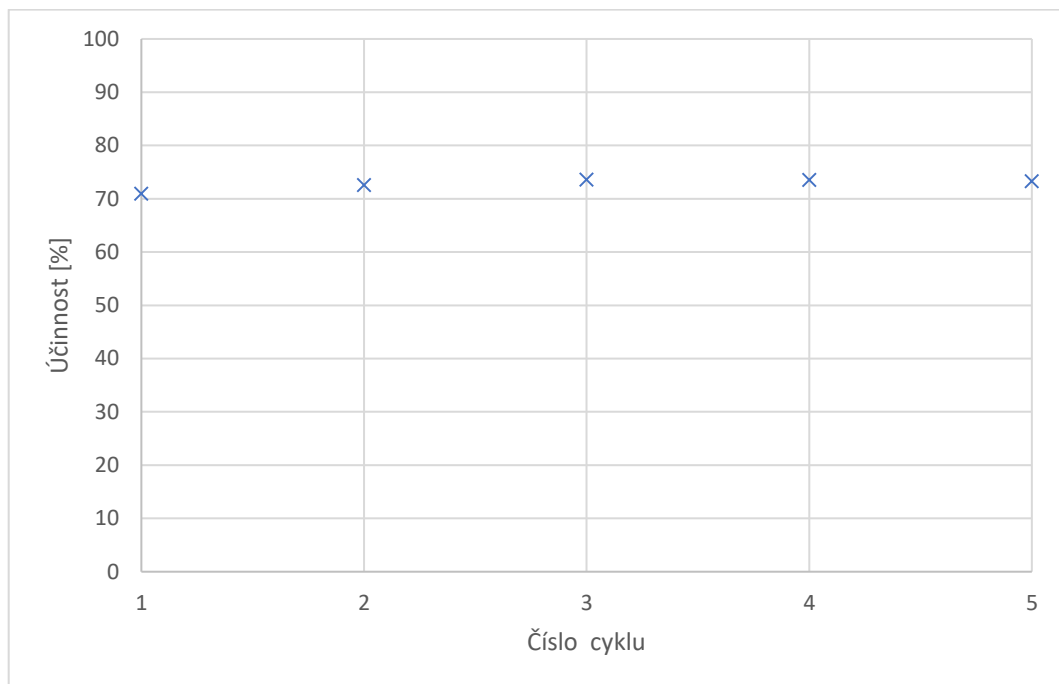
Obr. 55 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 500 kg/cm²



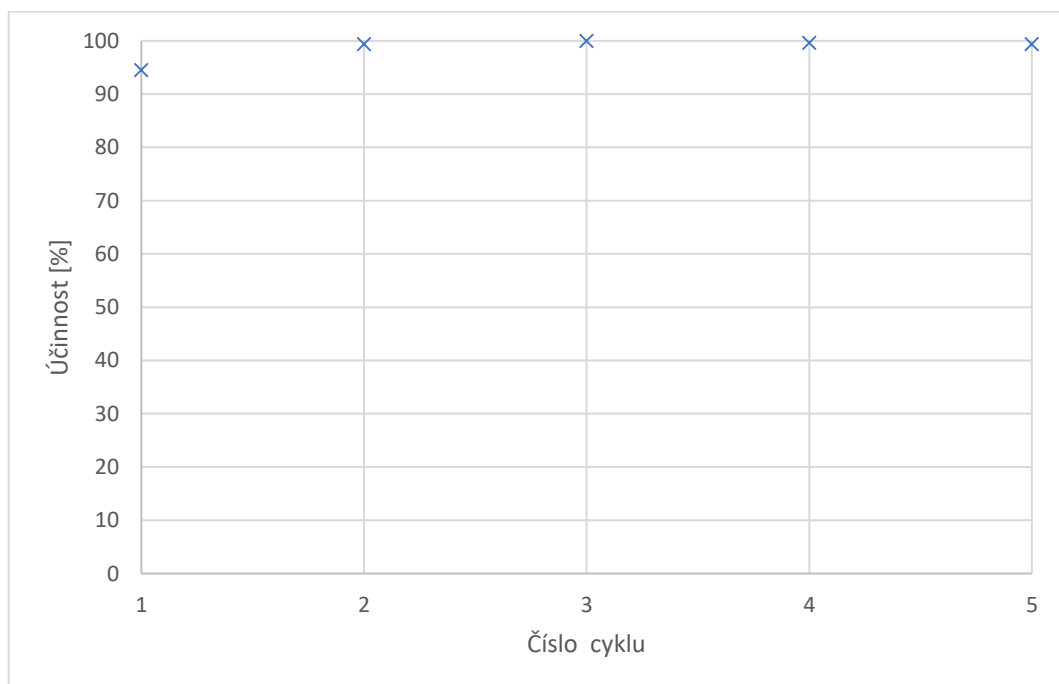
Obr. 56 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1000 kg/cm²



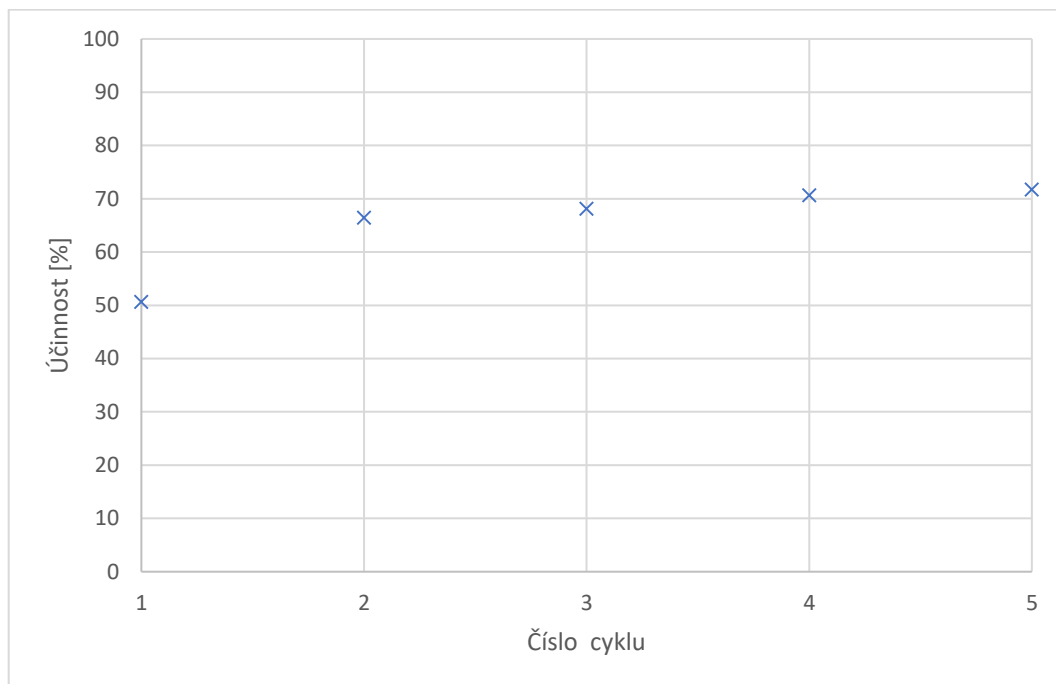
Obr. 57 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1500 kg/cm²



