



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

PŘÍRODNÍ EXPANDOVANÝ A VLOČKOVÝ GRAFIT JAKO ZÁPORNÁ ELEKTRODA LITHIUM-IONTOVÉHO ČLÁNKU

EXPANDED AND FLAKE NATURAL GRAPHITE AS NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL IN LITHIUM-ION CELL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Paulovics

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2018



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Petr Paulovics

ID: 144909

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Přírodní expandovaný a vločkový grafit jako záporná elektroda lithium-iontového článku

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou lithium-iontových akumulátorů, zaměřte se na jejich vývoj, technologie a používané materiály. Seznamte se s principem činnosti lithium-iontových akumulátorů, s jejich charakteristickými vlastnostmi, výhodami a nevýhodami. Zaměřte se na zápornou elektrodu (anodu) v lithium-iontovém akumulátoru, seznamte se detailně s její funkcí a elektrochemickým chováním. Změřte a vyhodnoťte elektrochemické vlastnosti dvou typů přírodního grafitu, expandovaného a vločkového grafitu v závislosti na různých lisovacích tlacích. Analyzujte vliv těchto parametrů na kapacitní a proudové charakteristiky záporné elektrody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

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

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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 diplomová práce se zabývá problematikou lithium-iontových akumulátorů, především pak zápornými (anodovými) elektrodoými materiály. Jako aktivní elektrodoový materiál je v práci použit přírodní grafit ve dvou formách, a to vločkový a expandovaný. Zabývá se studiem jejich kapacitních a výkonových vlastností v závislosti na lisovacím tlaku a vybíjecím proudem. První část práce je složena z teorie a popisuje základní principy a složení lithium-iontových akumulátorů. Dále jsou uvedeny materiály, jejich vlastnosti používané při výrobě, následuje teoretický popis měřících metod. Druhá část diplomové práce je zaměřena na výrobu, sestavení a měření vlastností vyrobených elektrod. Cílem diplomové práce je zjištění vlivu změny lisovacího tlaku na kapacitu, cyklovatelnost a zatížitelnost záporné elektrody.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium-iontový akumulátor, Přírodní grafit, Expandovaný grafit, Anoda, Interkalace, SEI vrstva, Kapacita.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with an issue of lithium-ion batteries, primarily with negative (anode) electrode materials. Natural graphite in two forms, namely flake and expanded graphite, is used in the thesis as active electrode material. It is concerned with study of their capacity and output characteristics depending on the pressing pressure and discharging current. The first part of thesis consists of theory and describes basic principles and the composition of lithium-ion batteries. Materials, their characteristics used in production and theoretical description of measurement techniques are presented then. The second part of the thesis is focused on production, assembling and measurement of the characteristics of the produced electrodes. The aim of the thesis is finding the effects of changes of pressing pressure on the capacity, stability during cycling and stability at higher loads.

KEYWORDS

Lithium-ion battery, Natural graphite, Expanded graphite, Anode, Intercalation, SEI layer, Capacity.

PAULOVICS, P. *Přirodní expandovaný a vločkový grafit jako záporná elektroda lithium-iontového článku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 91 s (3 příl.). Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Přírodní expandovaný a vločkový grafit jako záporná elektroda lithium-iontového článku“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové 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 diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

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

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	9
1 Lithium-iontový akumulátor.....	10
1.1 Složení	10
1.1.1 Kladná elektroda	11
1.1.2 Záporná elektroda.....	12
1.1.3 Separátor	13
1.1.4 Elektrolyt.....	14
1.1.5 Řídící elektronika (BMS).....	16
1.2 Princip.....	17
1.3 Výhody	19
1.4 Nevýhody	19
1.5 Srovnání různých druhů akumulátorů	20
1.6 Kapacita anodových materiálů	21
2 Vrstva na rozhraní elektrody a elektrolytu (SEI).....	22
2.1 Složení SEI vrstvy	23
3 Záporné elektrodové materiály pro lithium iontové akumulátory	25
3.1 Přírodní grafit	26
3.1.1 Vločkový grafit	26
3.1.2 Žilní grafit	27
3.1.3 Mikrokrystalický grafit (amorfní)	28
3.1.4 Expandovaný grafit	28
3.2 Syntetický grafit	29
3.3 Lithium titan oxide (LTO).....	30
3.4 Záporné elektrodové materiály ve fázi vývoje	33
3.4.1 Oxid titaničitý.....	33
3.4.2 Křemík.....	34
3.4.3 Oxid cínu	35
4 Elektrochemické techniky	36
4.1 Měřicí přístroj Potenciostat-Galvanostat	36
4.2 Cyklická Voltametrie (CV)	36

4.3 Galvanostatické cyklování (GCPL).....	37
4.4 Rate-Capability (RC).....	37
4.5 Chronoamperometrie (CH).....	37
4.6 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).....	37
4.7 Elektrochemická měřicí cela	37
5 Příprava elektrod.....	39
5.1 Měřené materiály	39
5.2 Příprava elektrodové hmoty	42
5.3 Nanášení elektrodové hmoty	42
5.4 Sušení při teplotě 50 °C	43
5.5 Lisování	43
5.6 Dehydratace ve vakuu	44
5.7 Kompletace elektrochemické cely	44
5.8 Popis a nastavení použitých technik programu EC-Lab.....	45
6 Vlastní měření	48
6.1 Stanovení difuzního koeficientu měřených materiálů	49
6.2 Expandovaný grafit 3775.....	51
6.2.1 Expandovaný grafit 3775 nelisovaný	51
6.2.2 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 200kg	53
6.2.3 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 400kg	55
6.2.4 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 600kg	57
6.2.5 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 800kg	59
6.2.6 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 1000kg	61
6.3 Přírodní grafit 280 H	63
6.3.1 Přírodní grafit 280 H nelisovaný	63
6.3.2 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 200kg	65
6.3.3 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 400kg	67
6.3.4 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 600kg	69
6.3.5 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 800kg	71
6.3.6 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 1000kg	73
7 Vyhodnocení výsledků	75

8 Zhodnocení	78
9 Závěr.....	80
Literatura	81
Seznam obrázků.....	85
Seznam tabulek.....	89
Seznam symbolů, veličin a zkratk	90
Seznam příloh.....	91

ÚVOD

Akumulátory jsou elektrochemické zdroje elektrické energie. Uvnitř akumulátoru dochází k oxidačně redukčním reakcím, kdy přes iontově vodivý elektrolyt dochází k přesunu iontů z jedné elektrody do druhé, a zároveň se vnějším obvodem pohybují elektrony.

Lithium iontové akumulátory se dnes využívají téměř v každém akumulátoru napájeném zařízení. Díky výbornému poměru kapacity a hmotnosti jsou vhodné pro celou škálu přenosných zařízení. Lithium iontové akumulátory se staly populární i z důvodu velké variability co se tvaru a velikosti týče. Na dnešním trhu můžeme narazit jak na malé knoflíkové akumulátory, tak i na velké startovací akumulátory. Velký potenciál mají lithium iontové akumulátory také v elektrovozidlech. Nejedná se pouze o elektromobily, které slouží k ekologické a levné dopravě, ale lithium iontové akumulátory se využívají například i pro závodní elektro-motocykly. Velkým problémem u těchto vozidel je jejich omezený dojezd, který přímo závisí na kapacitě jejich akumulátoru. Další důležitou vlastností akumulátoru je počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. Zejména u elektrovozidel je tato vlastnost velice důležitá, protože ceny akumulátorů se pohybují kolem jedné třetiny kupní ceny elektrovozidla. Z těchto důvodů je vývoj nových akumulátorů v dnešní době velice žádaný.

Primární lithium iontové akumulátory se začaly vyrábět počátkem 70. let 20. století. Tyto články obsahovaly kovové lithium a využívaly se do hodinek, kalkulátorů a dalších aplikací. Sekundární lithium iontové články jsou založeny na objevu J.O.Besenharda, který v roce 1970 jako první objevil interkalaci atomů kovu do grafitu. V roce 1977 S. Basu ověřil funkční interkalaci lithných iontů do grafitové struktury za sloučeniny LiC_6 . Po řadě let výzkumů se v roce 1991 dostal na trh první lithium iontový akumulátor tvořený kladnou elektrodou LiCoO_2 a zápornou tvořenou grafitem. Tento materiál se na trhu udržel až do současnosti.

Lithium patří mezi alkalické kovy. Bylo objeveno v roce 1817 švédským chemikem Johannem Arfvedsonem. Je to nejlehčí známý kov, jehož relativní atomová hmotnost je 6,941. Má vysoký standardní elektrodový potenciál ($E^0 = -3,04\text{V}$). Díky těmto vlastnostem dosahují lithium iontové akumulátory vysokou kapacitu na jednotku hmotnosti. Díky vysokému potenciálu lithium iontových akumulátorů stačí pro většinu mobilních zařízení použít pouze jeden článek. Mezi hlavní nevýhody lithium iontových akumulátorů je omezení výstupního proudu asi na dvojnásobek jejich kapacity. Další nevýhodou je citlivost akumulátoru na přebíjení. Z tohoto důvodu musí být použita elektronika, která řídí nabíjení, a při detekci poruchy odpojí akumulátor. Převažující kladné vlastnosti lithium iontových akumulátorů způsobily, že produkce neustále roste. Díky postupnému rozšiřování elektricky poháněných vozidel využívající akumulátory, je poptávka po lithium iontových akumulátorech vysoká. Předpovědi naznačují, že do roku 2020 bude vyrobeno více než 6 miliard článků.

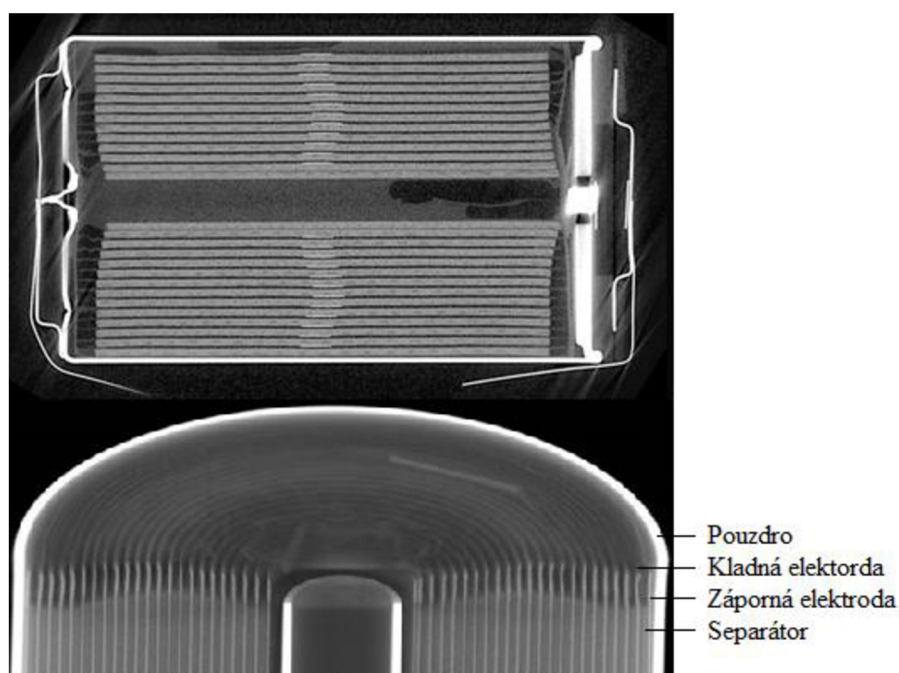
1 LITHIUM-IONTOVÝ AKUMULÁTOR

Lithium-iontové akumulátory jsou běžně používané ve spotřební elektronice. V současné době jsou nejoblíbenějším typem, protože mají nejlepší poměr uchované energie k hmotnosti. Netrpí paměťovým efektem a mají velmi nízké samovybíjení.

1.1 Složení

U nízko energetických zařízení se akumulátor skládá jen z jednoho článku. U energeticky náročnějších aplikací se často skládá z více článků, které se skládají do modulů a ty tvoří akumulátor. Kromě článků je v modulech řídicí elektronika, která řídí nabíjení i vybíjení článku, měří teplotu a napětí jednotlivých článků. Na základě těchto měřených veličin je schopna rozpoznat případný defekt článku a baterii odpojit od zařízení.

Nejrozšířenějším typem článku je válcový typ, který je znázorněn na Obr. 1. Válcový typ je nejvíce rozšířen díky tomu, že jeho tvar mu zajišťuje dobrou mechanickou stabilitu. Základní části článku jsou záporná elektroda, kladná elektroda, separátor a elektrolyt.



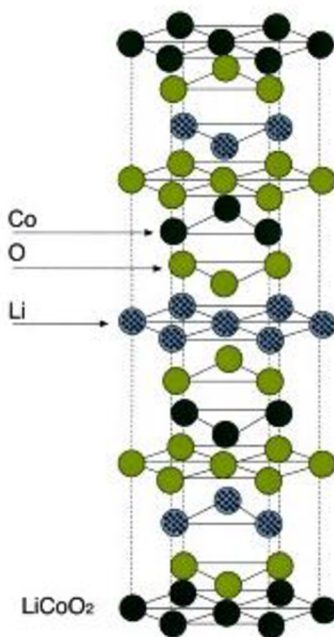
Obr. 1: Rentgenová tomografie Válcového typu lithium iontového článku[1]

Kladná i záporná elektroda je tvořena kolektorem, na kterém je nanášena interkalační sloučenina. Tato sloučenina je do své struktury schopna přijmout ionty lithia. Záporná elektroda je u všech komerčních článků tvořena kolektorem, na kterém je nalisovaný grafit nebo LTO (lithium titan oxid). Kolektor záporné elektrody je tvořen mědí, z důvodu vysokého elektrochemického potenciálu (0,337 V). Pro kolektor kladné elektrody se používá hliník, protože jeho elektrochemický potenciál je nízký (-1,66 V). Materiál kolektoru záleží na

napětí, které bude na elektrodách. Výběr materiálu kolektoru se provádí dle Beketovy řady standardních elektrochemických potenciálů. Při špatně zvoleném materiálu kolektoru, začne elektroda oxidovat a znehodnocoval akumulátor.

1.1.1 Kladná elektroda

Nejvíce používané katodové materiály v komerčních Lithium-iontových akumulátorech jsou LiCoO_2 , LiFePO_4 a LiMn_2O_3 . LiCoO_2 je materiál, který je dlouhodobě osvědčený, poskytuje dlouhou životnost a velmi vysokou hustotu energie. Tento materiál má vrstvenou strukturu, vyznačuje se napětím 3,88V proti Lithiu, a jeho maximální dosažitelná kapacita je 140 mAh.g^{-1} . Jeho teoretická kapacita je 274 mAh.g^{-1} . Z Obr. 2 je patrná struktura tohoto materiálu. Maximální napětí proti lithiu je 4,2 V, to je mez, při které je stav lithia ve struktuře asi $0,5\text{Li/Co}$. Při poklesu pod tuto mez se začne struktura katody hroutit a dojde k trvalému poškození akumulátoru. Další nevýhody tohoto materiálu je vysoká cena kobaltu a teplotní nestabilita.[3]

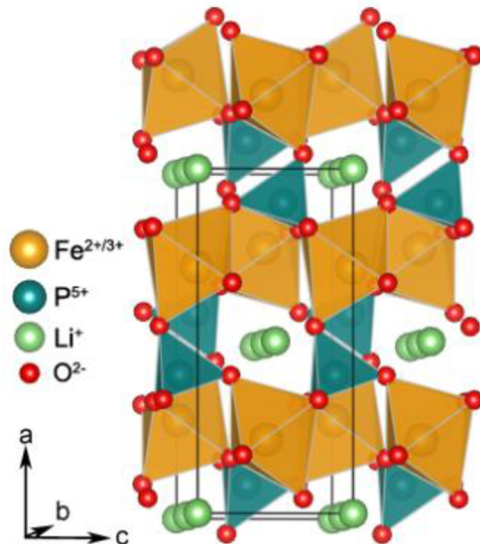


Obr. 2: Struktura LiCoO_2 [2]

Dalším již zmíněným materiálem je LiMn_2O_2 . Tento materiál má dvě vybíjecí napětí díky své struktuře. Teoretická kapacita tohoto materiálu je až 285 mAh.g^{-1} při použití vyššího potenciálu (4V). Nevýhodou je velká objemová změna (16%) při interkalaci lithných iontů do a ze struktury, což má za následek rychlou degradaci elektrody. Proto se používá nižší potenciál, který je 3V, ten má teoretickou kapacitu 148 mAh.g^{-1} . Jeho hlavní nevýhody oproti materiálu LiCoO_2 jsou v praxi nižší kapacita a rozpouštění manganu do elektrolytu. [3-22]

Jako další materiál se také používá LiFePO_4 , který je na Obr. 3. Mezi jeho hlavní výhody patří bezpečnost a schopnost dodávat vysoký proud při velkých odběrech. To je

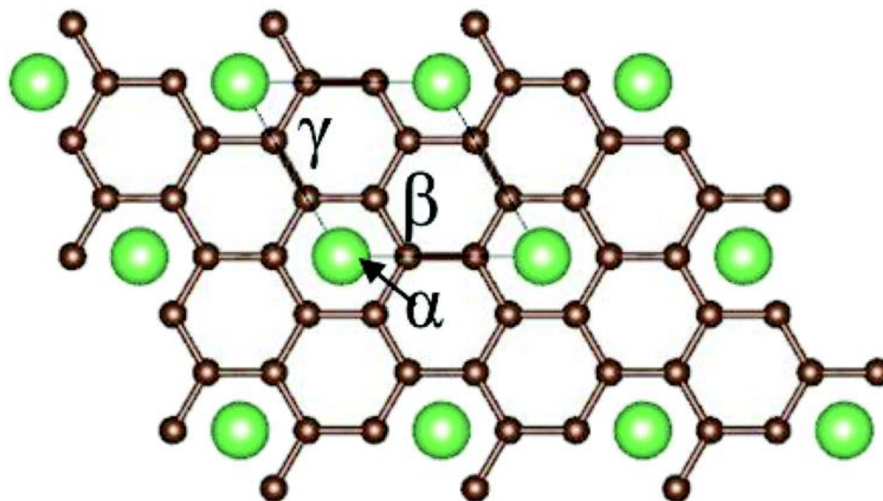
způsobeno tím, že se během interkalace a deinterkalace iontů lithia, se nemění struktura materiálu. Dále je vazba Fe-P-O daleko silnější než Co-O. Z toho důvodu je tento materiál bezpečnější, a není náchylný na přehřátí. Rozdíly mezi materiálem LiFePO_4 a LiCoO_2 jsou také v jejich kapacitě, která je větší u LiCoO_2 ($100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).



Obr. 3: Struktura LiFePO_4 [4]

1.1.2 Záporná elektroda

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



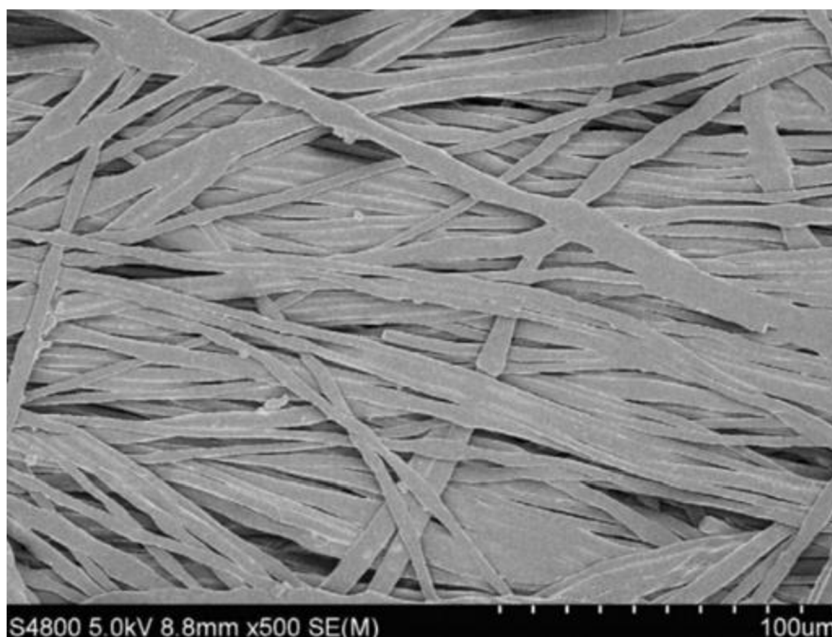
Obr. 4: Stabilní fáze LiC_6 [5]

V současnosti se pro anody ve většině lithium iontových akumulátorů používá grafit. Důvodem jsou jeho vlastnosti jako velmi dobrá tepelná i elektrická vodivost, odolnost vůči vysokým teplotám, chemická odolnost. Další velice důležitou vlastností je, že při interkalaci

lithia do jeho struktury se jeho objem zvětší jen asi o 4-12 %. Teoretická kapacita záporné elektrody za vzniku LiC_2 je 1116mAh.g^{-1} . Tato sloučenina je však za normálních podmínek nestabilní. Stabilní fáze LiC_6 má teoretickou kapacitu 372mAh.g^{-1} , která je zobrazena na Obr. 4. Méně častý, komerčně využívaný materiál pro záporné elektrody je Lithium titan oxid (LTO). Tento materiál dosahuje nižší kapacity než grafit, ale díky jeho struktuře je schopen vydržet více nabíjecích a vybíjecích cyklů. Zároveň je schopný zvládat větší proudovou zatížitelnost než grafit.

1.1.3 Separátor

Separátor je membrána umístěná mezi kladným a záporným materiálem v lithium-iontových akumulátorech. Hlavním úkolem separátoru je mechanicky oddělit obě elektrody, aby nedošlo ke zkratu. Separátor však musí umožnit pohyb lithných iontů, které jsou potřebné k uzavření obvodu. Separátory plní důležitou funkci v akumulátorech. Většinou jde o polymerní membránu, která je chemicky a mechanicky odolná vůči chemickému složení akumulátoru a napětí mezi jeho elektrodami. Používané materiály jsou různé netkané vlákna (bavlna, nylon, polyestery, sklo), dále polyethylen, polypropylen a jiné.



Obr. 5: Separátor PE (SEM)[6]

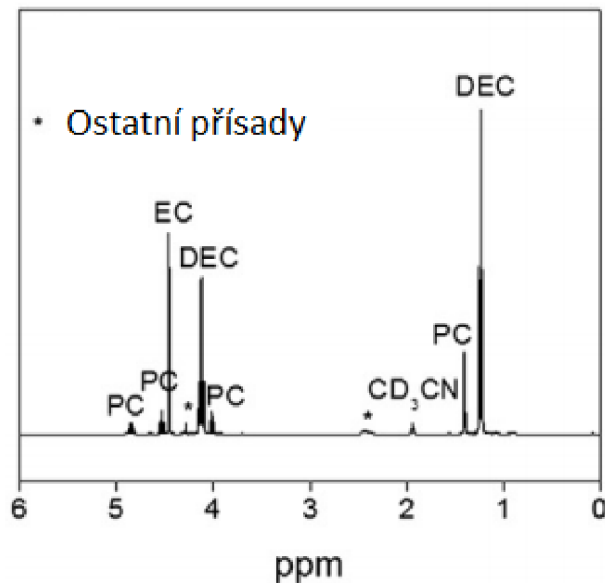
Mezi hlavní vlastnosti separátorů patří:

- Chemická a mechanická stabilita- Separátor musí být chemicky odolný vůči elektrolytu a elektrodovým materiálům.
- Tloušťka- Tloušťka separátoru by měla být co nejmenší, ovšem s ohledem na mechanickou a elektrickou pevnost

- Porozita- Separátor musí mít dostatečnou hustotu pórů pro uchování elektrolytu. Separátory pro konvenční lithium iontové akumulátory mají pórovitost 40%
- Průměr pórů- Póry by měli být menší, než velikost částic materiálu elektrod.
- Propustnost- Musí být dostatečně propustný
- Iontová vodivost – Separátor by měl dosahovat co možná nejlepší iontové vodivosti.
- Tepelná stabilita- Vlastnosti separátoru by měly zůstat stabilní v celém teplotním rozsahu provozu.

1.1.4 Elektrolyt

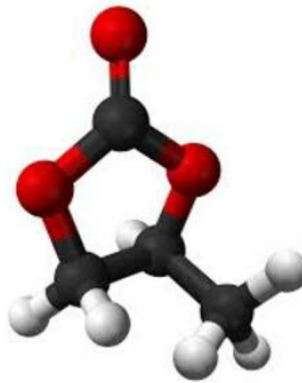
Jako elektrolyt pro komerční lithium iontové akumulátory se používá Lithium-hexafluorfosforečnan (LiPF_6). Tato lithná sůl má vysokou rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Rozpouštědla mají velký vliv na formování SEI vrstvy, a tak i na výslednou kapacitu akumulátoru. U rozpouštědel jsou nejdůležitějšími vlastnostmi rozpustnost, viskozita, těkavé vlastnosti, elektrická vodivost, polarita, schopnost vázat vodík, rozpustnost ve vodě a ekologie. U komerčně prodáváného článku, byly zjištěny rozpouštědla EC:PC:DEC a to v poměru 1:1:3 viz Obr. 6.



Obr. 6: Rozpouštědla použitá v elektrolytu[7]

Propylenkarbonát (PC)

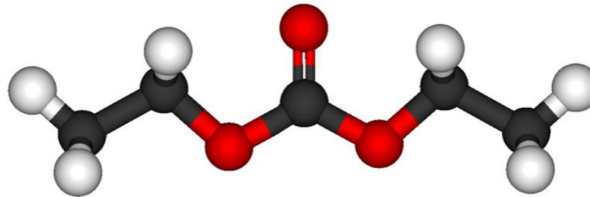
Propylenkarbonát je organická sloučenina se vzorcem $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CO}$. Jeho dipólový moment je 4,92 D. Propylenkarbonát se používá jako rozpouštědlo pro aplikace s vysokým napětím, nebo v kondenzátorech v elektronickém průmyslu. Bod tání $-55,0^\circ\text{C}$. Bod varu je $241,7^\circ\text{C}$. [8,9]



Obr. 7: Molekula prophylenkarbonátu

Diethylkarbonát (DEC)

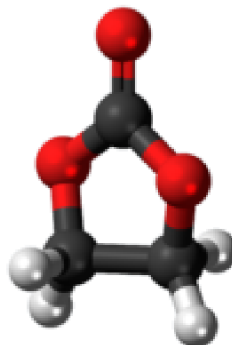
Diethylkarbonát je uhličitán, konkrétně ester kyseliny uhličitě a ethanolu. Jeho vzorec je $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$. Používá se jako rozpouštědlo a je jednou z hlavních složek elektrolytů v lithium-iontovém článku. Bod tání $-74,3^\circ\text{C}$. Bod varu je 126 až 128°C [8,9]



Obr. 8: Molekula diethylkarbonátu

Ethylenkarbonát (EC)

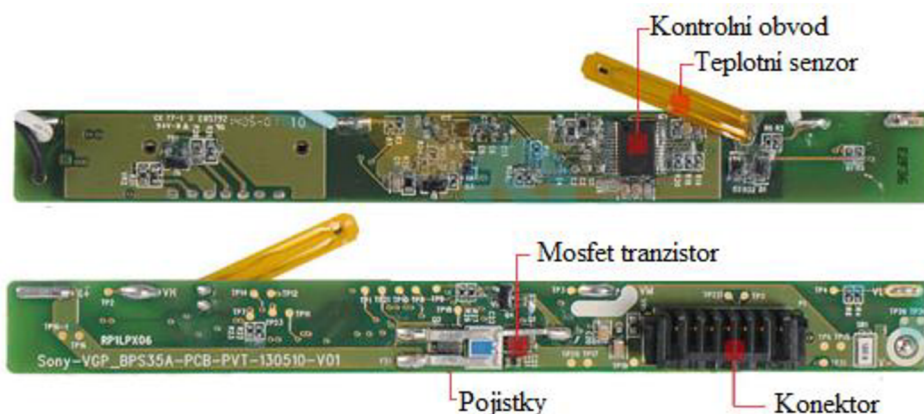
Ethylenkarbonát je organická sloučenina se vzorcem $(\text{CH}_2\text{O})_2$. Je velice polární (dipólový moment $5,53\text{D}$). Vyrábí se reakcí oxidu uhličitěho a ethylenoxidu. Ethylenkarbonát je ekologický materiál s výbornou rozpustností. Má vysoký bod tuhnutí a je rozpustný ve vodě. Používá se jako rozpouštědlo v elektrolytech. Bod tání $36,3^\circ\text{C}$. Bod varu je $248,2^\circ\text{C}$ [8,9]



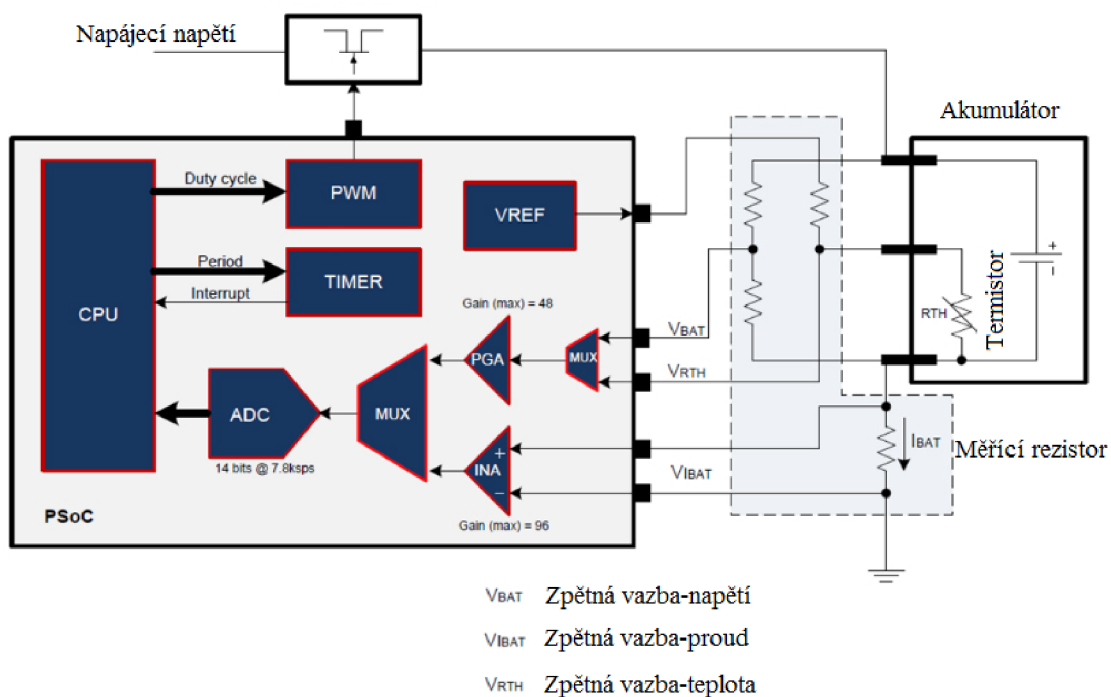
Obr. 9: Molekula ethylenkarbonátu

1.1.5 Řídicí elektronika (BMS)

V některých aplikacích je potřeba vyšší potenciál než má samostatný lithium iontový článek. Proto se pro zvýšení napětí používá sériové řazení článku. Často také v praxi můžeme narazit na sérioparalelní řazení, které zvýší nejen potenciál, ale i kapacitu výsledného akumulátoru. U složených akumulátorů z více článků je nutné použít obvody elektronické ochrany tzv. Battery management systém (BMS), a to hned z několika důvodů. Prvním je odpojení od zátěže při zkratu akumulátoru. Tuto poruchu stačí ošetřit pojistkou. Větší problémy vznikají při nabíjení článku. Je nutné zajistit, aby nedošlo k přebití článku, což by mohlo způsobit poškození akumulátoru, v horším případě explozi. Z tohoto důvodu je použita elektronika, která měří napětí, proud a teplotu na jednotlivých člancích akumulátoru Obr. 10. Při vyhodnocení zkratu, přehřátí nebo přebíjení článku, rozepne obvod pomocí výkonových mos-fet tranzistorů, a odpojí tak celý obvod. V elektronice se také často vyskytuje EEPROM paměť, do které řídicí obvod zapisuje počet nabíjecích a vybíjecích cyklů akumulátoru. Po překročení stanoveného počtu cyklů řídicí obvod pomocí mos-fet tranzistorů rozpojí akumulátor.



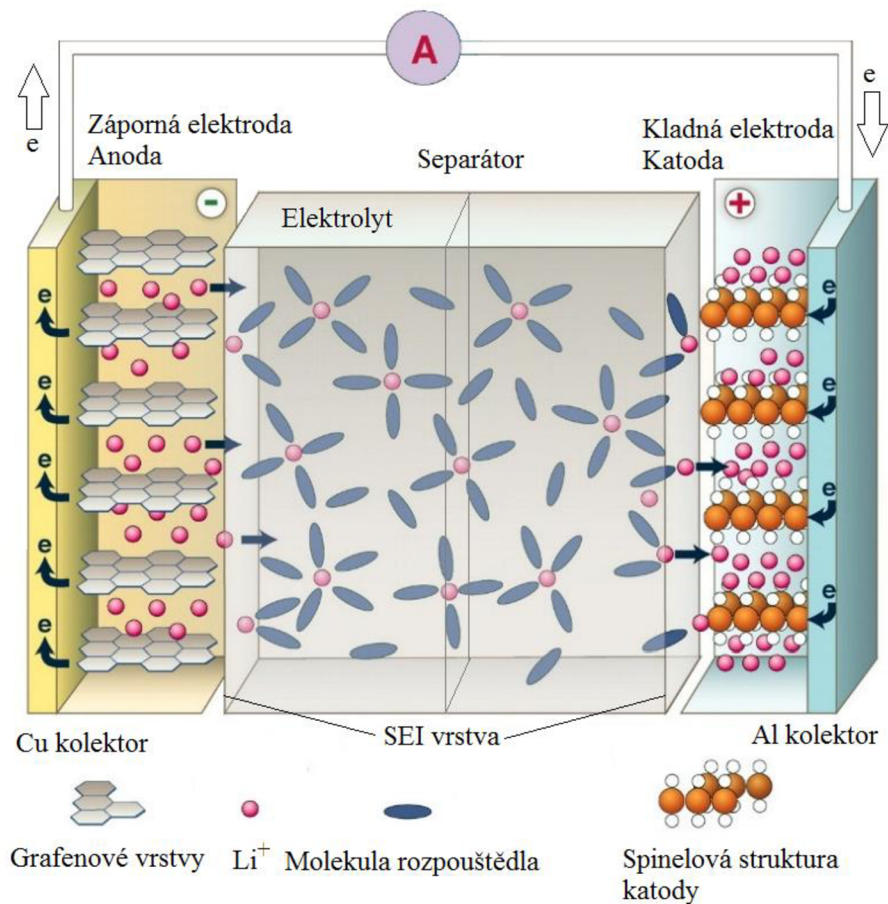
Obr. 10: Řídicí elektronika při použití více článků



Obr. 11: Blokové schéma řídicí elektroniky (BMS) pro jeden Li-ion článek [10]

1.2 Princip

Při nabytém akumulátoru jsou ionty Lithia uloženy v záporné elektrodě. Při připojení zátěže dojde k uzavření elektrického obvodu, a během vybíjení se ionty lithia přesouvají ze záporné elektrody do struktury kladné elektrody. Tento děj je znázorněn na Obr. 12. Při tomto procesu dochází k vyrovnávání potenciálů přes připojenou zátěž (průchod proudem). Při nabíjení se tento děj otočí. Ionty lithia se z kladné elektrody přesouvají zpět do struktury záporné elektrody.



Obr. 12: Princip Li-ion článku (vybíjení) [11]

Základní elektro-chemické děje pro kladný elektrodový materiál LiCoO_2 a záporný C_6 .

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



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



Základní elektro-chemické děje pro kladný elektrodový materiál LiFePO_4 a záporný C_6 .

Při nabíjení na kladné elektrodě dochází k oxidaci (5), a na záporné dochází k redukci (6).



Při vybíjení na kladné elektrodě probíhá redukce (7), a na záporné oxidace (8).



1.3 Výhody

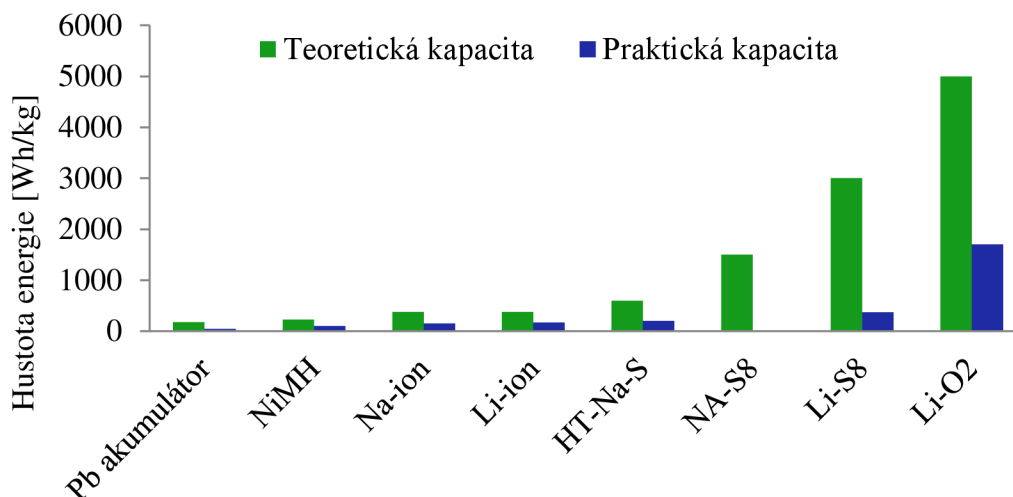
- mohou být vyráběny v různých tvarech a velikostech, tím šetří místo v zařízení
- jejich poměr uchované energie na hmotnost je lepší než v jiných technologiích
- netrpí paměťovým efektem
- samovybíjení je jen přibližně 5 % kapacity za měsíc
- vysoké pracovní napětí článku
- neobsahují toxické prvky

1.4 Nevýhody

- stárnutí baterie od okamžiku vyrobení (rychlost stárnutí závisí na podmínkách skladování, především na teplotě a stavu nabití)
- při nabití na 100 % po dlouhou dobu ztratí asi 20 % kapacity za rok
- vysoká minimální pracovní teplota (-20 °C)
- musí obsahovat elektroniku, která hlídá přebíjení nebo podvybíjení, při podvybíjení pod povolenou mez dojde k poškození akumulátoru
- nejsou tak odolné jak ostatní typy (teplota, mechanické poškození)
- maximální vybíjecí proud je omezen v závislosti na použitých materiálech 2 až 10C

1.5 Srovnání různých druhů akumulátorů

Akumulátory můžeme srovnávat podle principu, použití, tvaru, ceny, maximální zatížitelnosti, pracovní teploty, pracovního napětí a dalších parametrů. Velmi důležitá vlastnost akumulátoru je poměr uchované energie k jeho hmotnosti (Wh/kg). Srovnání některých vybraných akumulátorů podle hustoty uchované energie je znázorněno na Obr. 13.