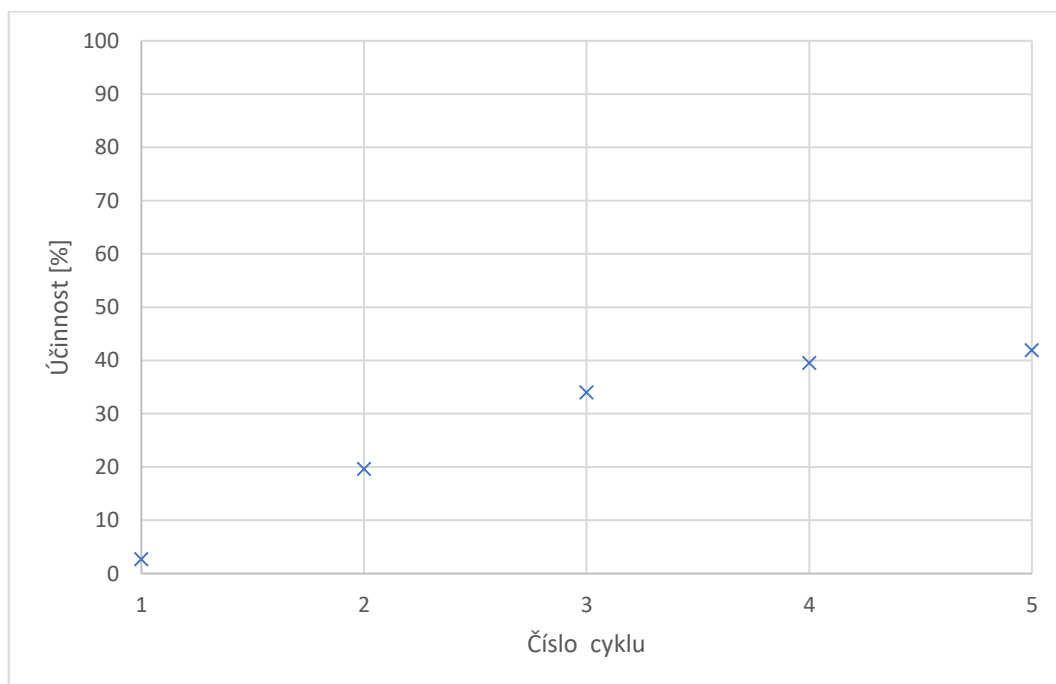
Obr. 58 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 200 kg/cm²