Obr. 13: Srovnání kapacit různých akumulátorů [12, 13]

Z grafu je vidět, že olověný akumulátor má nejmenší poměr výkonu a hmotnosti. Tento typ akumulátoru je velmi rozšířený díky dobře zvládnuté technologii výroby, což znamená výborný poměr ceny k výkonu. Jeho elektrody jsou na bázi olova, a elektrolytem je 35 % roztok kyseliny sírové. Tento typ akumulátoru se používá jako startovací akumulátor, protože jeho maximální zatížitelnost je desetinásobek jeho kapacity. Nikl metal hybridový akumulátor (NiMH) má poměr energie k hmotnosti kolem 100 Wh/kg. Je to poměrně rozšířený typ článku. Oproti starším NiCd akumulátorům má asi 2,5 x větší kapacitu. Dokáže dodávat vysoké proudy, a má dlouhou životnost, která je kolem 1000 nabíjecích cyklů.

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

Tab. 1: Přehled základních parametrů vybraných akumulátorů

Druh akumulátoru	Olověný	Ni-MH	Li-ion
Hustota energie (Wh/kg)	40	60-120	170
Hustota energie (Wh/l)	60-100	170-240	240-400
Napětí článku (V)	2,105	1,2	3,7
Počet nabíjecích cyklů	500-800	500-1000	500-1500
Samovybití za měsíc	3-20 %	30 %	Do 5 %
Pracovní teplota	-40°C až +60°C	0°C až +40°C	-20°C až +60°C
Maximální zatížitelnost	10 C	20 C	2C až 10C
Cena za 1 kWh (Kč)	200	430	450

1.6 Kapacita anodových materiálů

Kapacita je schopnost akumulovat elektrický náboj. V případě materiálů tvořící zápornou elektrodu je to schopnost pojmout co největší množství lithiových iontů do struktury a zase je vydat. Pro výpočet teoretické kapacity elektrodového materiálu se používá vzorec (10) odvozený z Faradayova druhého zákona. Faradayova konstanta je dána součinem elementárního náboje a Avogardovy konstanty vzorec (9).

$$F = q \cdot N_A [C \cdot mol^{-1}] \quad (9)$$

kde

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

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

$$Q = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} [mA \cdot h \cdot g^{-1}] \quad (10)$$

kde

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

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

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

Výpočet teoretické kapacity LTO a grafitu C_6

Nestechiometrická sloučenina LiC_6

$$Q = \frac{n \cdot q \cdot N_A}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 6,0221415 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}}{3600 \cdot 72,064 \cdot 10^{-3}} = 372 \text{ mAh} \cdot g^{-1} \quad (11)$$

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

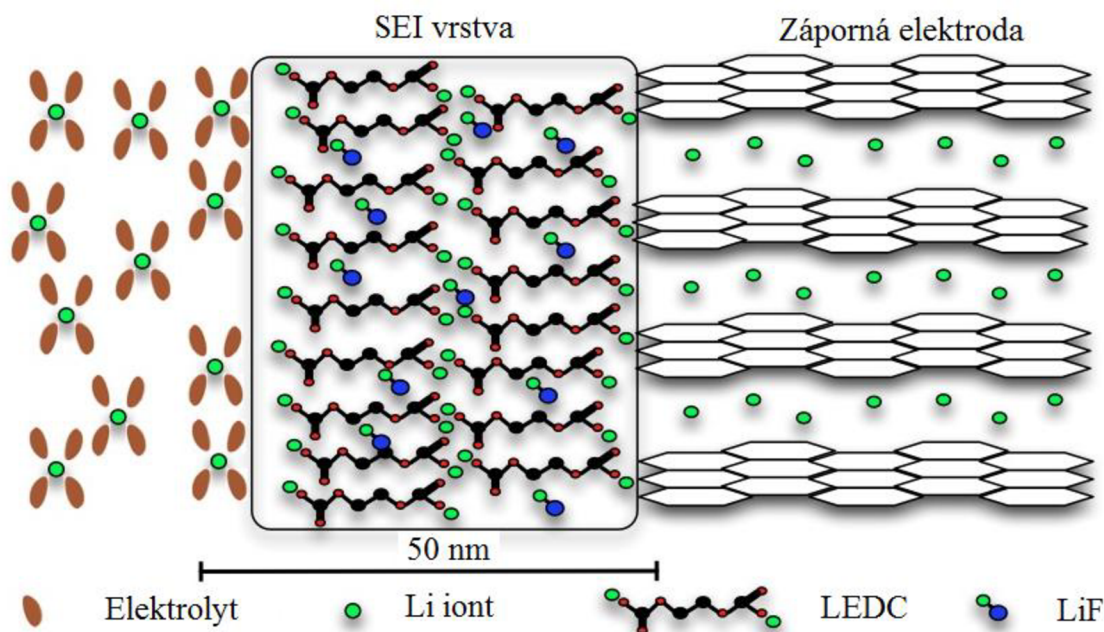
$$Q = \frac{n \cdot q \cdot N_A}{3600 \cdot M} = \frac{3 \cdot 6,0221415 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}}{3600 \cdot 459,91 \cdot 10^{-3}} = 175 \text{ mAh} \cdot g^{-1} \quad (12)$$

Tab. 2: Základní vlastnosti vybraných záporných elektrodových materiálů

Anodový materiál	$Li_7Ti_5O_{12}$ (LTO)	TiO_2+ Grafen	LiC_6	$Li_{22}Si_5$	Li	$Li_{22}Sn_5$
Teoretická kapacita [mAh.g ⁻¹]	175	330	372	4200	3862	994
Objemové expanze [%]	2-3	2-3	4-12	400	100	260
Potenciál Li vs. Li ⁺ [V]	1,55	1,0 až 3,0	0	0,4	0	0,6

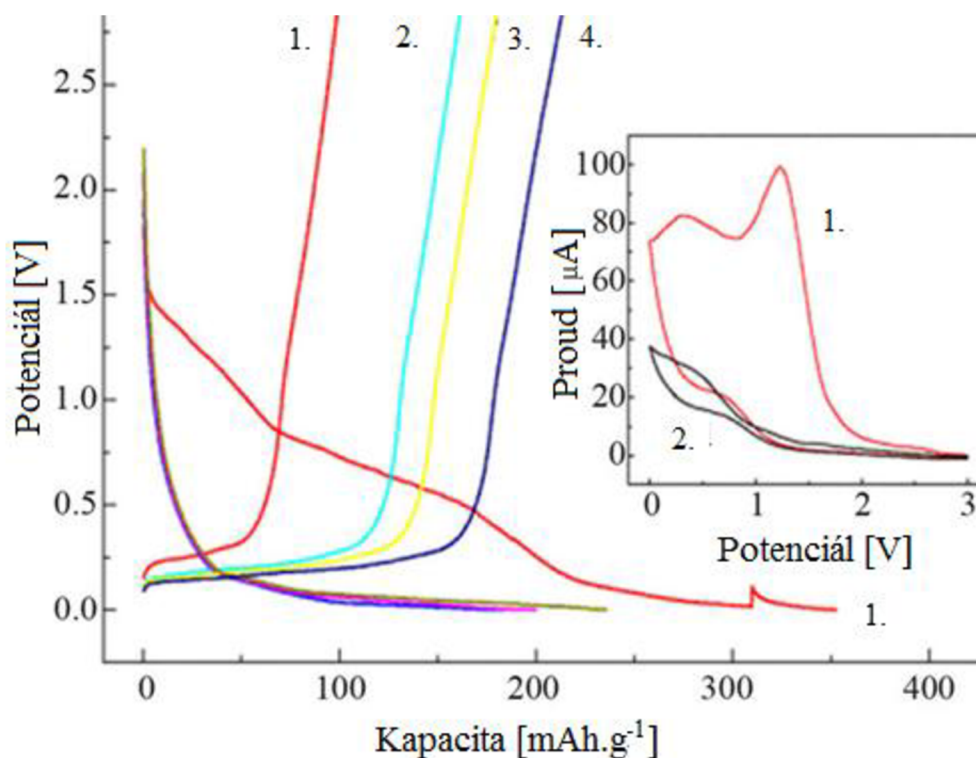
2 VRSTVA NA ROZHRANÍ ELEKTRODY A ELEKTROLYTU (SEI)

Solid electrolyte interface (SEI) je vrstva, která se tvoří na rozhraní elektrody a elektrolytu Obr. 14. Tvoří se jak na záporné elektrodě, tak i na kladné a velmi důležitá pro funkci lithium iontových akumulátorů. Přes SEI vrstvu mohou procházet lithiové ionty, ale elektrony touto vrstvou projít nemohou. Její chemické a fyzikální vlastnosti se liší v závislosti na pracovním potenciálu elektrod. Tato vrstva vzniká při reakci elektrolytu s elektrodou při prvním nabíjecím a vybíjecím cyklu. Tento proces se nazývá formátování. SEI vrstva vzniká na povrchu elektrody rozkladem elektrolytu a elektrody. Vytvořením této vrstvy se spotřebuje asi 15 až 45 % celkové kapacity akumulátoru. Kolik kapacity se spotřebuje na vytvoření SEI vrstvy, závisí na ploše mezi elektrodou a elektrolytem. Čím větší je tato plocha, tím větší musí být plocha SEI vrstvy, a tím je i větší spotřeba kapacity na její vytvoření.



Obr. 14: SEI vrstva [14]

Vlastnosti SEI vrstvy jako jsou složení, morfologie, hustota a tloušťka mají velký vliv na kapacitu lithium iontového článku. Vliv na kapacitu má i poškození této vrstvy. Při namáhání elektrody může dojít k popraskání této vrstvy. Na poškozených místech se vrstva opět obnoví, ale spotřebuje při tom další ionty lithia, a tím se kapacita článku sníží. Kapacita akumulátoru se snižuje s časem, protože tloušťka SEI vrstvy s časem roste. Složení SEI vrstvy je závislé na rozpouštědlech, které jsou použita v elektrolytu a na použité lithiové soli. Do elektrolytu je možné přidat přísady, které ovlivní tloušťku a stabilitu SEI vrstvy. V grafu na Obr. 15 je vidět pokles kapacity během formovacího cyklu (1. cyklus).

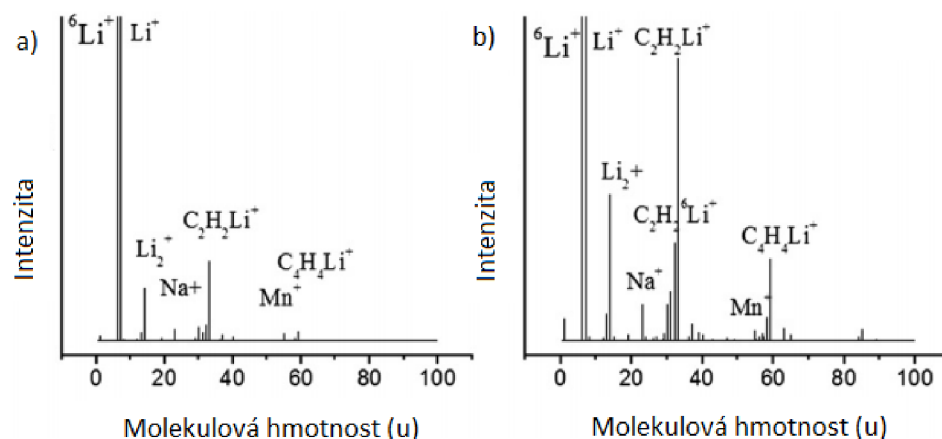


Obr. 15: Velké ztráty kapacity při formování SEI způsobené velkým měrným povrchem materiálu elektrody [15]

2.1 Složení SEI vrstvy

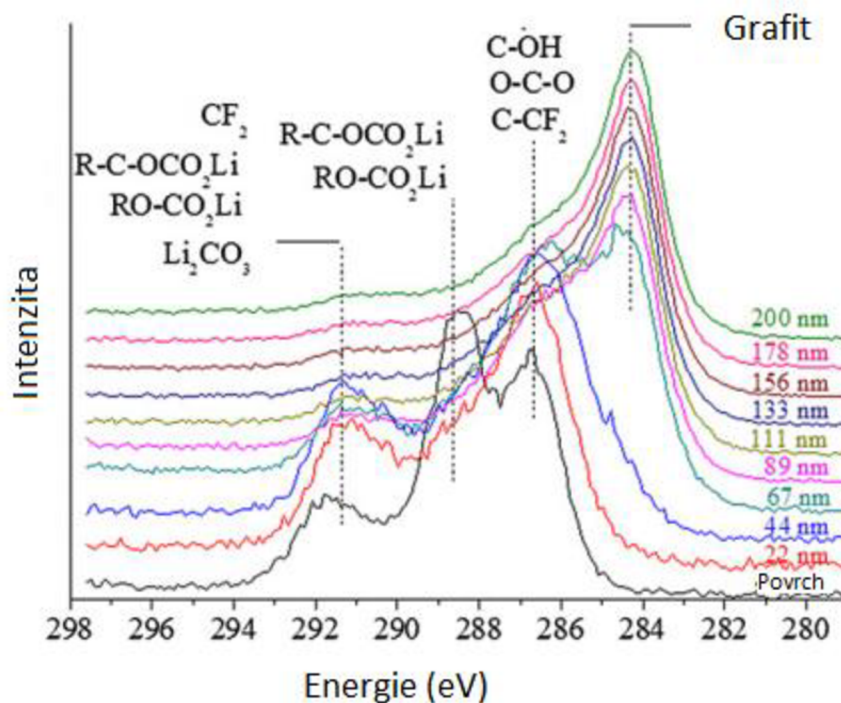
Formace, složení, vlastnosti a stabilita SEI vrstvy je velmi důležitý proces vedoucí k prodloužení životnosti a cyklické stabilitě lithium iontových akumulátorů. Proto byly použity nejrůznější techniky pro výzkum této vrstvy jako SEM (rastrovací elektronová mikroskopie), FTIR (Fourierova transformace infračervené spektroskopie). FTIR metodou se zjistilo, že SEI vrstva se z hlavní části skládá z $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ obsahující Li_2CO_3 a z LiF , a to u elektrolytů založených na bázi ethylen karbonátu (EC). U elektrolytů založených na bázi propylen karbonátu (PC) je hlavní složka SEI vrstvy $\text{R-C-OCO}_2\text{Li}$. Kompozice SEI vrstvy je ovlivněna rozkladem soli LiPF_6 , která je obsažena ve všech komerčních lithium iontových akumulátorech. [16]

Složení SEI vrstvy závisí také na opotřebení akumulátoru. U komerčně prodáváného akumulátoru se zápornou elektrodou tvořenou grafitem, kladnou elektrodou tvořenou $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ a elektrolytem se složením $\text{LiPF}_6\text{-EC:PC:DEC}$ bylo pomocí statické TOF-SIMS zjištěno složení SEI vrstvy viz Obr. 16.



Obr. 16: Složení SEI vrstvy a) neopotřebovaný akumulátor, b) opotřebovaný akumulátor [15]

Na Obr. 16 je vidět rozdíl mezi složením SEI vrstvy na záporné elektrodě opotřebovaného a nového akumulátoru, který byl pouze naformátován. U obrázku 15 b) je vidět zvýšená intenzita Li_2^+ po cyklování akumulátoru, která znamená růst LiF v SEI vrstvě. SEI vrstva je tvořena různými sloučeninami, které jsou na sebe vrstveny. To znamená, že složení SEI vrstvy se mění v závislosti na její tloušťce. Obr. 17 zobrazuje složení SEI vrstvy záporné elektrody neopotřebovaného akumulátoru v závislosti na hloubce zkoumané oblasti.



Obr. 17: Složení SEI vrstvy v různých hloubkách[15]

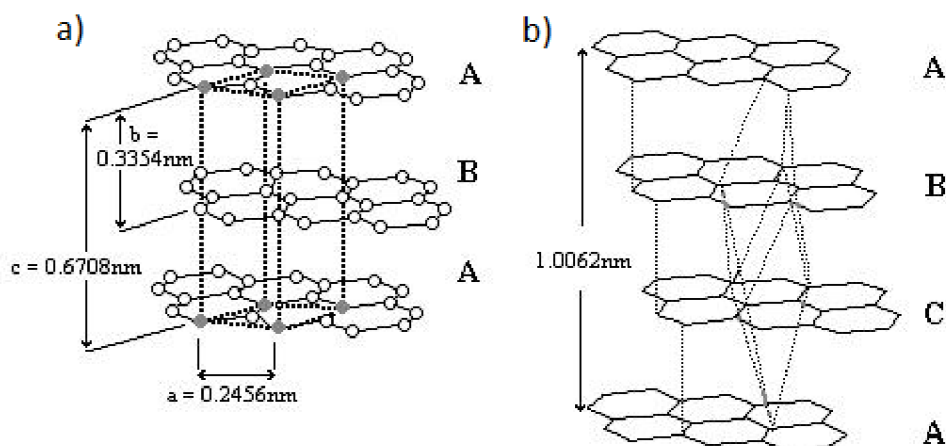
3 ZÁPORNÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY PRO LITHIUM IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Záporný elektrodový materiál musí poskytovat vysokou kapacitu pro ukládání lithiových iontů, a usnadnit šíření do struktury materiálu. Velké nároky jsou také kladeny na co nejvíce nabíjecích a vybíjecích cyklů, musí mít co největší kapacitu na jednotku hmotnosti, a poskytovat co největší proudovou zatížitelnost. Lithium iontový akumulátor musí být i cenově dostupný a bezpečný.