Obr. 59 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 500 kg/cm²

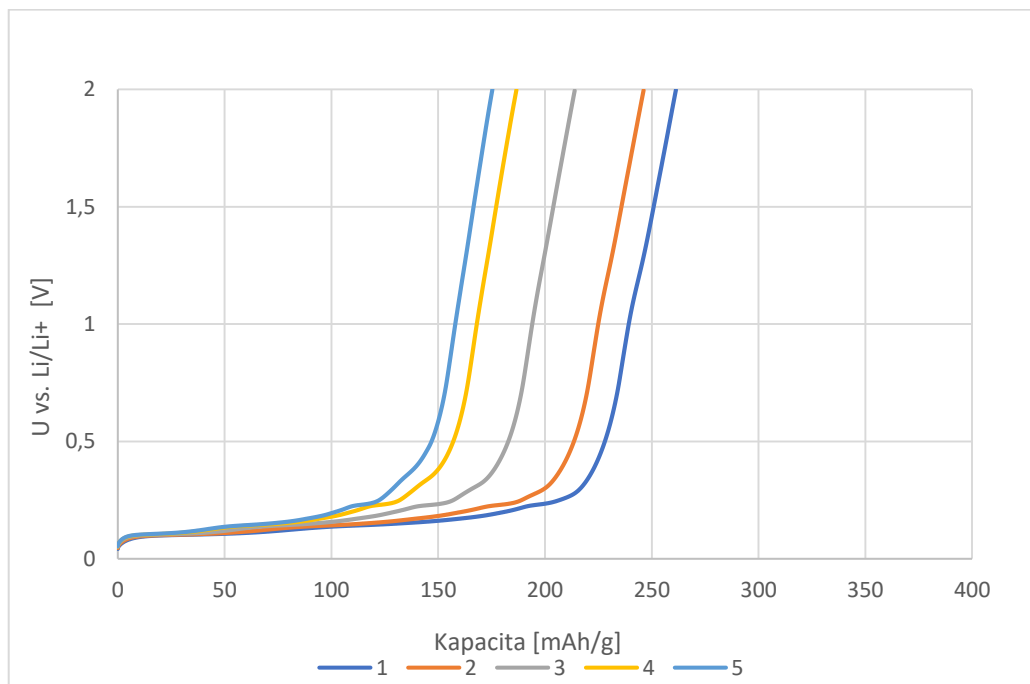


Obr. 60 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1000 kg/cm²

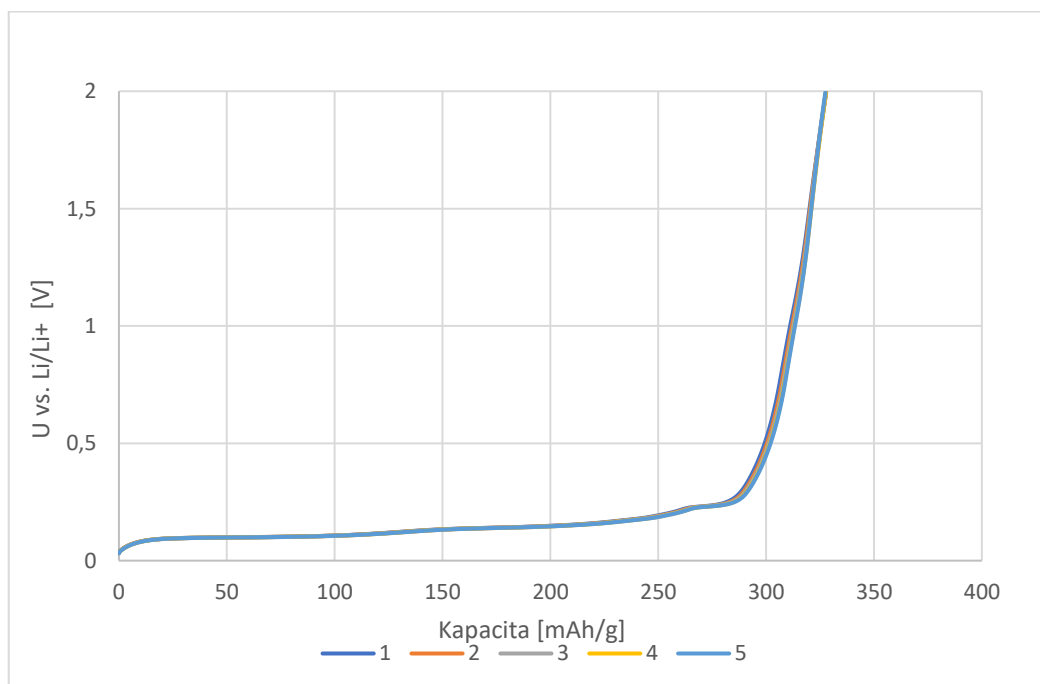


Obr. 61 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1500 kg/cm²

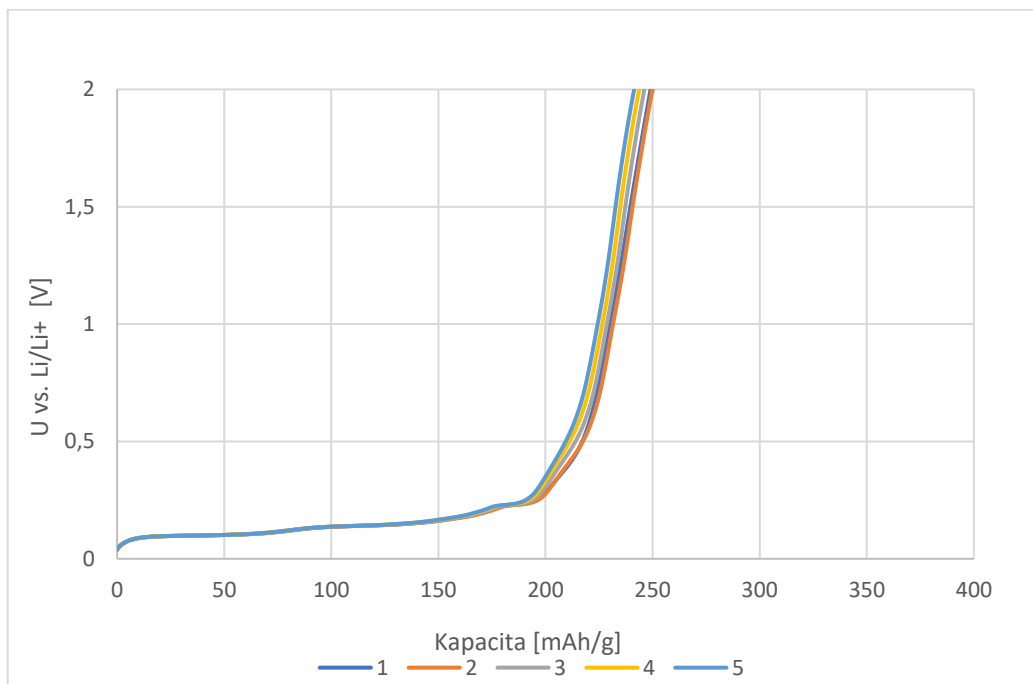
Účinnost elektrody, která byla lisována tlakem 200 kg/cm², je v rozsahu 70-80 %. U vzorku 500 kg/cm² ~100 % a s vyššími tlaky začíná klesat.



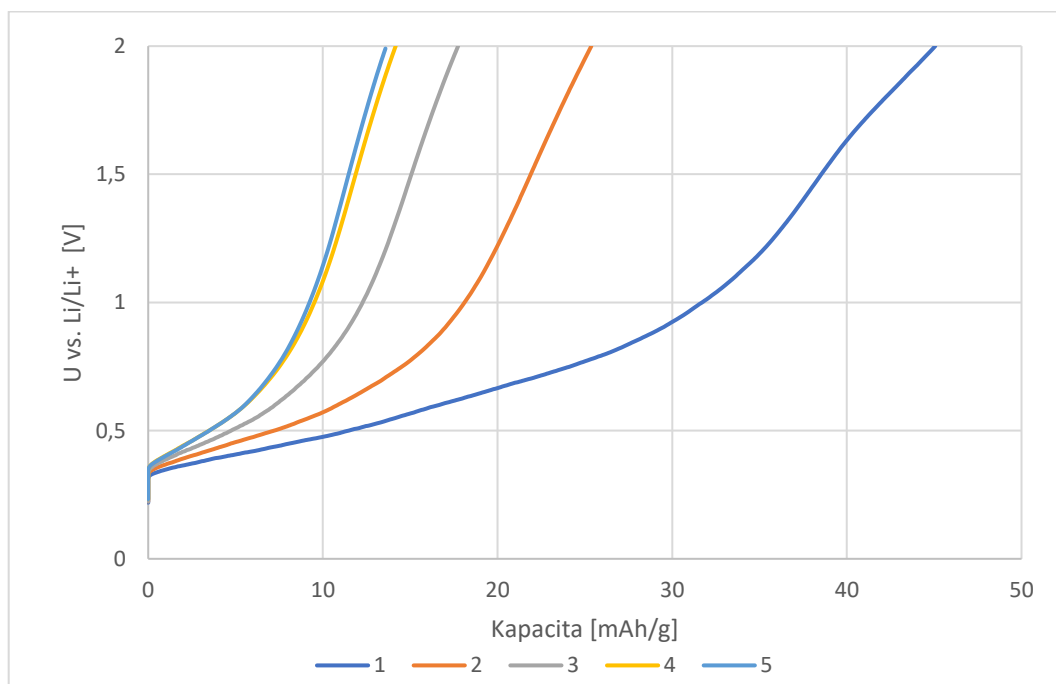
Obr. 62 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3775 200 kg/cm²