Grafit

Uhlík tvoří dvě základní krystalické formy. Jedna se nazývá diamant, a představuje jeden z nejvzácnějších a nejdražších minerálů. Další krystalickou formou je grafit. Grafit je minerál, který se vyskytuje v mnoha lokalitách po celé Zemi. V současnosti se používá u komerčně vyráběných akumulátorů jako záporná elektroda. Důvodem jsou jeho vlastnosti jako velmi dobrá tepelná i elektrická vodivost, odolnost vůči vysokým teplotám, chemická odolnost, a při interkalaci lithia do jeho struktury se jeho objem zvětší jen asi o 4-12 %. Grafit můžeme rozdělit na syntetický a přírodní. Velkou výhodou přírodního grafitu oproti syntetickému je jeho nízká cena. Ta je způsobena tím, že proces čištění přírodního grafitu je mnohem jednodušší, než výroba syntetického grafitu. Srovnání cen různých typů grafitu je uvedeno v Tab. 3. V současnosti je nejvíce saturovaná stabilní fáze grafitu LiC_6 . Z toho lze spočítat viz rovnice (11), že teoretická kapacita grafitu je 372 mAh.g^{-1} .

Grafit je složen z jednotlivých grafenových rovin, které jsou na sebe vrstveny v různých uspořádáních. Jednotlivé grafenové vrstvy jsou označeny indexy A, B nebo C. Tyto indexy představují roviny, které jsou od sebe posunuty v ose z o $0,3354 \text{ nm}$. Na Obr. 18a) je vidět uspořádání typu A-B-A, toto uspořádání je hexagonální. Grafenové vrstvy jsou vždy přes jednu přesně nad sebou. Na Obr. 18b) je pak vidět uspořádání typu A-B-C-A. Mezi jednotlivými typy struktur lze přecházet posunutím grafenových vrstev. Můžeme tak získat struktury typu A-A-A, A-B-A, A-B-C-A



Obr. 18: Uspořádání grafenových vrstev a) Hexagonální uspořádání, b) Klecová struktura [16]

Tab. 3: Srovnání cen vybraných komerčně dostupných grafitových materiálů [17]

Typ grafitu	Obchodní označení	Přibližná Cena [kč.kg ⁻¹]
Vločkový grafit	635 Fine Flake	640
Amorfní grafit	205 Graphite	590
Žilní grafit	Vein Graphite	1000
Expandovaný grafit	3775 SEFG	970
Syntetický grafit	Nano307	2280

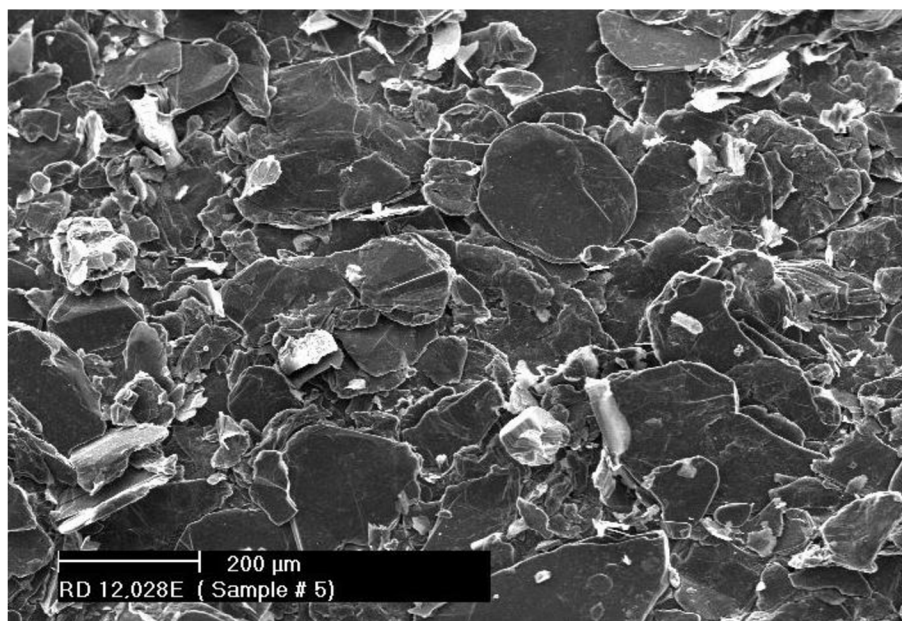
3.1 Přírodní grafit

Přírodní grafit je grafit vytvořený přirozeně. Vzniká při přeměně usazených hornin ze zbytků organických látek. Hlavními předpoklady pro vznik přírodního grafitu jsou vysoká teplota a tlak. Přírodní grafit je významným průmyslovým minerálem, a má širokou oblast použití. Využívá se například v elektronice, při zpracování kovů, maziva atd. Vyskytuje se po celém světě ve třech základních formách.

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

3.1.1 Vločkový grafit

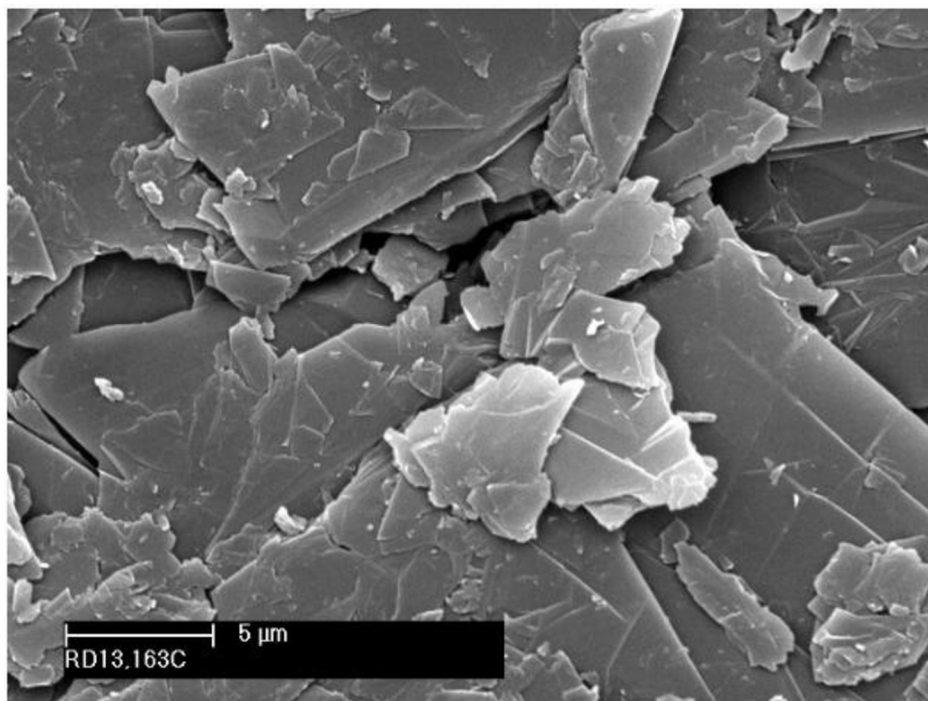
Vločkový grafit je nejznámějším typem přírodního grafitu a tvoří asi 40 % trhu s grafitem. Tento grafit má obsah čistého grafitu 80-98 %. Jak název napovídá, vločkový grafit má vločkovou strukturu přirozeně se vyskytující na grafitu. Vločky jsou v rozmezí od velikosti 2 μm do 800 μm . Velikost vloček je velmi důležitým parametrem, ovlivňující vlastnosti materiálu. Vhodným postupem lze vyrábět malé vločky z velkých, ale z malých vloček už velké vyrobit nejdou. [18]



Obr. 19: Vločkový grafit [19]

3.1.2 Žilní grafit

Nejvzácnější a nejcennější formou grafitu je žilní grafit. Tento grafit má největší čistotu a největší zastoupení krystalické struktury v materiálu. Žilní grafit se těží především na Srí Lance. Tento grafit je velice ceněný a vyhledávaný, protože jeho čistota je klíčovým parametrem, který snižuje náklady na jeho další zpracování.[18]



Obr. 20: Žilní grafit[20]

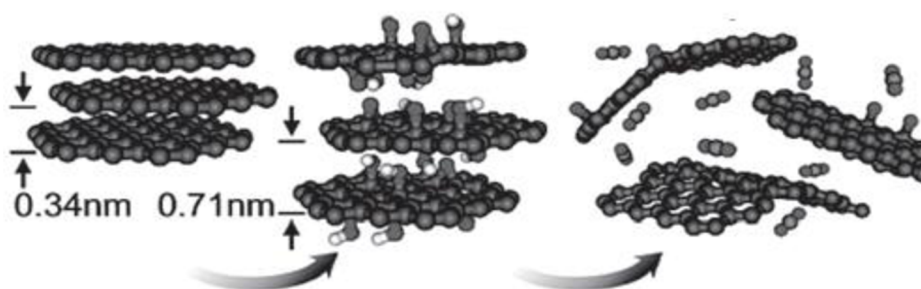
3.1.3 Mikrokrytalický grafit (amorfní)

Amorfní forma grafitu je nejméně ceněná, ale nejvíce se vyskytující forma grafitu. Cena amorfního grafitu se pohybuje kolem 660kč za kilogram. Tvoří asi 60 % trhu s grafitem. Obsahuje mnohem více popelu než jiné formy grafitu. Amorfní grafit obsahuje asi 70-75 % uhlíku a je používán jako mazivo, při výrobě těsnění nebo při výrobě oceli. [18]

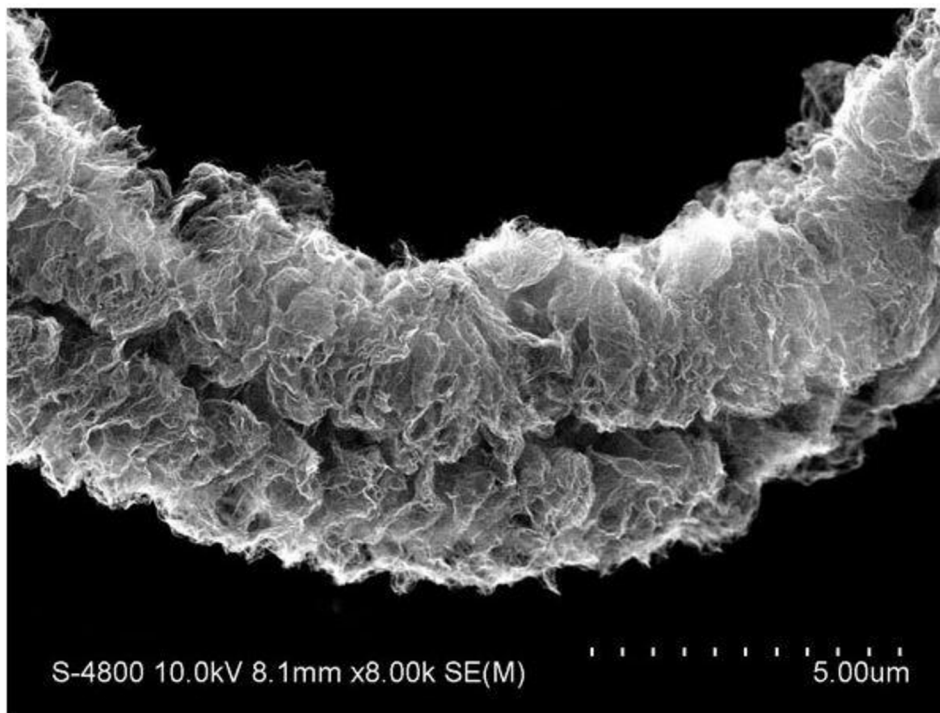
3.1.4 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit je vločkový grafit, který zvětšil svůj objem. Jeho cena se pohybuje kolem 1000kč za kilogram. Toho lze dosáhnout zvětšením vzdálenosti mezi jednotlivými grafenovými vrstvami Obr. 21. Toho lze dosáhnout několika způsoby. První způsob spočívá v ponoření očištěného grafitu do roztoku kyseliny chromové a následně do kyseliny sírové. Tím dojde k roztažení rovin struktury grafitu tedy k expandaci. Další způsob je smícháním grafitu s kyselinou sírovou a následně se směs nechá oxidovat peroxidem vodíku. Po zreagování se tato hmota vloží do pece. Po prudkém zahřátí (kolem 800°C) asi na 30 vteřin molekuly interkalátu přejdou do plynného skupenství a tím zvětší svůj objem asi tisíckrát. Síla tvořená tímto plynem stačí k odtažení jednotlivých grafenových vrstev od sebe. Tímto procesem zvětší grafit svůj povrch asi desetkrát. Velikost expanze ovlivňují faktory, jako jsou velikost vloček grafitu, teplota a rychlost změny teploty.

Při výrobě expandovaného se dále používají techniky čištění pro získání čistého expandovaného grafitu. Jednou z možností je vyžít expandovaný grafit při teplotách 400 až 1000°C v ochranné CO₂ atmosféře. Touto metodou reaguje kyslík se sírany, výsledný plyn je odváděn pryč.



Obr. 21: Expandování grafitu [21]

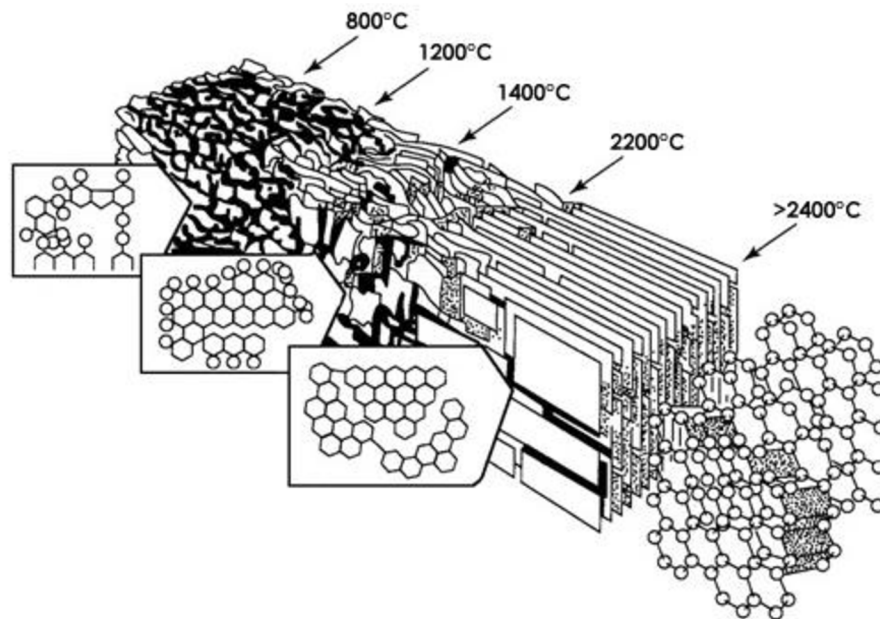


Obr. 22: Expandovaný grafit (SEM) [22]

3.2 Syntetický grafit

Syntetický grafit je člověkem vyrobená látka vzniklá zpracováním amorfních uhlíkových materiálů za pomoci vysoké teploty. Jeho cena se pohybuje kolem 1500kč za kilogram. Pro zpracování se používají různé materiály, které mohou být na bázi ropy, uhlí nebo jiných přírodních nebo syntetických materiálů. V některých případech lze grafit vyrobit i pyrolýzou uhlíkatého plynu jako je acetylen. Hlavním kritériem je, že materiál pro výrobu grafitu musí obsahovat uhlík. Grafit je specifická forma uhlíku, která může být vyrobena jen z látek obsahující uhlík.[23]

Abychom z uhlíku udělali grafit, musí uhlík projít procesem grafitalizace. Proces grafitalizace je znázorněn na Obr. 23. Grafitalizace je teplotní úprava uhlíkatých materiálů. Přírodní grafit se tvořil v teplotách kolem 750 °C a tlaku 75 000 psi po miliony let. Tento proces urychlíme, když grafitalizace proběhne za teplot asi od 2300 do 3000 °C. Vysoká teplota je potřeba, aby se atomy uhlíku mohly uspořádat do grafitové krystalové mřížky. Ne každý druh uhlíku je vhodný pro výrobu grafitu. Grafitalizace dovoluje jen omezený pohyb atomů uhlíku. Proto dělíme uhlík na „tvrdý“ a „měkký“. Tvrdý uhlík lze jen obtížně grafitalizovat, protože jeho krystalické části jsou orientovány nahodile a chemická spojení mezi nimi jsou dosti silná aby grafitalizaci odolala.



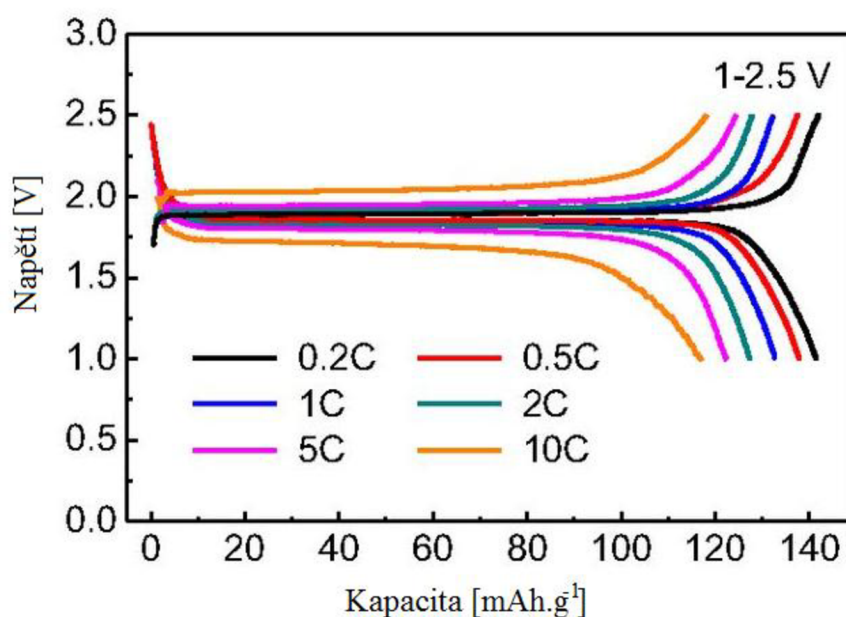
Obr. 23: Proces grafitalizace amorfního uhlíku [24]

Typické části grafitalizace jsou:

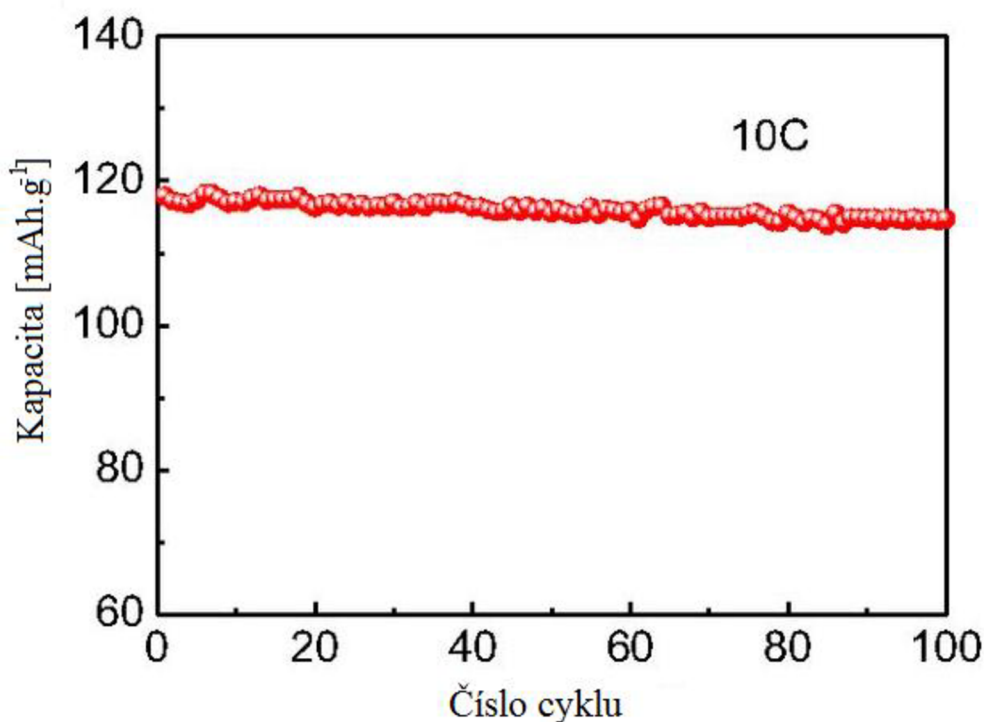
- 900 – 1200 °C – po překročení kalcinační teploty se začíná tvořit grafitová struktura
- 1500 – 200 °C – dochází k uvolnění síry a vodíku z pojiva, nastává nevratná objemová expanze
- nad 1800 °C – dochází ke zrychlení tvorby grafitové struktury
- nad 2600 °C – objemová expanze se ustálí a převládá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

3.3 Lithium titan oxide (LTO)

LTO se jako elektrodový materiál pro běžné použití používá jen zřídka, a to především pro jeho vyšší cenu oproti grafitovým materiálům. Akumulátory s elektrodovým materiálem LTO mají významné výhody oproti akumulátorům s jiným elektrodovým materiálem. Mezi hlavní výhody patří vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. To je způsobeno tím, že při nabíjení a vybíjení LTO je jen velmi malá změna objemu (2-3 %). Další podstatná výhoda je, že akumulátor s LTO má podstatně větší proudovou zatížitelnost, která je kolem 10 C. Proto se dá vybit a nabít velmi rychle. Na Obr. 24 jsou nakresleny vybíjecí charakteristiky pro různé vybíjecí proudy. Tyto akumulátory jsou ekologičtější, bezpečnější a mají nízkou minimální pracovní teplotu (-30 °C). Na Obr. 25 je potom vynesena závislost kapacity na počtu provedených nabíjecích a vybíjecích cyklů. Po tisíci cyklech (10 C) klesne kapacita LTO materiálu asi o 30 %.