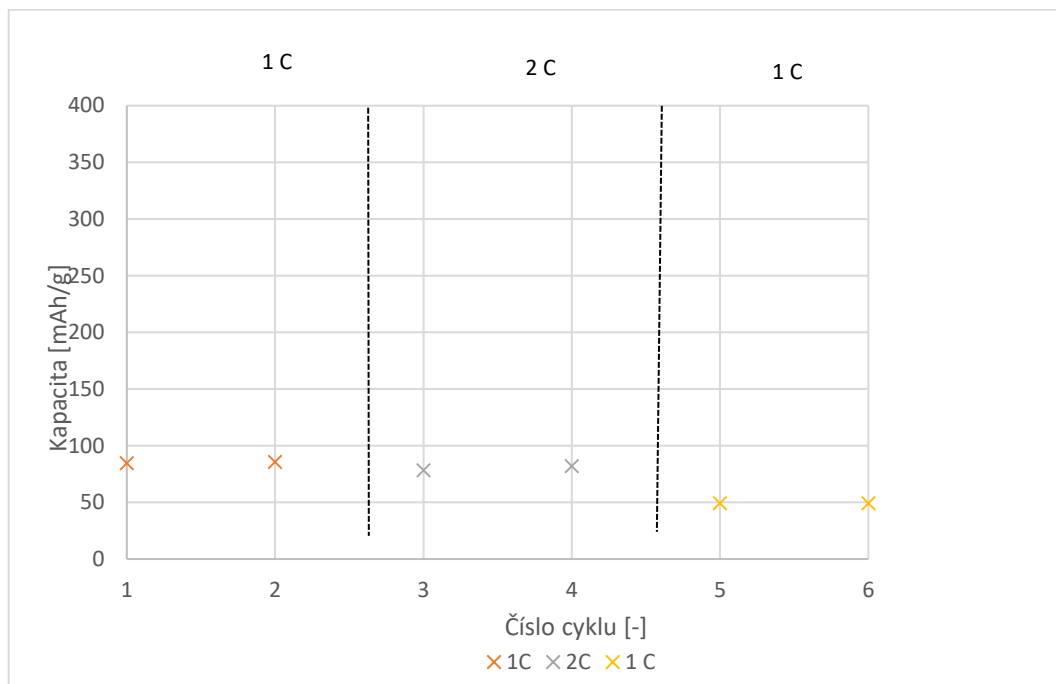
Obr. 63 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3775 500 kg/cm²



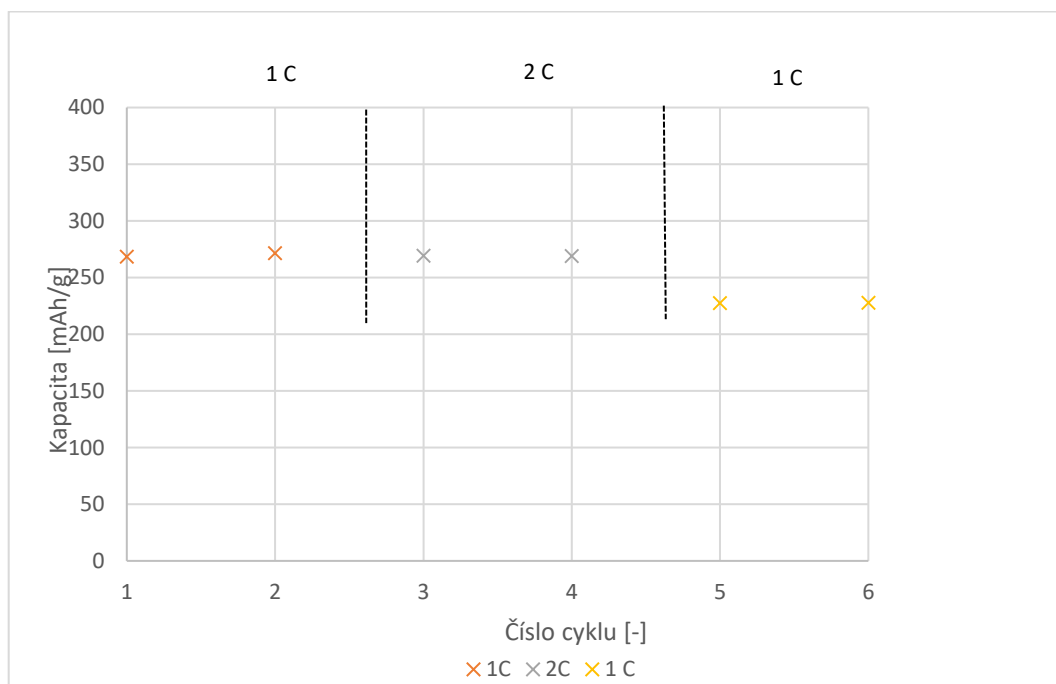
Obr. 64 Pět vybíjecích cyklů, vzorek 0,2C, 3775 1000 kg/cm²



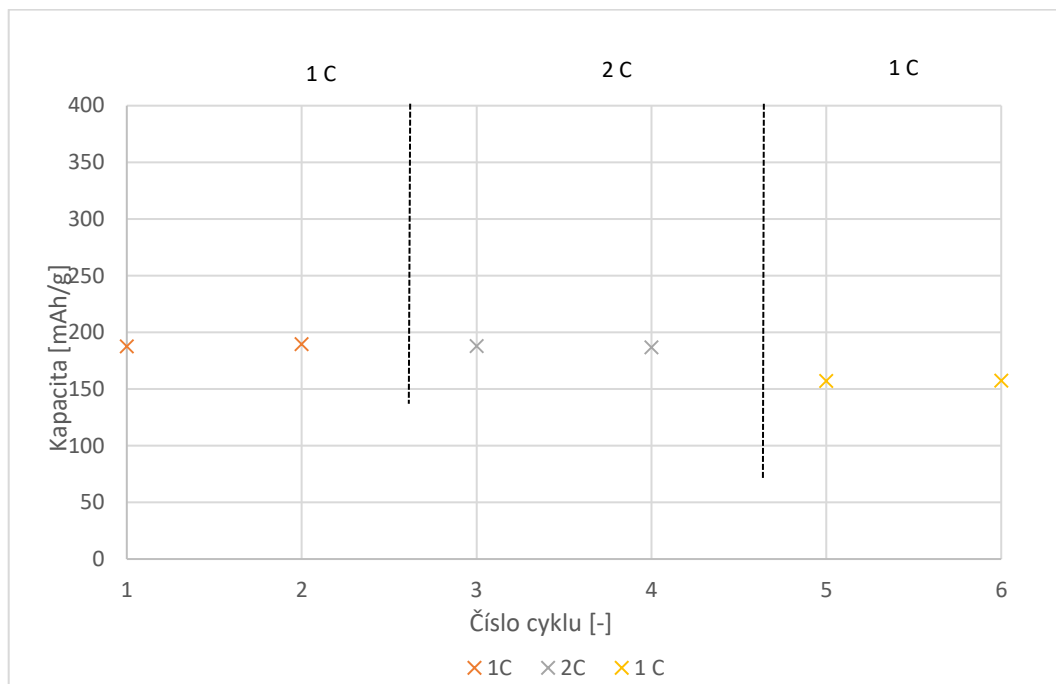
Obr. 65 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3775 1500 kg/cm²



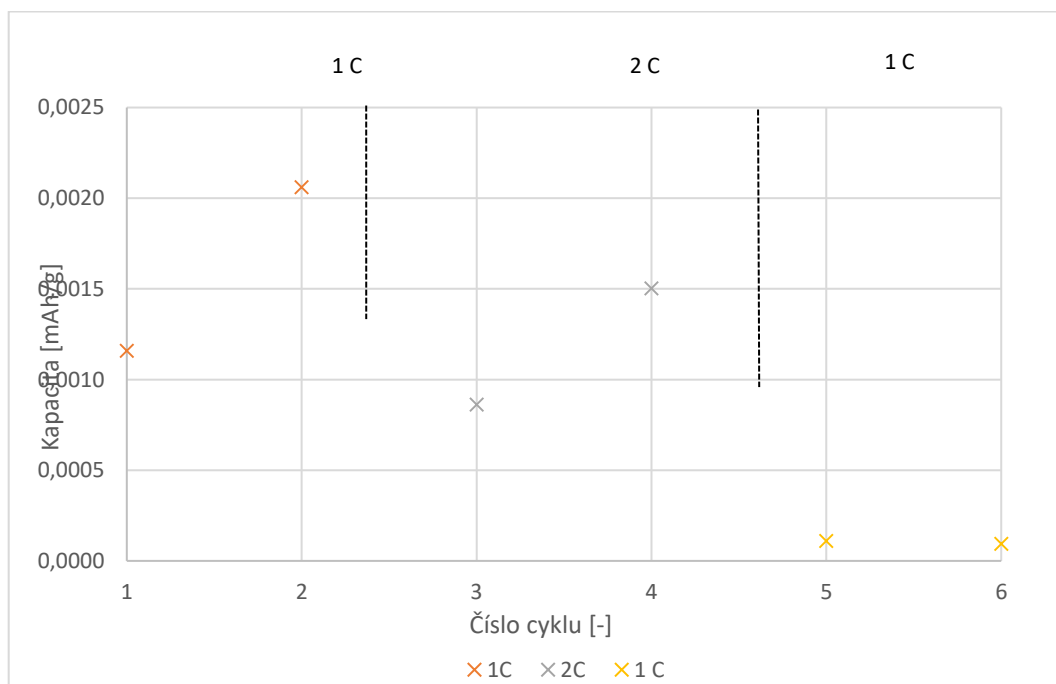
Obr. 66 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 200 kg/cm²



Obr. 67 12 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 500 kg/cm²



Obr. 68 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 1000 kg/cm²



Obr. 69 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 1500 kg/cm²

Nejvyšší kapacitu má vzorek 3775 500 kg/cm². Kapacita u elektrod lisovaných tlakem 1000 a 1500 kg/cm² při velkých prouděch je významně menší. Dané dva vzorky nejsou schopny vydržet velké proudy. Lisovací tlak 1500 kg/cm² je nevhodný, protože elektroda není schopná plnit správně svou funkci.

9.3 Zhodnocení naměřených výsledků

Z následujících tabulek je vidět shrnutí provedených měření, ze kterých je patrné, že nejlepších výsledků dostal grafit Asbury Carbons 3806. Tento materiál má větší vybíjecí kapacitu a větší účinnost v porovnání s Asbury Carbons 3775. Při velkém zatížení jeho účinnost je dostatečně velká. To je způsobeno tím, že dané druhy grafitu se liší ve velikosti částic a velikosti měrné plochy.

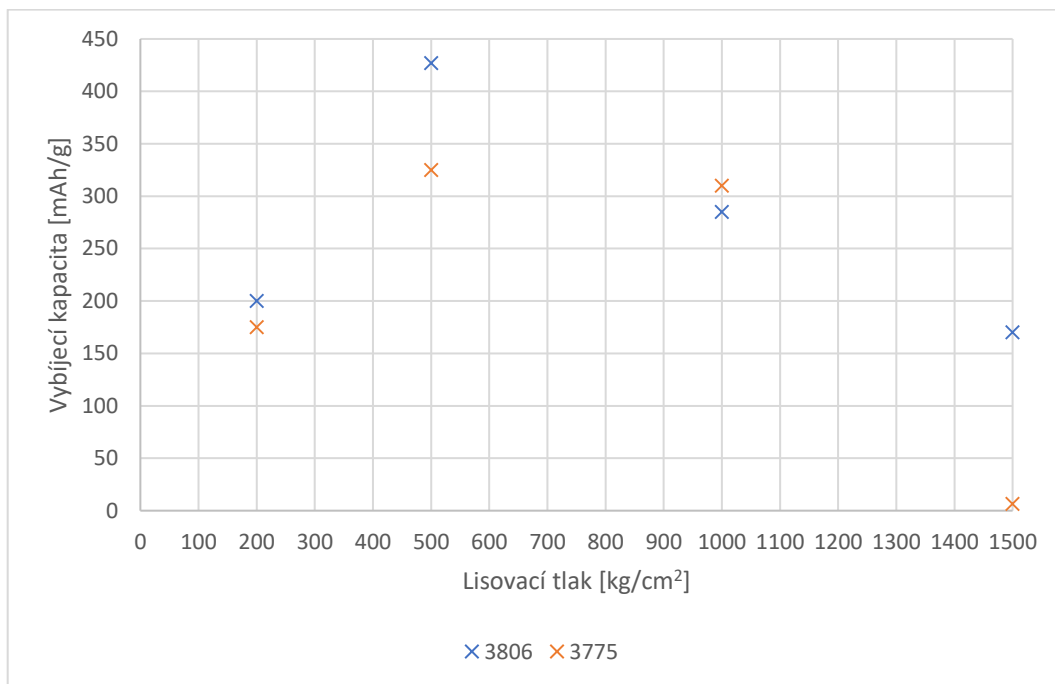
Nejlepší lisovací tlak je 500 kg/cm^2 , u elektrod, které byly tímto tlakem lisovány, účinnost dosahuje 99 %. Při tlaku 1500 kg/cm^2 kapacita elektrody a její účinnost významně klesá a dochází k deformaci struktury elektrody.