Obr. 24: Vybíjecí charakteristika LTO materiálu [25]

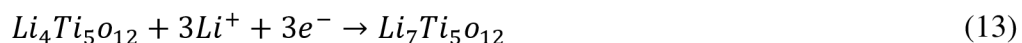


Obr. 25: Vliv počtu cyklů na kapacitu [25]

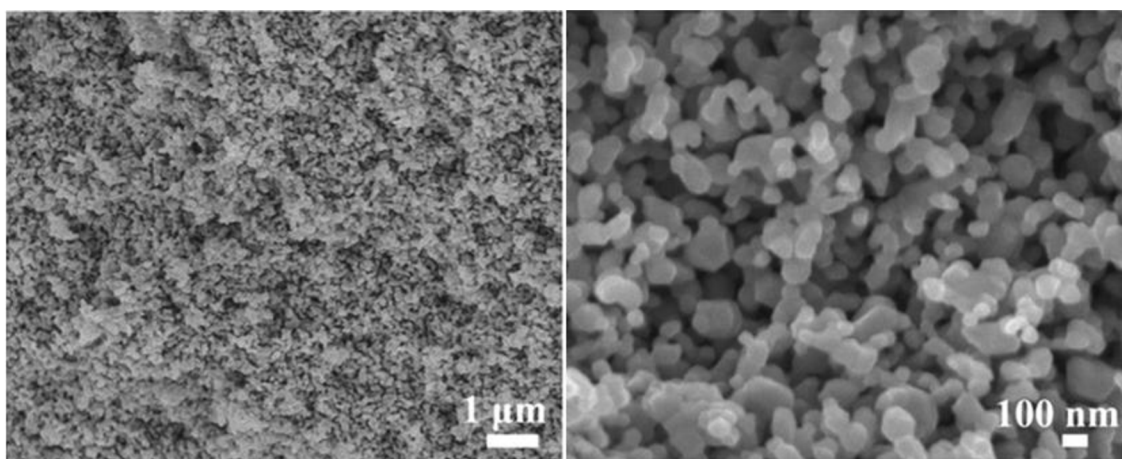
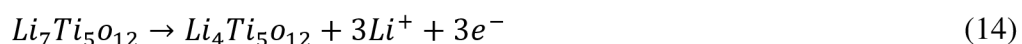
Oproti grafitu nemá LTO vrstvenou strukturu, ale strukturu spinelovou. Krystalizuje v krychlové soustavě. Jako nejvhodnější materiál na bázi oxidu titaničitého je považován spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Plochy těchto krystalů jsou tvořeny pravidelnými osmistěny v případě nabitého materiálu a čtyřstěny v případě vybitého viz Obr. 27. V průběhu interkalačního procesu zůstane struktura LTO téměř beze změny. Tento materiál má vysoký pracovní potenciál, který

je 1,55V vs. Li/Li⁺. Díky vysokému potenciálu je omezen výskyt dendritů. Důležitým parametrem je teoretická kapacita, která je u LTO jen 175 mAh.g⁻¹. To je jen přibližně polovina než u grafitových materiálů. Povrchová plocha LTO je přibližně 100m².g⁻¹, to je způsobeno jeho nanostrukturou, která je na Obr. 26.

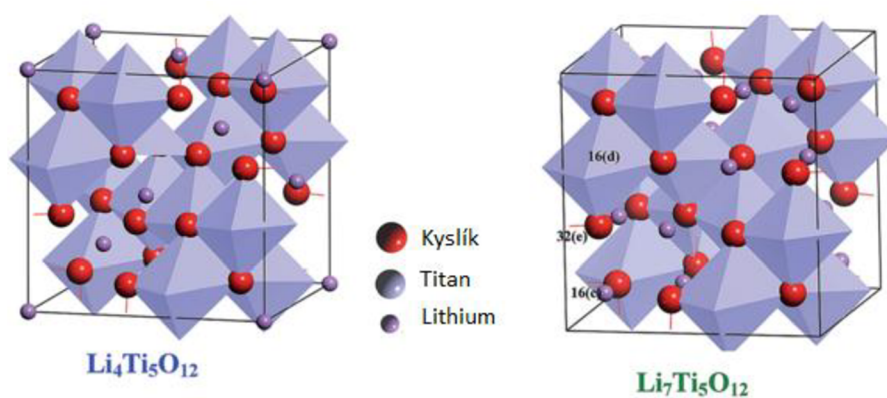
Při nabíjení Lithium iontového akumulátoru se zápornou elektrodou tvořenou materiálem Li₄Ti₅O₁₂ dochází na této elektrodě k redukci viz. elektrochemická rovnice (13). Jeden mol tohoto LTO materiálu může přijmout tři moly Li⁺.



Při vybíjení dochází na záporné elektrodě k oxidaci, viz. elektrochemická rovnice (14)



Obr. 26: Nanostruktura LTO (SEM) [26]



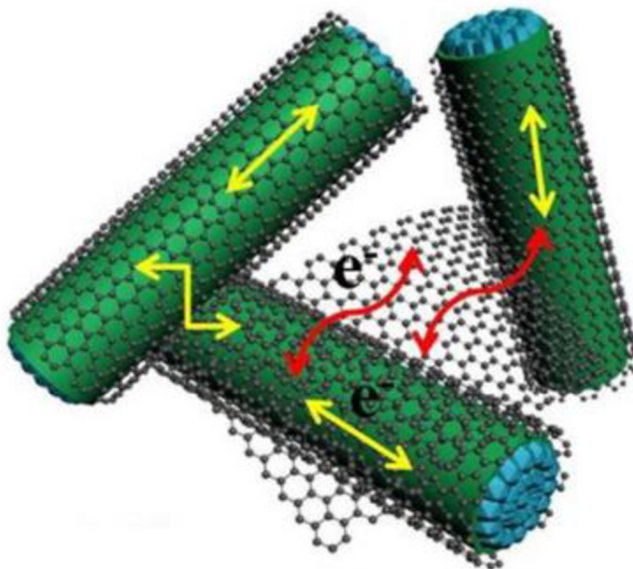
Obr. 27: Krychlový krystalografický systém LTO, nabitá a vybitá struktura materiálu [25]

3.4 Záporné elektrodové materiály ve fázi vývoje

Existuje celá řada materiálů a jejich modifikací, které se pro záporné elektrody používají. Pro komerční využití se většina těchto materiálů nehodí, protože nemají požadované vlastnosti, dosahují malé elektrodové vodivosti, mají velkou objemovou expanzi, malou kapacitu, nebo je jejich výroba příliš složitá a drahá.

3.4.1 Oxid titaničitý

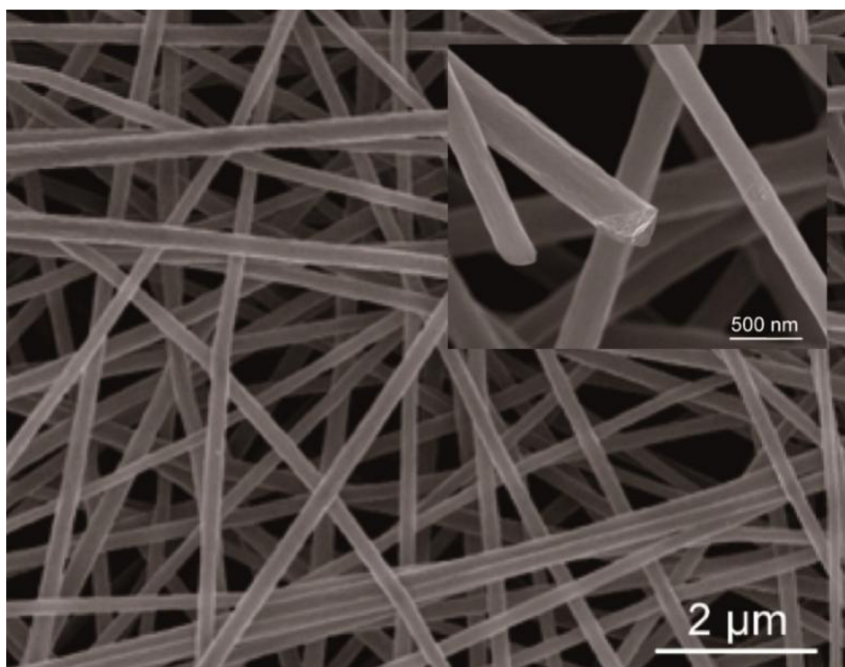
Oxid titaničitý je další velmi slibný materiál pro záporné elektrody, je vhodný pro hromadnou výrobu a je efektivní z hlediska nákladů na výrobu. Kromě toho se oxid titaničitý vyznačuje vynikající bezpečností a stabilitou. Má pracovní potenciál 1,5 V vs. Li/Li⁺. Dalšími výhodami jsou vysoká elektrická aktivita, silné oxidační schopnosti, dobrá chemická stálost a vysoká strukturální rozmanitost. Teoretická kapacita je 330 mAh.g⁻¹. Nicméně využít celého prostoru pro získání maximální kapacity je velice obtížné. Další vývoj TiO₂ z hlediska hustoty energie a počtu nabíjecích a vybíjecích cyklů může být dosažen tím, že se kombinují nanostruktury titanu s vodivými maticemi, jako je grafen. Na Obr. 28 je zobrazena struktura složená z nanotrubic TiO₂ o průměru 10 nm a grafenu. Získaná specifická kapacita materiálu byla více než 300 mAh.g⁻¹ s potenciálem od 1,0 do 3,0 V vs. Li/Li⁺. Stabilita byla prokázána v průběhu několika tisíc nabíjecích cyklů od nízkých až po vysoké proudy.[27]



Obr. 28: TiO₂ obalené grafenem [28]

3.4.2 Křemík

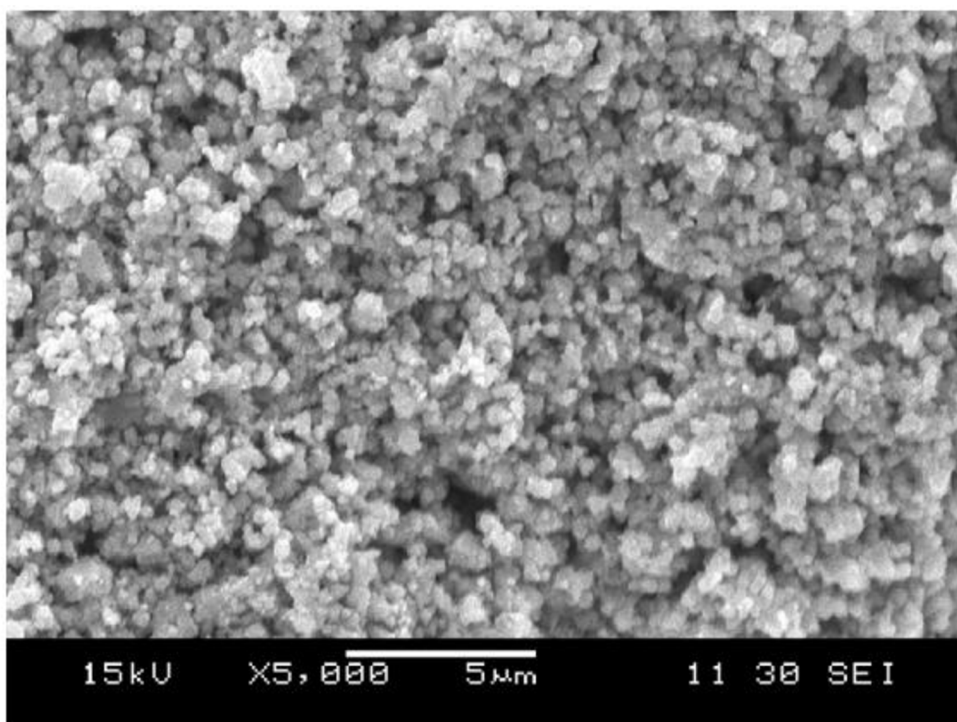
Křemík má nejvyšší teoretickou kapacitu $4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Pracovní potenciál je $0,4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ je velmi blízký grafitu. Další výhodou je, že křemík je na Zemi velké množství, proto je levný a šetrný k životnímu prostředí. Proto křemík patří mezi materiály, které slibují velké využití. Interkalace lithia do křemíku byla zkoumána mnoha společnostmi. Vysoká kapacita je důsledek tvorby sloučenin $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Nicméně kvůli velké změně objemu při vybíjení a nabíjení (400 %) se nedají jako elektrodový materiál použít. Proto se vytvořily různé modifikace, jako je uhlíková nanotrubička potažená křemíkem viz Obr. 18. Tento materiál ukázal schopnost velké reverzibilní kapacity ($3247 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Ve snaze zavést křemíkové nanotrubičky na komerční trh byla použita standardní kladná elektroda LiCoO_2 . Li-ion akumulátory založené na této technologii vykazovaly 10krát vyšší kapacitu a to i po 200 cyklech. [27]



Obr. 29: Uhlíkové nanotrubičky potažené křemíkem [29]

3.4.3 Oxid cínu

Teoretická kapacita tohoto materiálu je 1491 mAh.g^{-1} , ale v prvním cyklu, dochází k redukci SnO_2 na Sn a oxidy lithia. V tomto kroku dochází k nevratnému snížení kapacity. Z tohoto důvodu, se jako maximální teoretická kapacita tohoto materiálu udává 783 mAh.g^{-1} . Potenciál proti lithiu je u tohoto materiálu 0,6V. Kromě toho nastávají při interkalaci lithných iontů do struktury velké objemové změny (větší než 200%). Struktura tohoto materiálu je zobrazena na Obr. 30. Z těchto důvodů byly navrženy porézní nanostruktury a nanokompozity. Při použití nanoporézních kuliček o velikosti 100-300nm bylo dosaženo praktické kapacity 480 mAh.g^{-1} i po 50 cyklech. Pro zlepšení vlastností se experimentovalo s kombinací oxidu cínu a grafitu. U tohoto materiálu byla naměřena kapacita 507 mAh.g^{-1} i po 100. cyklu. Tento materiál je zatím stále v experimentální fázi.[27]

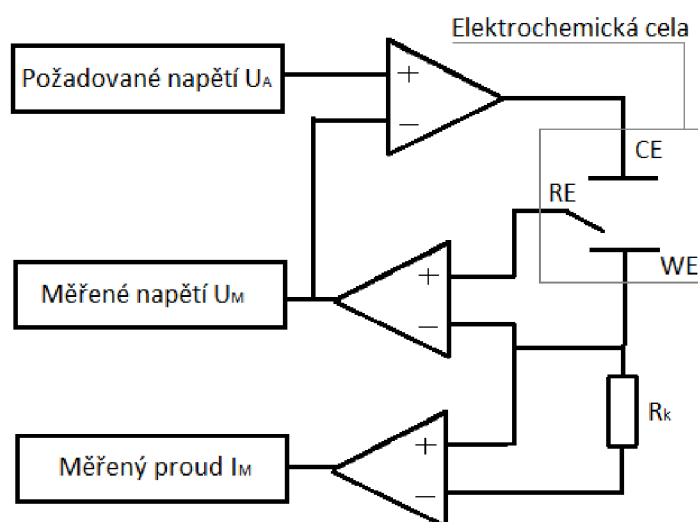


Obr. 30: SEM oxid cínu[30]

4 ELEKTROCHEMICKÉ TECHNIKY

4.1 Měřicí přístroj Potenciostat-Galvanostat

Potenciostat-galvanostat je měřicí přístroj, který slouží pro měření elektrochemických reakcí. Je schopen snímat měřené napětí a proud při obou polaritách. Jeho hlavní výhodou je téměř nekonečný vstupní odpor. Potenciostat-galvanostat je schopný měřit už velmi malé proudy, řádově pikoampéry. Také umí držet konstantní nastavený proud. Na Obr. 31 je zobrazeno zjednodušené schéma zapojení potenciostatu-galvanostatu v tříelektrodovém zapojení. WE je pracovní elektroda, RE je referenční elektroda a CE je protielektroda.