Tab. 6 Shrnutí dosažených výsledků materiálu 3806

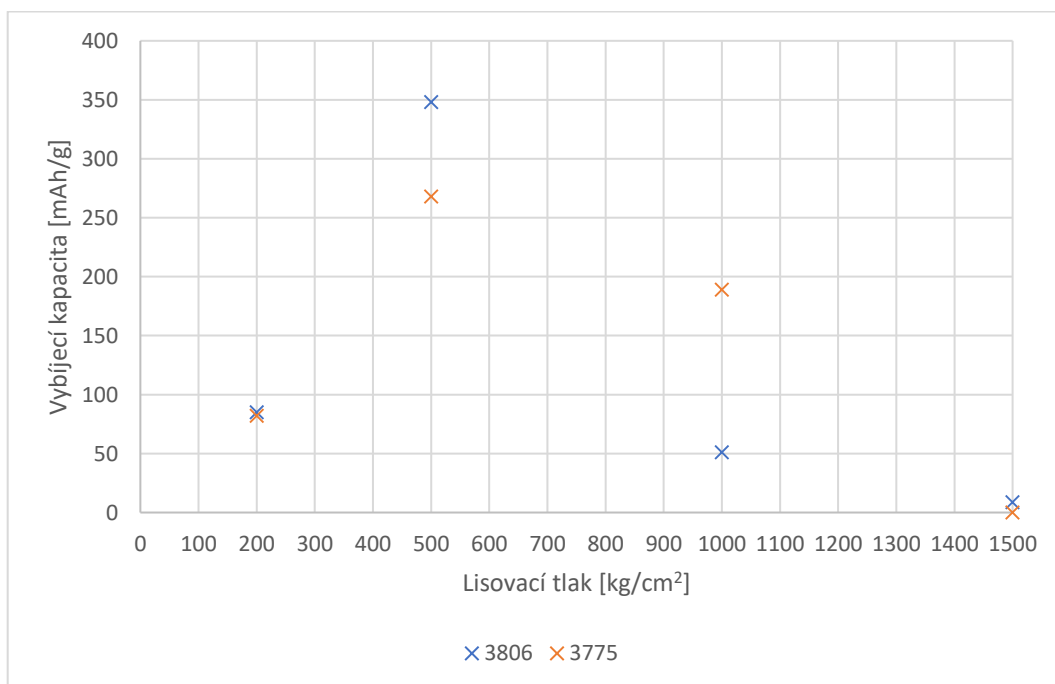
Lisovací tlak [kg/cm ²]	Vybíjecí kapacita 0,2C 5.cyklus [mAh/g]	Účinnost [%]	Vybíjecí kapacita RC test 2C 2.cyklus [mAh/g]	Účinnost [%]
200	200	93	85	98
500	427	96	348	99
1000	285	97	51	96
1500	170	84	8,7	76

Tab. 7 Shrnutí dosažených výsledků materiálu 3775

Lisovací tlak [kg/cm ²]	Vybíjecí kapacita 0,2C 5.cyklus [mAh/g]	Účinnost [%]	Vybíjecí kapacita RC test 2C 2.cyklus [mAh/g]	Účinnost [%]
200	175	73	82	81
500	325	99	268	99
1000	310	98	189	95
1500	6,43	84	0,0015	0,1



Obr. 70 Závislost vybíjecí kapacity 0,2C 5.cyklu na lisovacím tlaku



Obr. 71 Závislost vybíjecí kapacity RC test 2C 2.cyklu na lisovacím tlaku

10 ZÁVĚR

První část této bakalářské práce byla spojená se všeobecnou problematikou akumulátorů se zaměřením na lithium-iontové akumulátory. Práce popisuje operační princip, elektrochemické děje a základní materiály, které se používají v li-ion systémech. Hlavním cílem bylo seznámení s materiály pro zápornou elektrodu, technologií výroby, s charakteristickými vlastnostmi a chováním záporné elektrody tvořené grafitem v systému aprotického akumulátoru. Grafit můžeme rozdělit do dvou skupin, a to je syntetický a přírodní grafit. Velkou výhodou v použití přírodního grafitu oproti syntetickému je nízká výrobní cena. Díky velké popularitě lithium-iontových článků, daný typ je předmětem zájmu a intenzivního výzkumu.

Praktická část práce byla zaměřená na sledování kapacitních a proudových charakteristik expandovaného grafitu jako aktivního materiálu záporné elektrody v lithium-iontovém článku. Sledované parametry byly vyhodnocovány vzhledem k důležitému výrobnímu parametru – lisovacímu tlaku, za působení jeho různých hodnot při výrobě elektrody. Optimální lisovací tlak zajišťuje dobré smáčení celého objemu struktury elektrody elektrolytem.

Byly vyrobeny dvě série elektrod na bázi dvou typů přírodního expandovaného grafitu (Asbury Carbons 3806 a Asbury Carbons 3775). Dané elektrody byly lisovány různými tlaky (200, 500, 1000, 1500 kg/cm²) a byly provedeny elektrochemické měření sloužící k charakterizaci jejich proudových a kapacitních charakteristik.

Během měření bylo zjištěno, že se vliv lisovacího tlaku výrazně projevoval změnou kapacitních parametrů spolu s nábojovou účinností. Vzorky, které byly lisovány tlakem 200 kg/cm², měly dobrou cyklovatelnost, ale malou kapacitu. Při lisovacím tlaku 500 kg/cm² se zlepšila kapacita i cyklovatelnost obou vzorků. Při dalším zvyšování tlaku docházelo ke zhoršování kapacitních parametrů, nejvýrazněji se to projevilo u lisovacího tlaku 1500 kg/cm². U materiálu 3775 se při nejvyšším tlaku projevilo významné snížení kapacity a nábojové účinnosti, to může být způsobeno deformací struktury elektrody a její omezenému smáčení nebo přítomnosti vody ve vzorku. Materiál 3806 měl větší hodnoty vybíjecí kapacity než materiál 3775. Nejlepších kapacitních parametrů a nábojovou účinnost u obou vzorků dosáhl lisovací tlak 500 kg/cm².