Obr. 31: Princip měření potenciostatu

4.2 Cyklická Voltametrie (CV)

Cyklická voltametrie je jednou z mnoha metod odvozených od polarografie, při které prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Při cyklické voltametii je zkoumaný materiál podroben potenciálu vloženému na elektrody následujícím způsobem. Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního ke zlomovému potenciálu (dopředný scan) a poté je snižován ke konečnému potenciálu. Počáteční potenciál je z pravidla shodný s konečným potenciálem, dopředný a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Podle potřeby se provádí jeden nebo více cyklů. Výsledkem CV je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí.[31]

4.3 Galvanostatické cyklování (GCPL)

Tato metoda spočívá v simulaci cyklického nabíjení a vybíjení akumulátoru. Měřeným vzorkem prochází předem definovaný proud s potenciálovým omezením při nabíjecím i vybíjecím cyklu. Během tohoto cyklování probíhá zaznamenávání potenciálu nezátíženého článku. Výsledkem galvanostatického cyklování se zjišťuje stabilita kapacity akumulátoru. [12]

4.4 Rate-Capability (RC)

Tato metoda sleduje proudové charakteristiky elektrody. Provádí se galvanostatickým cyklováním elektrody se změnou vybíjecího proudu. Měřený vzorek je nabíjen konstantním proudem. Vybíjecí proud se vždy po několika cyklech změní. Nejprve byl vybíjecí proud stanoven na 1C poté na 2C, 5C, 2C a nakonec opět na 1C.

4.5 Chronoamperometrie (CH)

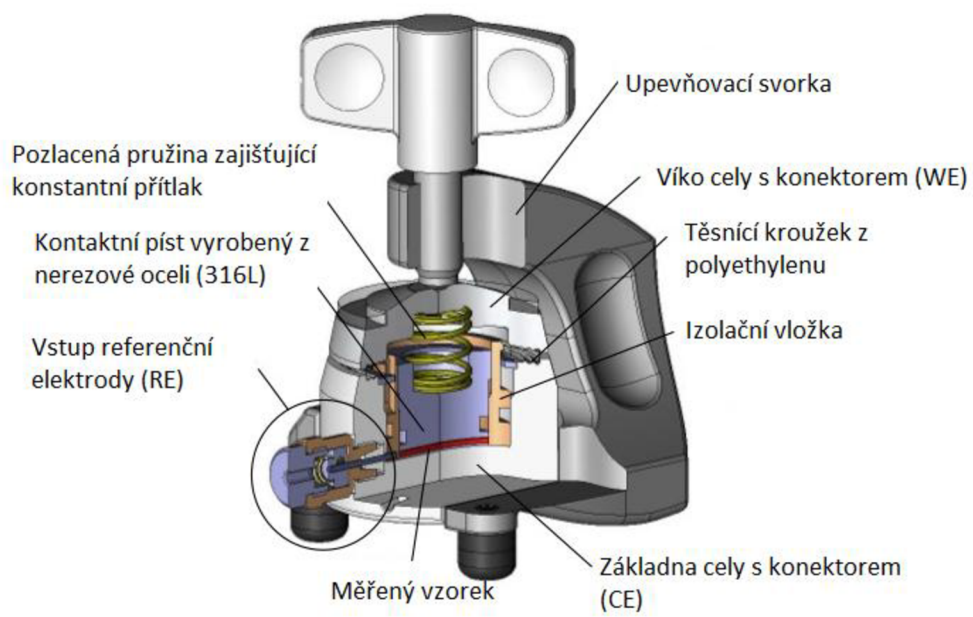
Chronoamperometrie je metoda, při níž zaznamenáváme proud procházející pracovní elektrodou v závislosti na skokové změně potenciálu na pracovní elektrodě. Proudová odezva v časové závislosti ukazuje gradient koncentrace nosičů náboje v blízkosti povrchu elektrody. Výsledkem měření touto metodou je stanovení difuzních koeficientů elektroaktivních prvků a stanovení plochy měřené elektrody. [12]

4.6 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda, při které jsou zjišťovány objemové a mezifázové vlastnosti materiálů. Metoda spočívá v průchodu sinusového signálu o různé frekvenci s malou amplitudou. Výsledkem měření je závislost komplexní impedance měřeného systému na frekvenci. Jednotlivé fyzikální děje se od sebe odlišují časovou konstantou polarizace. Díky této odlišnosti můžeme rozlišovat rychlé děje jako je difuze v elektrolytu (10^5 Hz) středně rychlé děje jako je přenos náboje (1 až 10^6 Hz) a pomalé děje, jako je difuze Lithných iontů do aktivního materiálu (1Hz a méně). [33]

4.7 Elektrochemická měřící cela

Všechna měření se provádí v elektrochemické cele, která disponuje třemi elektrodami RE, WE, CE. Pro výše popsané techniky bude stačit pouze dvou elektrodové zapojení. Složení elektrochemické cely je na Obr. 32.

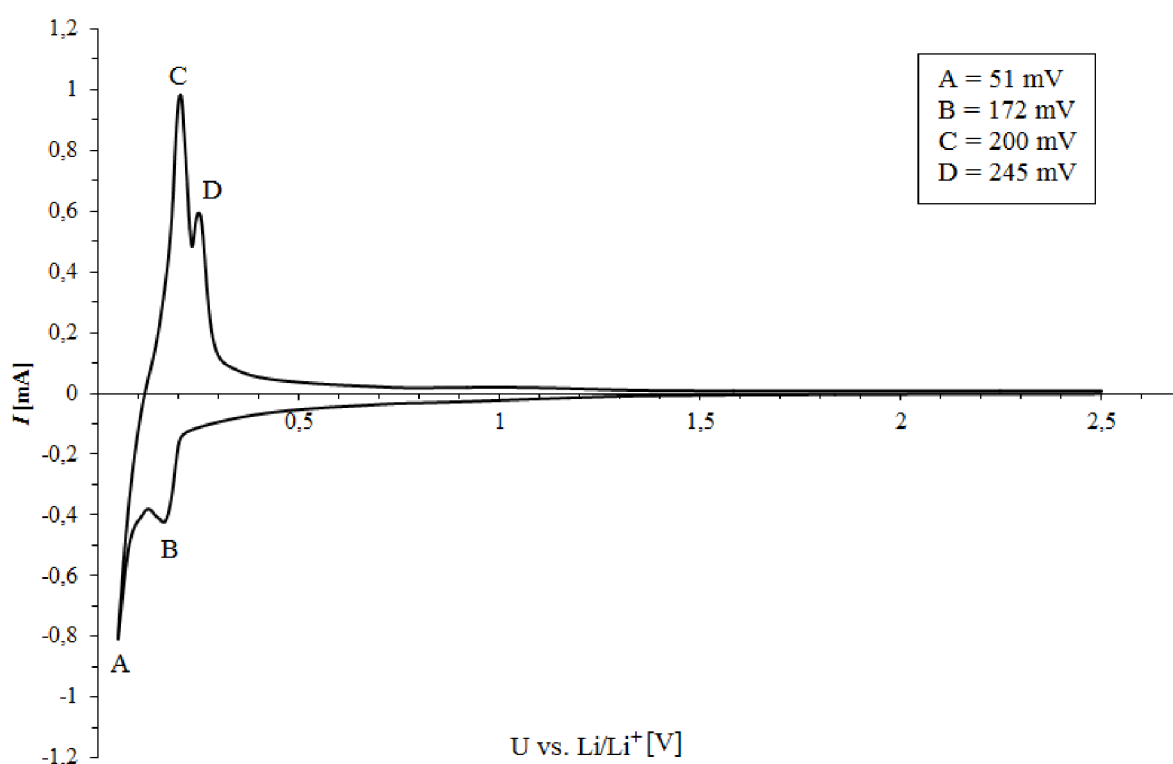


Obr. 32: Složení elektrochemické měřící cely [32]

5 PŘÍPRAVA ELEKTROD

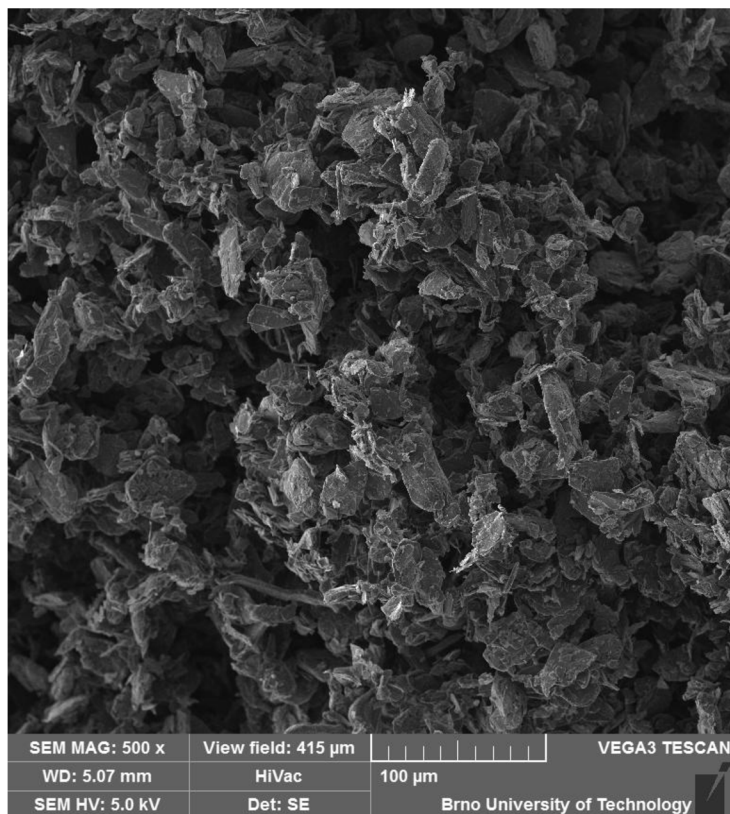
5.1 Měření materiálu

Pro měření byly použity dva typy přírodního grafitu. Prvním byl expandovaný grafit s označením 3775 od výrobce AsburyCarbon. Druhý materiál byl přírodní grafit s označením 280 H také od výrobce AsburyCarbon. Protokoly od obou výrobců jsou k dispozici v příloze. Rozdíly ve struktuře těchto materiálů jsou především ve velikosti zrn grafitu a tím i měrný povrch materiálů.

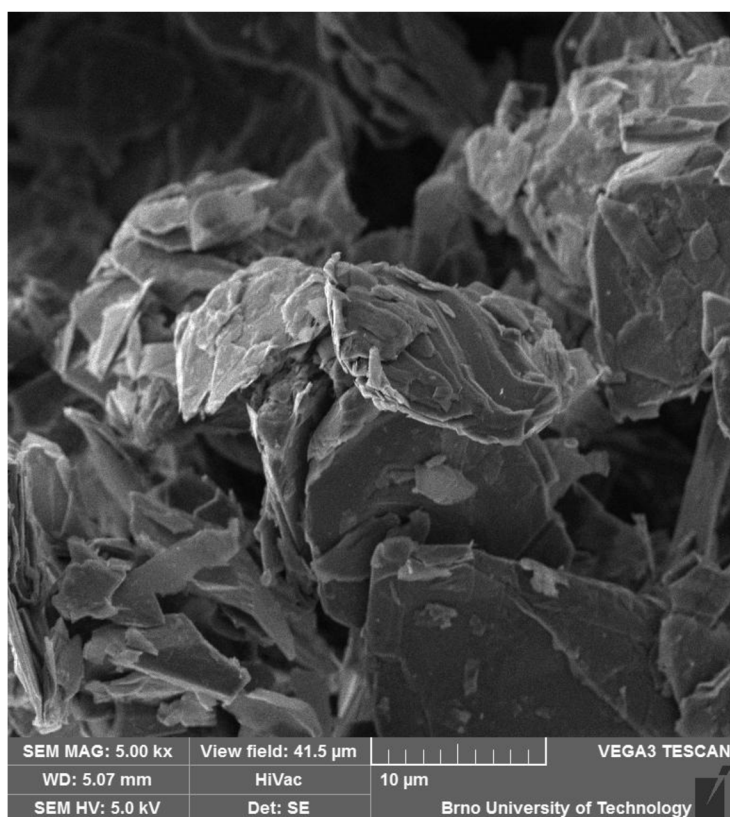


Obr. 33: Cyklická voltametrie přírodního grafitu

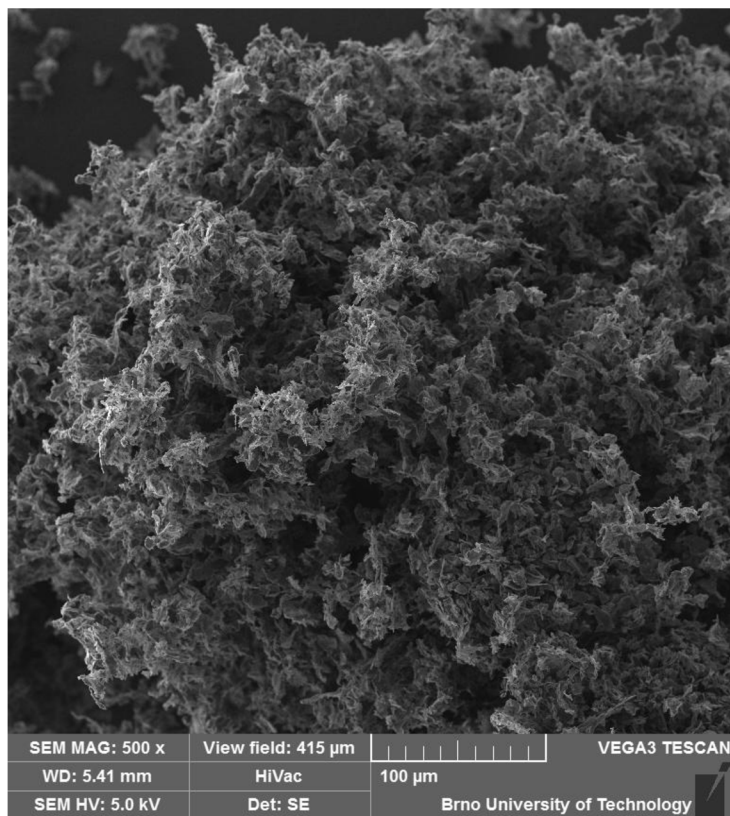
Na Obr. 33 je zobrazen graf cyklické voltametrie pro oba vzorky přírodního grafitu. V části charakteristiky, která se nachází v kladné části osy Y, se nachází oxidační oblast, kdy ionty lithia deinterkalují ze struktury grafitu a dochází k vybíjení elektrodové hmoty. Pík C poukazuje na oxidaci sloučeniny LiC_6 pík D pak na oxidaci sloučeniny LiC_{12} . V záporné části osy Y je zobrazena nabíjecí charakteristika elektrodové hmoty. Pík A a B poukazuje na interkalaci iontů lithia do struktury elektrodové hmoty.



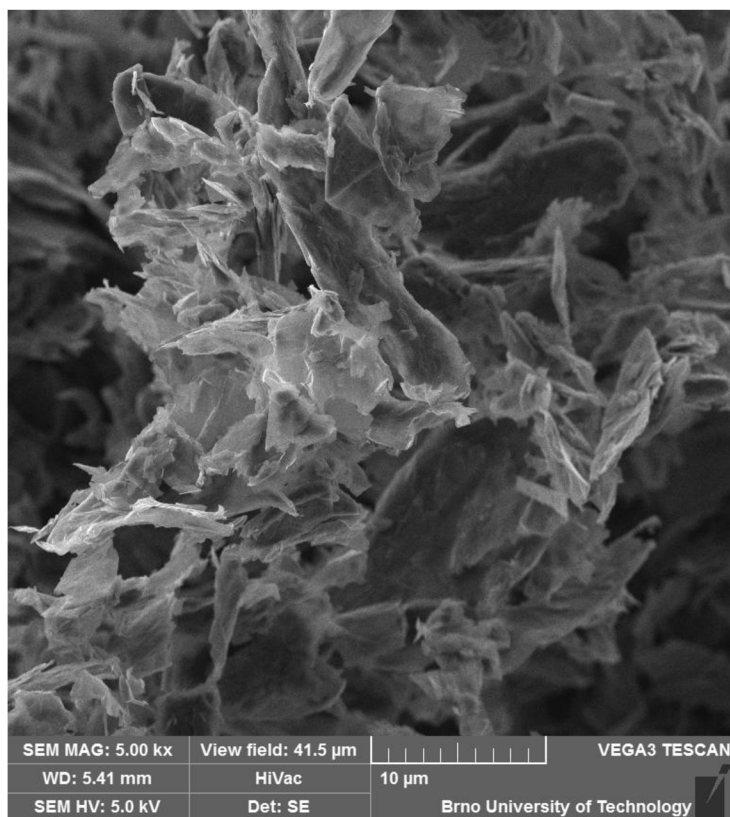
Obr. 34: SEM přírodního grafitu 280H- zvětšeno 500x



Obr. 35: SEM přírodního grafitu 280H- zvětšeno 5000x



Obr. 36: SEM expandovaného grafitu 3775- zvětšeno 500x



Obr. 37: SEM expandovaného grafitu 3775- zvětšeno 5000x

5.2 Příprava elektrodové hmoty

Na základě informací z literatury byly namíchány dvě elektrodové hmoty. Hmoty byly smíchány z materiálů v poměru, který je uveden v Tab. 4.

Tab. 4: Složení připravovaných elektrodových hmot

Číslo hmoty	Poly (vinyliden fluorid)	NMP(rozpouštědlo)	Super C65	Exp. 3775	280H
1.	30 mg	7400 μ l	60 mg	410 mg	0 mg
2.	30 mg	6200 μ l	60 mg	0 mg	410 mg

Do pečlivě umytého laboratorního skla bylo naváženo 30 mg pojiva (Polyvinyliden fluorid). PVDF patří do skupiny termoplastů, má stálé vlastnosti až do teploty přibližně 150 °C. Poté bylo pomocí pipety přidáno 3000 μ l rozpouštědla. Jako rozpouštědlo PVDF se používá n-methyl 2-pyrrolidon (MNP). Po úplném rozpuštění PVDF bylo přidáno 60 mg přísady zvyšující vodivost Super C65 a přidáno dalších 2000 μ l rozpouštědla. Do této směsi se po 24 hodinách míchání přidala aktivní elektrodová hmota. Z důvodu vysoké vizkozity bylo do první hmoty přidáno dalších 4400 μ l rozpouštědla a do druhé hmoty 3200 μ l. Tyto hmoty se dále míchaly přibližně 50 hodin. V příloze č.1 je uveden Product Data Sheet aktivní elektrodové hmoty 280 H a v příloze č.3 Expandovaného grafitu 3775. V příloze č.2 je Sample Report zvodivující složky C-ENERGY SUPER C 65.

5.3 Nanášení elektrodové hmoty

Elektrodové hmoty byly nanášeny na fólii. Byla použita měděná fólie o tloušťce 3 μ m, která je jednostranně leštěná. Pro vytvoření předem definované vrstvy elektrodové hmoty byly použity speciální tyče. Tyto tyče zajišťují homogennost a zvolenou tloušťku vrstvy. Po nanášení elektrodové hmoty na okraj neleštěné strany měděné fólie, se tyčí rozetře elektrodová hmota. Hmota proteče mezi závitů speciální tyče. Výška a šířka závitů určuje tloušťku nanášené vrstvy. Podle pokynů vedoucího byla zvolena tloušťka elektrodové hmoty 60 μ m. Po nanášení elektrodové hmoty se elektroda přenesla na rovnou plochu, kde se elektroda vyrovná. Po té se elektroda přenesla do sušičky.