LITERATURA

- [1] Definice [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektricke-akumulatory-obecne/definice>
- [2] Battery Definitions and what they mean [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_definitions
- [3] Historie [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/nicd-akumulatory/historie>
- [4] CLAUS, Daniel. Materials and Processing for Lithium-ion Batteries. In: TMS: The Minerals, Metals and Materials Society [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html>
- [5] The company, 25 years ago, released the world's first lithium-ion battery, sells this business [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.startlr.com/the-company-25-years-ago-released-the-worlds-first-lithium-ion-battery-sells-this-business/>
- [6] Types of Lithium-ion [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [7] Battery types used in portable and solar lighting [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.ledwatcher.com/battery-types-used-in-portable-and-solar-lighting/>
- [8] Cell constructions and theory [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: http://www.mt-system.ru/sites/default/files/docs/pictures/li-ion-cell_constructions_and_theory.jpg
- [9] PANKAJ, Arora a Zhengming (John) ZHANG. Battery Separators [online]. [cit. 2016-12-13]. DOI: 10.1021/cr020738u. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020738u>
- [10] FERGUS, Jeffrey W., Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries [online]. [cit. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531000234X>
- [11] MAKOVIČKA, Jaromír. Záporná elektroda lithných sekundárních článků. Brno, 2008. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=10210.
Doktorská práce. Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc.Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [12] Как использование лития в батареях позволит нам получить мощный аккумулятор [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://kak-eto-sdelano.ru/kak-ispolzovanie-litiya-v-batareyah-pozvolit-nam-poluchit-moshhnyj-akkumulyator/>
- [13] Battery and Energy Technologies. In: Electropaedia [online]. 2005 [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>
- [14] Lithium Polymer Battery Technology: An Introduction [online], In: . [cit. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://www.theampeer.org/lipo-intro/lipo-intro.html>
- [15] ŠIKUDA, M. Záporné elektrodové materiály v lithium-iontovém akumulátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich

- [16] Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část) [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1cast/strana/0/3>
- [17] M. STANLEY, Whittingham. 1978. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts.: Progress in Solid State Chemistry [online]. 41-99 [cit. 2016-12-13]. DOI: 10.1016/0079-6786(78)90003-1. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079678678900031>
- [18] WU, Y.P, E. RAHM a R. HOLZE. Carbon anode materials for lithium ion batteries. Journal of Power Sources [online]. 228–236 [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302005967>
- [19] GNANAMUTHU, RM. a Woo Lee CHANG. 2011. Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries. Materials Chemistry and Physics [online]. 831–834 [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411007498>
- [20] Bonding and properties of materials. In: BBC [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.bbc.co.uk/education/guides/zjgmn39/revision>
- [21] What is the formula for carbon graphite?, In: Quora [online]. [cit. 2017-06-06]. Dostupné z: <https://www.quora.com/What-is-the-formula-for-carbon-graphite>
- [22] GRAPHITE DEMAND FROM LITHIUM ION BATTERIES TO MORE THAN TREBLE IN 4 YEARS. Benchmarkminerals [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://benchmarkminerals.com/Blog/graphite-demand-from-lithium-ion-batteries-to-more-than-treble-in-4-years/>
- [23] Canada Carbon: Graphite [online]. 2015 [cit. 2016-12-23]. Dostupné z: <http://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [24] Grafit. Wikipedia [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <https://sk.wikipedia.org/wiki/Grafit>
- [25] Natural Flake Graphite. ASBURY carbons [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
- [26] Vein Graphite. ASBURY carbons [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
- [27] Amorphous Graphite. ASBURY carbons [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/amorphous-graphite/>
- [28] Synthetic Graphite. ASBURY carbons [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/synthetic-graphite/>
- [29] Expandable Flake Graphite, ASBURY carbons [online]. [cit. 2017-06-06]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/expandable-flake-graphite/>

[30] TICHÝ J. Uhlíkové materiály pro elektrochemické zdroje elektrické energie [online], [cit. 2017-06-06]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?action=detail&zp_id=41234&rok=&typ=&jazyk=&text=UHL%C3%8DKOV%C3%89+MATERI%C3%81LY+PRO+ELEKTROCHEMICK%C3%89&hl_klic_slova=0&hl_abstrakt=0&hl_nazev=1&hl_autor=0&str=1

[31] TING-FENGYI, SHUANG-YUANYANG, YINGXIE. A Li₄Ti₅O₁₂-rutile TiO₂ nanocomposite with an excellent high rate cycling stability for lithium ion batteries [online] 2015 [cit. 2016-12-13] Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c4ta06882c#!divAbstract>

[32] ZHAO, Liwei, Izumi WATANABE, Takayuki, Shigeto OKADA a Jun-ichi YAMAKI. TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative electrode in lithium-ion batteries. Journal of Power Sources [online]. 2006, 161(2): 1275-1280 [cit. 2016-12-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.045. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306010470>

[33] Spinning around with Spinels – Lithium titanate. Crystallography365 [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <https://crystallography365.wordpress.com/2014/01/31/spinning-around-with-spinels-lithium-titanate/>

[34] 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]. 421–443 [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019460>

[35] Nanowire battery can hold 10 times the charge of existing lithium-ion battery. Stanford News [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://news.stanford.edu/news/2008/january9/nanowire-010908.html>

[36] Cyklická voltametrie [online], [cit. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/cv>

[37] LIBICH J. Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory 2015 [cit. 2017-06-06] Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?action=detail&zp_id=87386&fid=&rok=&typ=&jazyk=&text=LIBICH&hl_klic_slova=1&hl_abstrakt=0&hl_nazev=1&hl_autor=1&str=

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 První komerční li-ion akumulátor SONY [5]	9
Obr. 2 Různé povedení lithium-iontových baterie [7]	10
Obr. 3 Válcový typ článku lithium-iontového akumulátoru [8]	11
Obr. 4 Princip Li-Ion článku [12]	13
Obr. 5 Vrstva SEI [14]	15
Obr. 6 Formování vrstvy SEI	16
Obr. 7 Paměťový efekt u NiCd akumulátoru [16]	18
Obr. 8 Struktura grafitu [20] [21]	21
Obr. 9 Jedna z možných forem přírodního grafitu [24]	21
Obr. 10 Vločky vločkového grafitu [25]	22
Obr. 11 Vločky vločkového grafitu [25]	22
Obr. 12 Vločky žilního grafitu [26]	23
Obr. 13 Napravo je vločkový grafit neexpandovaný a nalevo je po expandaci [29]	24
Obr. 14 Struktura LTO [33]	25
Obr. 15 Fotografie ukazují křemíkovou nanotrubicí před a po absorpci lithia. [35]	26
Obr. 16 Použité druhy grafitu	27
Obr. 17 Přísada SUPER C65, pojivo Poly(vinylidene fluoride), rozpouštědlo NMP	28
Obr. 18 Míchání elektrodových hmot	28
Obr. 19 Váleček pro nanášení hmoty	29
Obr. 20 Výsledné vysušené hmoty na měděné fólii	29
Obr. 21 Výsledná elektroda o průměru \varnothing 18 mm	29
Obr. 22 Použitý hydraulický lis CARVER	30
Obr. 23 Přejchodová komora se sníženým tlakem a hrubým vakuem	31
Obr. 24 Vlevo je součásti elektrochemické cely, vpravo je složená cela	31
Obr. 25 Cyklická voltametrie přírodního grafitu	32
Obr. 26 Nastavení doby t_R u OCV techniky v měřicím programu EC-lab	33
Obr. 27 Nastavení nabíjecího proudu a počtu cyklů u GCPL v programu EC-lab	33
Obr. 28 Inicializační cykly, 3806	35
Obr. 29 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3806 200 kg/cm ²	35
Obr. 30 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3806 500 kg/cm ²	36
Obr. 31 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3806 1000 kg/cm ²	36
Obr. 32 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3806 1500 kg/cm ²	37

Obr. 33 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 200 kg/cm ²	37
Obr. 34 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 500 kg/cm ²	38
Obr. 35 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 1000 kg/cm ² ..	38
Obr. 36 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3806 1500 kg/cm ² ..	39
Obr. 37 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 200 kg/cm ²	39
Obr. 38 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 500 kg/cm ²	40
Obr. 39 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 1000 kg/cm ²	40
Obr. 40 Účinnost každého cyklu, vzorek 3806 1500 kg/cm ²	41
Obr. 41 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 200 kg/cm ²	41
Obr. 42 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 500 kg/cm ²	42
Obr. 43 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 1000 kg/cm ²	42
Obr. 44 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3806 1500 kg/cm ²	43
Obr. 45 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 200 kg/cm ²	43
Obr. 46 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 500 kg/cm ²	44
Obr. 47 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 1000 kg/cm ²	44
Obr. 48 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3806 1500 kg/cm ²	45
Obr. 49 Inicializační cykly, 3775	45
Obr. 50 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 200 kg/cm ²	46
Obr. 51 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 500 kg/cm ²	46
Obr. 52 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 1000 kg/cm ²	47
Obr. 53 První 2 vybíjecí cykly, 0,1C, 3775 1500 kg/cm ²	47
Obr. 54 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 200 kg/cm ²	48
Obr. 55 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 500 kg/cm ²	48
Obr. 56 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1000 kg/cm ² ..	49
Obr. 57 Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1500 kg/cm ² ..	49
Obr. 58 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 200 kg/cm ²	50
Obr. 59 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 500 kg/cm ²	50
Obr. 60 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1000 kg/cm ²	51
Obr. 61 Účinnost každého cyklu, 0,2C, vzorek 3775 1500 kg/cm ²	51
Obr. 62 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3775 200 kg/cm ²	52
Obr. 63 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3775 500 kg/cm ²	52
Obr. 64 Pět vybíjecích cyklů, vzorek 0,2C, 3775 1000 kg/cm ²	53
Obr. 65 Pět vybíjecích cyklů, 0,2C, vzorek 3775 1500 kg/cm ²	53
Obr. 66 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 200 kg/cm ²	54

Obr. 67 12 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 500 kg/cm ²	54
Obr. 68 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 1000 kg/cm ²	55
Obr. 69 Vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech, vzorek 3775 1500 kg/cm ²	55
Obr. 70 Závislost vybíjecí kapacity 0,2C 5.cyklus na lisovacím tlaku.....	57
Obr. 71 Závislost vybíjecí kapacity RC test 2C 2.cyklus na lisovacím tlaku.....	57

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Porovnání různých typů akumulátorů [7]	17
Tab. 2 Poměr jednotlivých složek elektrodové hmoty	27
Tab. 3 Lisovací tlaky	30
Tab. 4 Výpočet počátečního proudu I_s (0,1C) pro měření skutečné kapacity elektrody. 33	
Tab. 5 Výpočet proudu I_s pro následující měření.....	34
Tab. 6 Shrnutí dosažených výsledků materiálu 3806	56
Tab. 7 Shrnutí dosažených výsledků materiálu 3775	56

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Li-ion	Lithium-iontové
LTO	Lithium titanát oxid
SEI	Solid Electrolyte Interface
SLA	Sealed Lead Acid Batteries
EC	Ethylen karbonát
DMC	Dimethyl-karbonát
NMC	Lithium-nikl-mangan
USA	The United States of America
NMP	N-Methyl -2-Pyrrolidon
Obr.	Obrázek
Tab.	Tabulka

PŘÍLOHA A



Product Data Sheet 3806

General Product Description

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

Type: Surface Enhanced Flake Graphite

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

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

Test Methods

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

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

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

Revision Level: REVISION 2

Revision Date:

7/9/2007

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.

Asbury, New Jersey 08802

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

PŘÍLOHA B



Product Data Sheet 3775

General Product Description

	Min	Max	Target
%Carbon (LOI)	97	100	<input type="checkbox"/>
%Moisture	0	1	<input type="checkbox"/>
MT%50 (Microns)	5	10	<input type="checkbox"/>
Surface Area m2/g	20		<input checked="" type="checkbox"/>

Type: Surface Enhanced Flake Graphite

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	97.96
%Moisture	0.32
%Sulfur	0.07
%+325 Mesh (44 Micron)	0.01
%-325 Mesh (44 Micron)	99.99
MT%10 (Microns)	3.1
MT%50 (Microns)	8.04
MT%90 (Microns)	18.13
Surface Area m2/g	23.7

Test Methods

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

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

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

Revision Level: Revision 4

Revision Date:

12/13/2012

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.

Asbury, New Jersey 08802

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