Obr. 38: Tyče pro nanášení elektrodových hmot

5.4 Sušení při teplotě 50 °C

Po nanesení elektrodové hmoty bylo provedeno vysušení při teplotě 50 °C po dobu ~50 hodin. Při tomto sušení dochází k odpaření rozpouštědla MNP. Po celou dobu sušení, musí být elektroda přichycena na rovné podložce, aby vlivem vysušení nedošlo k její deformaci. Po vysušení se z připravené elektrody vyseknou elektrody o průměru 16 mm pomocí výsečníku.



Obr. 39: Vyrobená elektroda z přírodního grafitu 280 H nelisovaná

5.5 Lisování

Lisování bylo provedeno na hydraulickém lisu Trystom model H-62 lisovacím tlakem dostačujícím pro lisování elektrod. Pro lisování elektrod byly použity lisovací tlaky Tab. 5. Pro odečítání ze stupnice bylo nutné lisovací tlaky přepočítat na sílu.

Tab. 5: Zvolené lisovací tlaky

Číslo vzorku	Lisovací tlak [kg.cm ⁻²]	Síla [kg]	Síla [N]
1.	0	0	0
2.	200	402	3943
3.	400	804	7887
4.	600	1206	11830
5.	800	1608	15777
6.	1000	2010	19718

5.6 Dehydratace ve vakuu

Po lisování byly elektrody přesunuty do hrubého vakuu (100 Pa) kde se dehydratovaly. V tomto vakuu byly ponechány minimálně 48 h. Tento krok, je důležitý pro odstranění veškeré vlhkosti z elektrody, která by následně reagovala s kovovým lithiem a znehodnotila sestavený článek.

5.7 Kompletace elektrochemické cely

Po pečlivém umytí a vysušení elektrochemických cel podle daného postupu, byla cela připravována na kompletaci. Příprava spočívala v omotání těsnícího kroužku El cely těsnící fólií (parafilm). Takto připravená cela, byla přenesena pod ochranou argonovou atmosféru do rukavicového boxu. V tomto boxu byly složeny elektrochemické cely následujícím způsobem. Nejprve bylo lithium zbaveno oxidů a nečistot pomocí skalpelu. Poté bylo vyseknuto kolečko z očištěného lithia o průměru 16mm a vloženo do spodní části El cely. Na lithium byl vložen separátor. Poté bylo pomocí pipety naměřeno 160μl elektrolytu LiPF₆ a rovnoměrně nakapáno na separátor. Dalším krokem bylo zvážení vyrobené elektrody a vložení na separátor. Poté byly vloženy ostatní součásti El cely. Po uzavření do držáku byly elektrochemické cely vytaženy z rukavicového boxu a připojeny na měřicí zařízení Biologic.



Obr. 40: Připravená elektrochemická cela pro měření

5.8 Popis a nastavení použitých technik programu EC-Lab

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

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

Rest for t_R = 0 h 0 mn 30,000 0 s
 Limit $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt$ = 1,0 mV/h
 Record every dE_R = 1,0 mV
 or dt_R = 0,500 0 s
 E Range = -2,5 V; 2,5 V
 Resolution = 100 μV

Obr. 41: Tabulka nastavení OCV v programu EC-Lab

Tab. 6: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při OCV

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

Jako další technika byla použita GCPL. V této technice se nastavuje nabíjecí a vybíjecí proud, maximální a minimální potenciál a počet cyklů. V ustavujících cyklech byl nabíjecí a vybíjecí proud vždy nastaven na hodnotu vypočtenou dle vzorce:

$$I_5 = \frac{m_{el} C_t}{x} [mA] \quad (15)$$

Kde:

m je hmotnost [g]

Q_t je teoretická kapacita materiálu [mAh.g⁻¹]

m_{el} je hmotnost aktivního materiálu

x je poměr zatěžovacího proudu vzhledem ke kapacitě elektrody (pro 0,1C $x=10$)

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

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

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

Record every $dE_1 = 5.0$ mV

or $dt_1 = 60.0000$ s

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

Limit $|I| < I_m = 0.000$ mA

Record every $dQ = 1.000$ mA.h

or $dt_Q = 120.0000$ s

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

<=> $\Delta x_M = 0.000$

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

I Range = 1 A

Bandwidth = 5 - medium

② Best for $t_R = 0$ h 15 mn 0.0000 s

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

Record every $dE_R = 5.0$ mV

or $dt_R = 120.0000$ s

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

③ If $E_{we} < E_L = 4.200$ V go to ①

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

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

Obr. 42: Tab. nastavení GCPL v programu EC-Lab

Tab. 7: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při GCPL

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

Jako poslední použitá technika byla Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).

Scan from f_i = 100,000 kHz
to f_f = 5,000 mHz
with N_d = 5 points per decade
in Logarithmic spacing
sinus amplitude V_a = 10,0 mV ($V_{rms} \sim 7,07$ mV)
wait for p_w = 0,20 period before each frequency
average N_a = 3 measure(s) per frequency
drift correction
Repeat n_c = 0 time(s)
E Range = 0V; 5V
Resolution = 100 μ V
I Range = Auto
Bandwidth = 5 - medium (~ 58mn14s / scan)

Obr. 43: Tabulka nastavení EIS v programu EC-Lab

Tab. 8: Význam a nastavované hodnoty EIS

Symbol	Hodnota	Popis
f_i	100 kHz	Konečná frekvence
f_f	5 mHz	Počáteční frekvence
N_d	5	Počet bodů na dekádu
V_a	10 mV	Amplituda vstupního napětí
N_a	3	Počet měření na jednu frekvenci

6 VLASTNÍ MĚŘENÍ

Pro stanovení difuzních koeficientů byla u obou měřených materiálů zjištěna impedance pomocí metody EIS. Jedním ze základních parametrů, které se u EIS nastavují, je amplituda signálu, která byla stanovena na hodnotu 10mV. Frekvenční rozsah byl nastaven na 100kHz až 5mHz. EIS byla změřena pro 0 a 100% nabití elektrody, a to vždy po dvou formovacích cyklech elektrody. Při EIS měřené elektrody nebyly lisovány.

Pro první dva formovací cykly byl proud vždy nastaven na 0,1C. Z druhé vybíjecí charakteristiky byla po nastavení hmotnosti elektrody odečtena reálná kapacita elektrochemického článku v mAh.g⁻¹. Z této kapacity se poté spočte vybíjecí a nabíjecí proud dle Rov. 15. pro další galvanostatické cyklování. U všech měření byl potenciálový limit minimálního napětí měřené elektrody vs Li/Li⁺ 10mV a maximálního 2,5 V. Potenciálové limity byly zvoleny v rámci předpokládané pracovní oblasti elektrochemického článku s grafitovou elektrodou vycházející z cyklické voltametrie grafitové elektrody. V dalších deseti cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud stanoven na 1C. Následovala technika OCV po dobu 12 hodin a po té RC test. V RC byl jako nabíjecí proud zvolen 1C a vybíjecí proudy se měnily vždy po čtyřech cyklech s vybíjecími proudy 0,5C, 1C, 2C, 4C, 2C, 1C a 0,5C. Všechny nastavované parametry a jejich sled zobrazuje Tab. 9.

Tab. 9: Sled nastavovaných parametrů měření

Technika	Nabíjecí proud	Vybíjecí proud	Počet opakování	Čas [h]
OCV	-	-	0	12
GCPL	0,1C	0,1C	2	-
OCV	-	-	0	12
GCPL	1C	1C	10	
OCV	-	-	0	12
GCPL	1C	0,5C	4	-
GCPL	1C	1C	4	-
GCPL	1C	2C	4	-
GCPL	1C	4C	4	-
GCPL	1C	2C	4	-
GCPL	1C	1C	4	-
GCPL	1C	0,5C	4	-

6.1 Stanovení difuzního koeficientu měřených materiálů

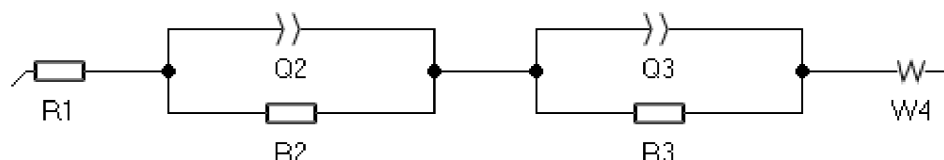
Difuzní koeficient udává počet molů látky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém spádu koncentrace složky. Difuzní koeficient lithných iontů se spočte dle Rov. 15.

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} [m^2 S^{-1}] \quad (15)$$

Kde

- D_{Li^+} je difuzní koeficient lithných iontů
- R je plynová konstanta
- T je teplota
- n je počet elektronů na molekulu během oxidace
- F je Faradayova konstanta
- A je plocha elektrody
- C je koncentrace iontů lithia
- σ je Warburgův faktor

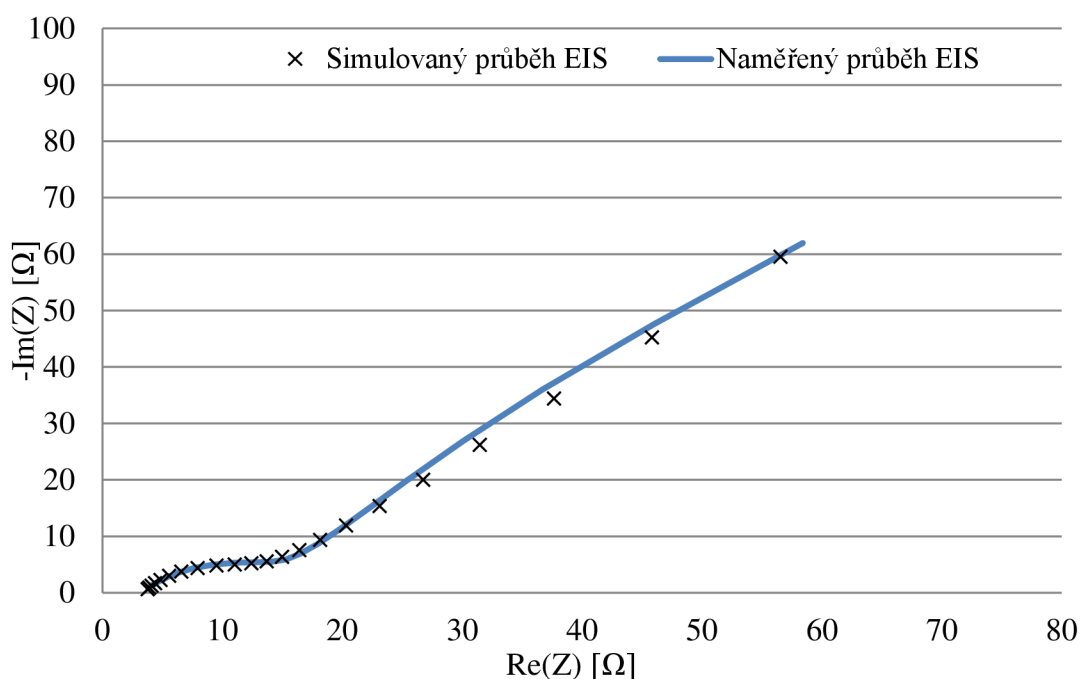
Pro stanovení difuzního koeficientu bylo nutné změřit a vyhodnotit EIS. Pro všechny měření byl použit obvod pro simulaci, který je zobrazen na Obr. 44. Prvek R1 představuje odpor elektrolytu, R2 a Q2 představuje impedanci povrchu, R3 a Q3 představuje interkalační proces, W4 je Warburgova impedance.



Obr. 44: Ekvivalentní obvod použitý k simulaci EIS spekter

Tab. 10: Simulované hodnoty prvků EIS pro jednotlivé elektrody

		R1	Q2	a2	R2	Q3	a3	R3	s4(σ)
Materiál	Nabití	[Ω]	[F.s ^{a-1}]	[-]	[Ω]	[F.s ^{a-1}]	[-]	[Ω]	[$\Omega.S^{-0,5}$]
280H	0%	3,447	5,08E-05	0,8365	7,871	3,11E-03	0,6558	3,617	103,3
280H	100%	3,216	2,55E-05	0,9922	0,1392	1,45E-04	0,7097	15,52	6,529
Ex. 3775	0%	2,875	2,15E-03	0,8167	22149	4,70E-05	0,8028	31,66	67,82
Ex. 3775	100%	2,5808	6,02E-05	0,7691	31,82	4,50E-07	5,17E-03	0,278	5,04



Obr. 45: Naměřená a simulovaná EIS vybitého materiálu 280 H lisovaného tlakem 1000kg

Výpočet difuzního koeficientu pro nenabitý materiál 280 H dle rovnice (15):

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} = \frac{8,314472^2 \times (273,15 + 22)^2}{2 \times (2,011)^2 \times 1^4 \times 96\,485,333^4 \times (1 \times 10^{-3})^2 \times 103,3^2} =$$

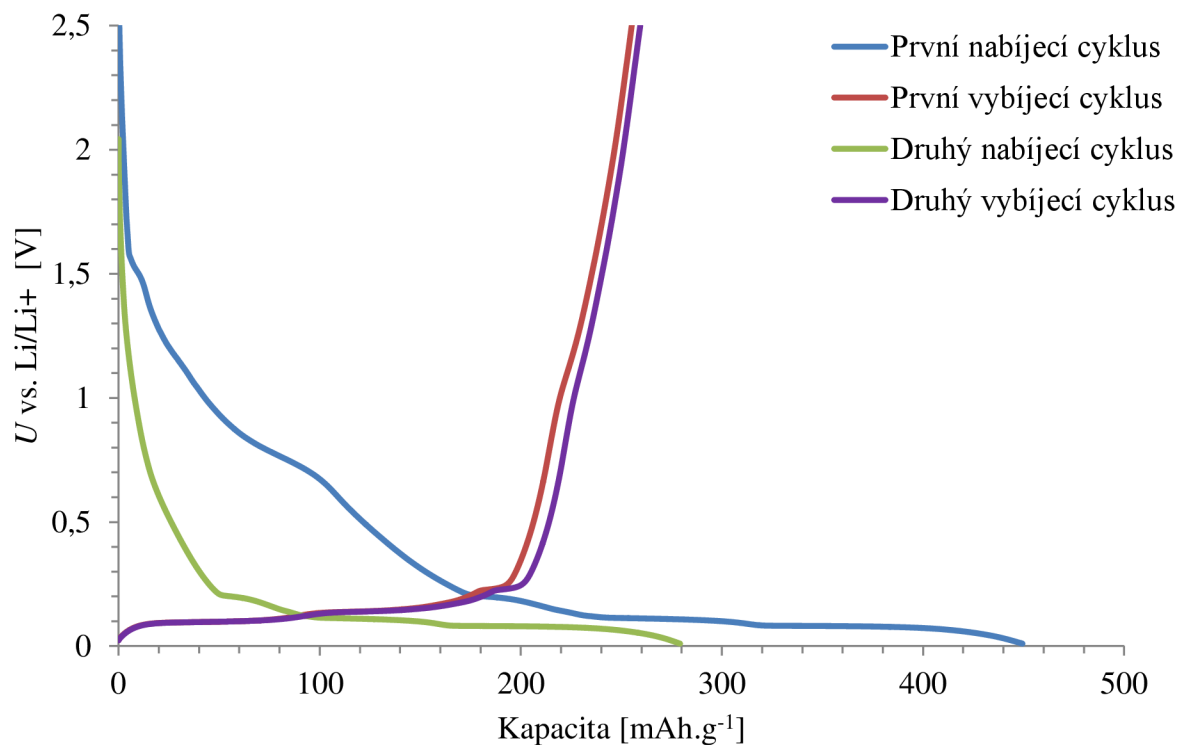
$$= 8,0511 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Tab. 11: Spočtené hodnoty difuzních koeficientů

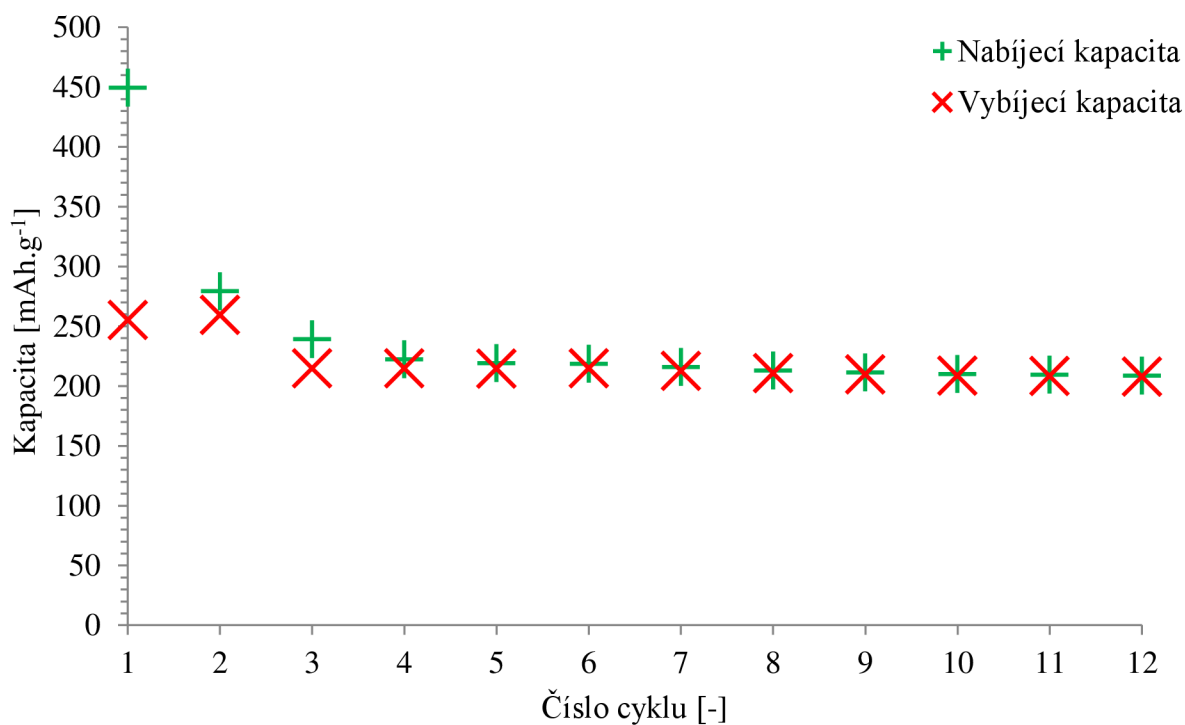
Materiál	Nabití	Difuzní koeficient [cm ² .s ⁻¹]
Vločkový grafit 280H	0%	8,05E-13
Vločkový grafit 280H	100%	2,02E-10
Expandovaný grafit 3775	0%	1,87E-12
Expandovaný grafit 3775	100%	3,38E-10

6.2 Expandovaný grafit 3775

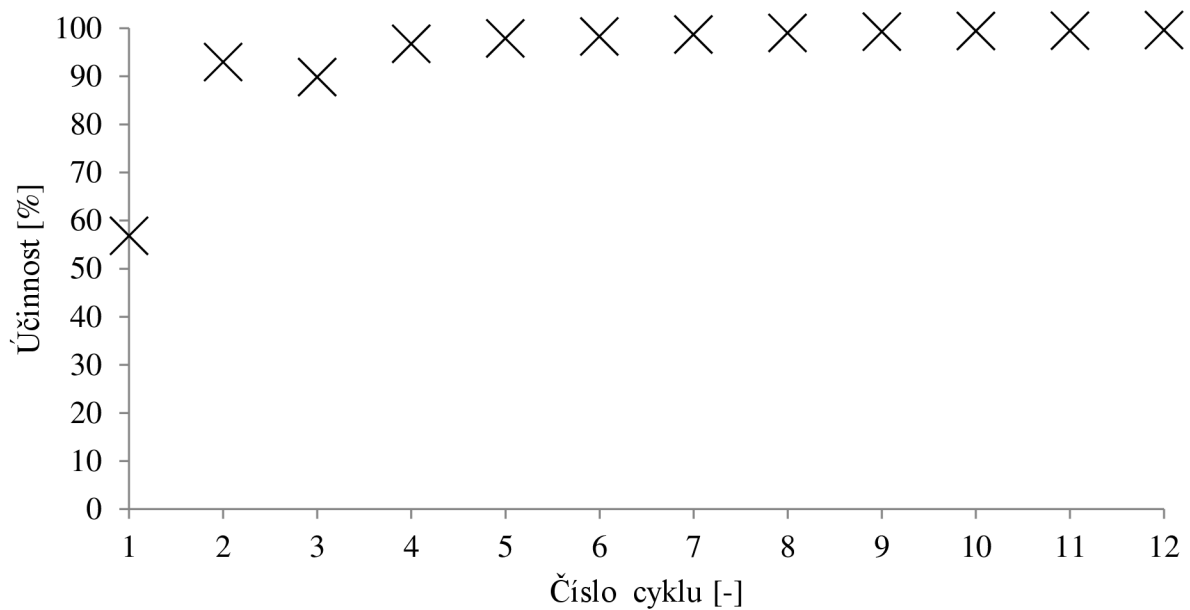
6.2.1 Expandovaný grafit 3775 nelisovaný



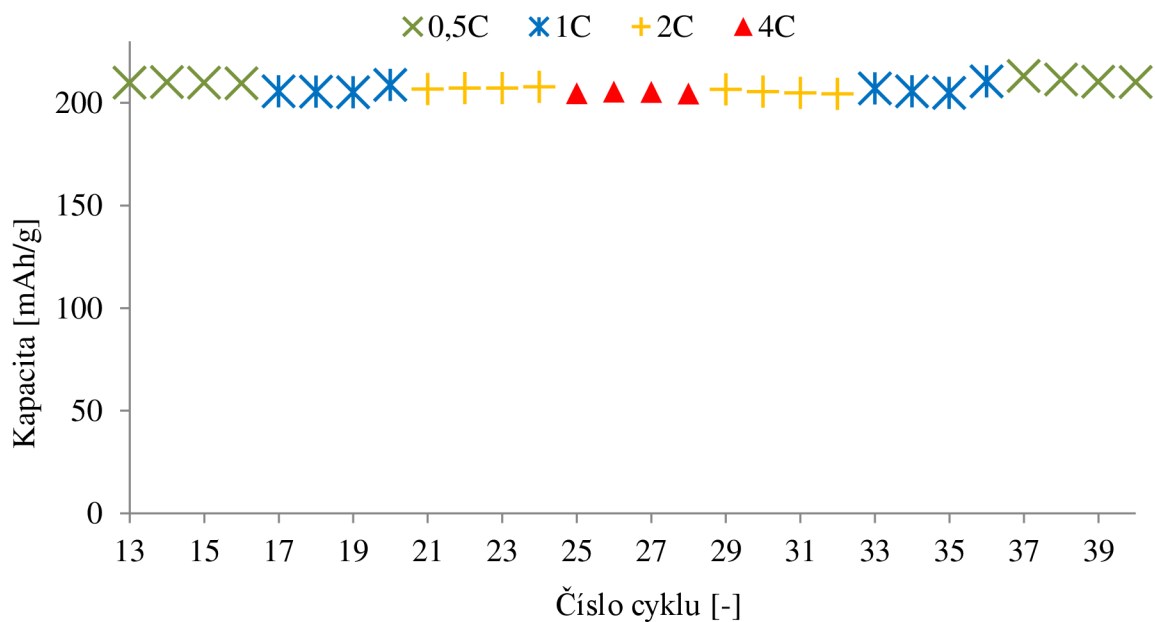
Obr. 46: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 nelisovaného



Obr. 47: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 nelisovaného



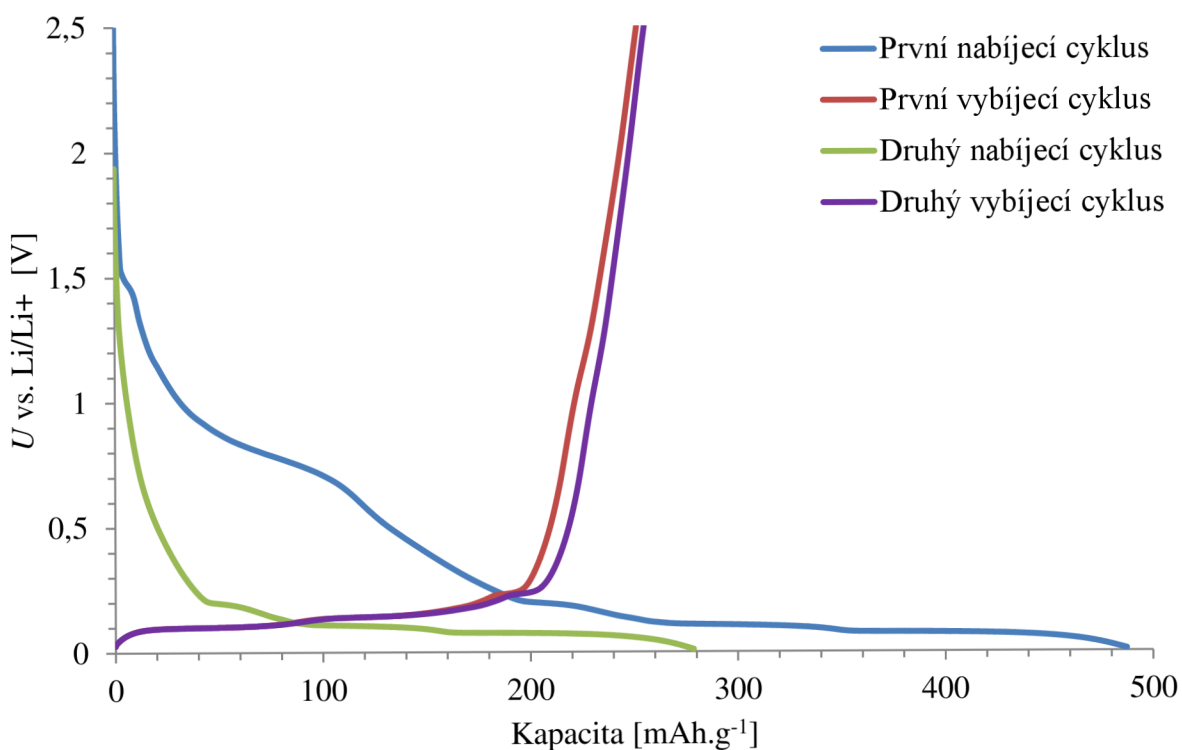
Obr. 48: Účinnost expandovaného grafitu nelisovaného



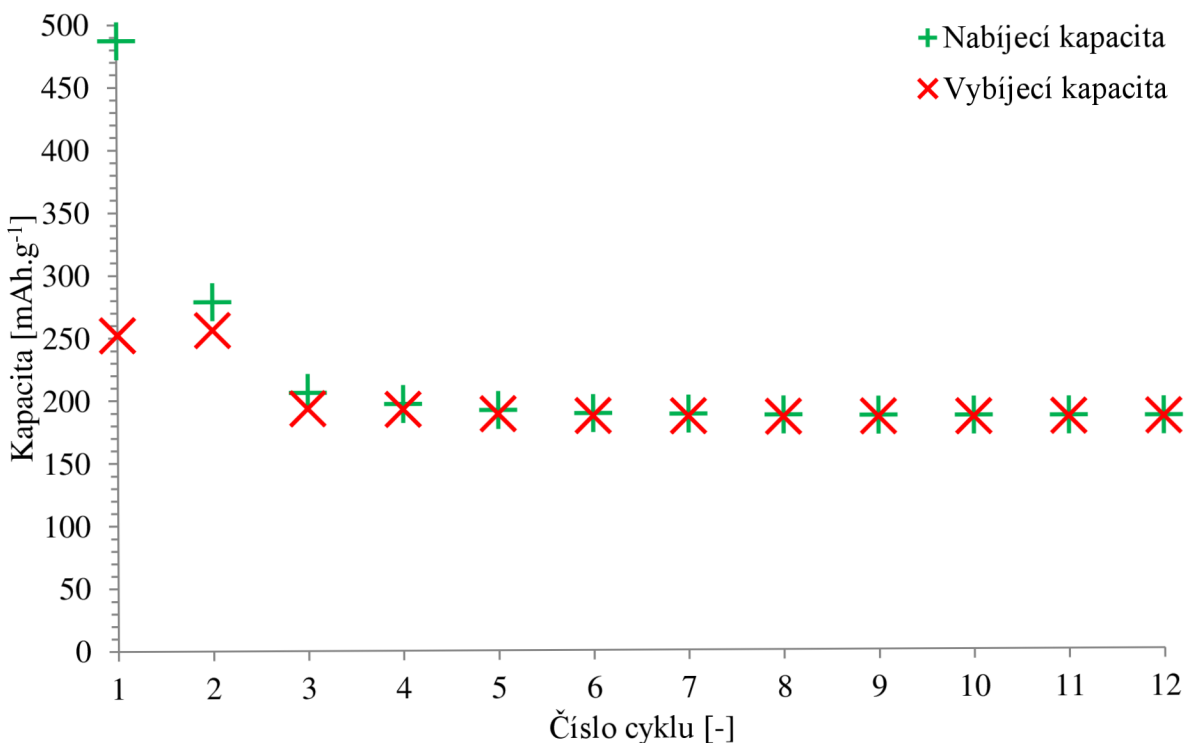
Obr. 49: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 nelisovaného

Elektroda vyrobená z expandovaného grafitu 3775, která nebyla lisovaná, dosáhla nejlepších parametrů ze všech měřených elektrod. Elektroda měla v prvním formovacím cyklu nevratnou kapacitu 194 mAh.g^{-1} . V dalším ustalujícím cyklu, už byla nevratná kapacita 207 mAh.g^{-1} . Po dalších deseti cyklech byla vratná kapacita 207 mAh.g^{-1} . Bylo předpokládáno, že u nelisované elektrody dojde při nastavení vyšších vybíjecích proudů k rapidnímu zhoršení vratné kapacity elektrody. Jak je vidět na Obr. 49 i po Rate capability testu byla vratná kapacita elektrody v 40 cyklu $210,1 \text{ mAh.g}^{-1}$.

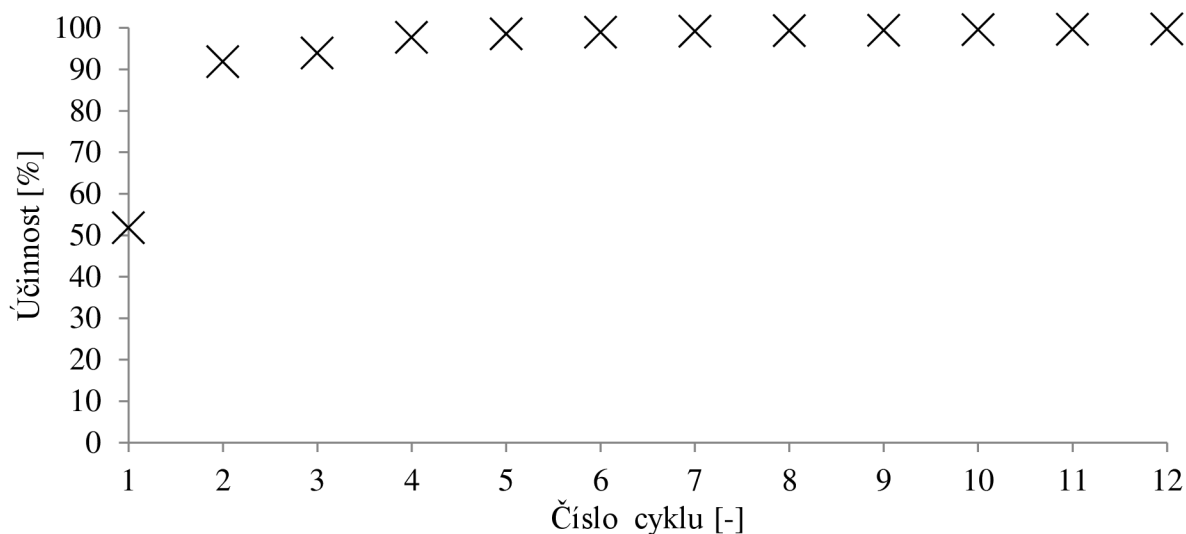
6.2.2 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 200kg



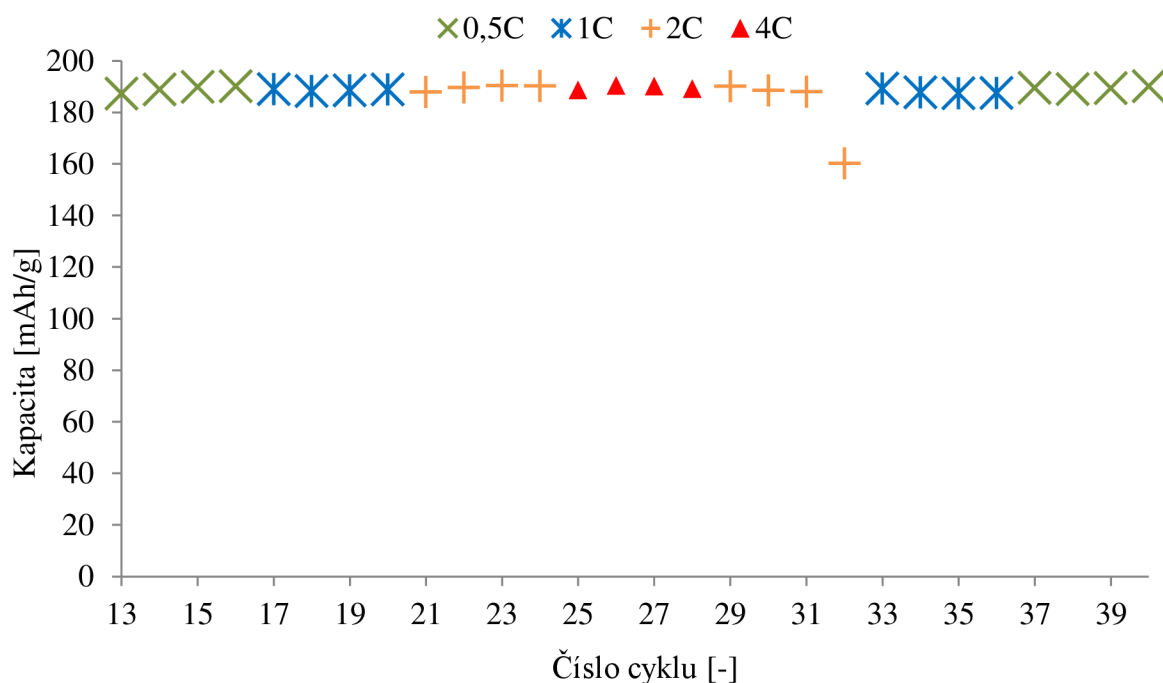
Obr. 50 : První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 200kg



Obr. 51: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 200kg



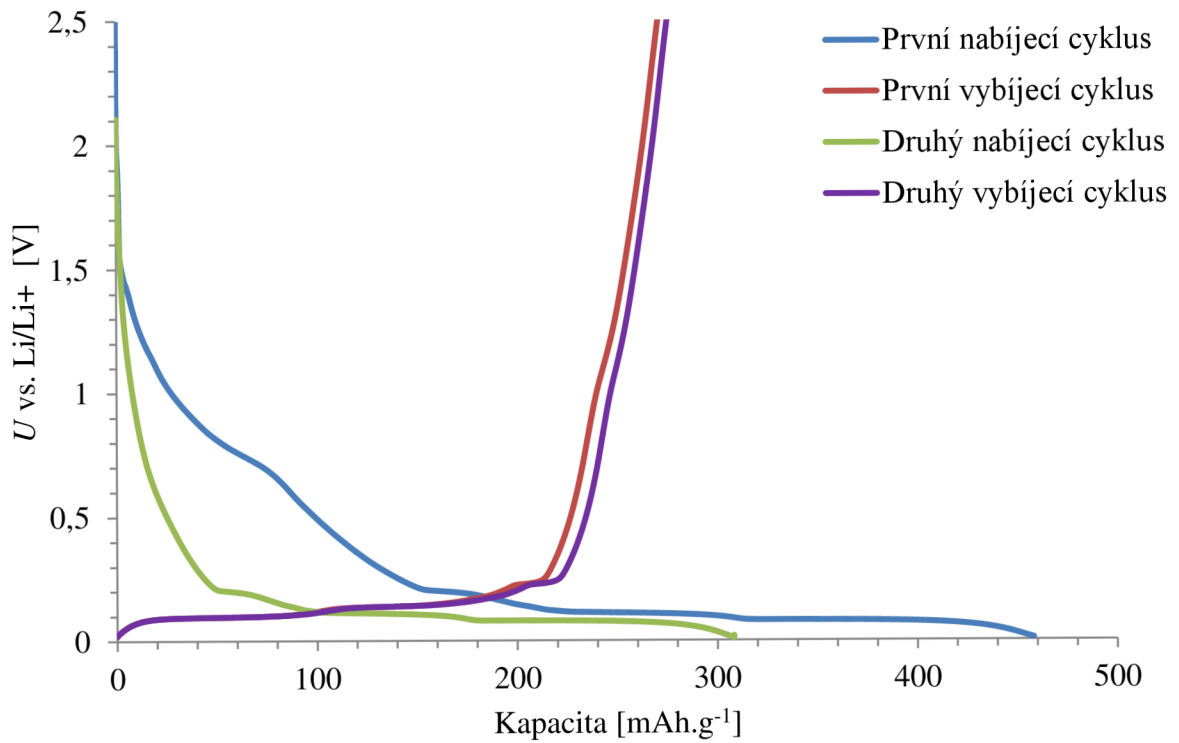
Obr. 52: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 200kg



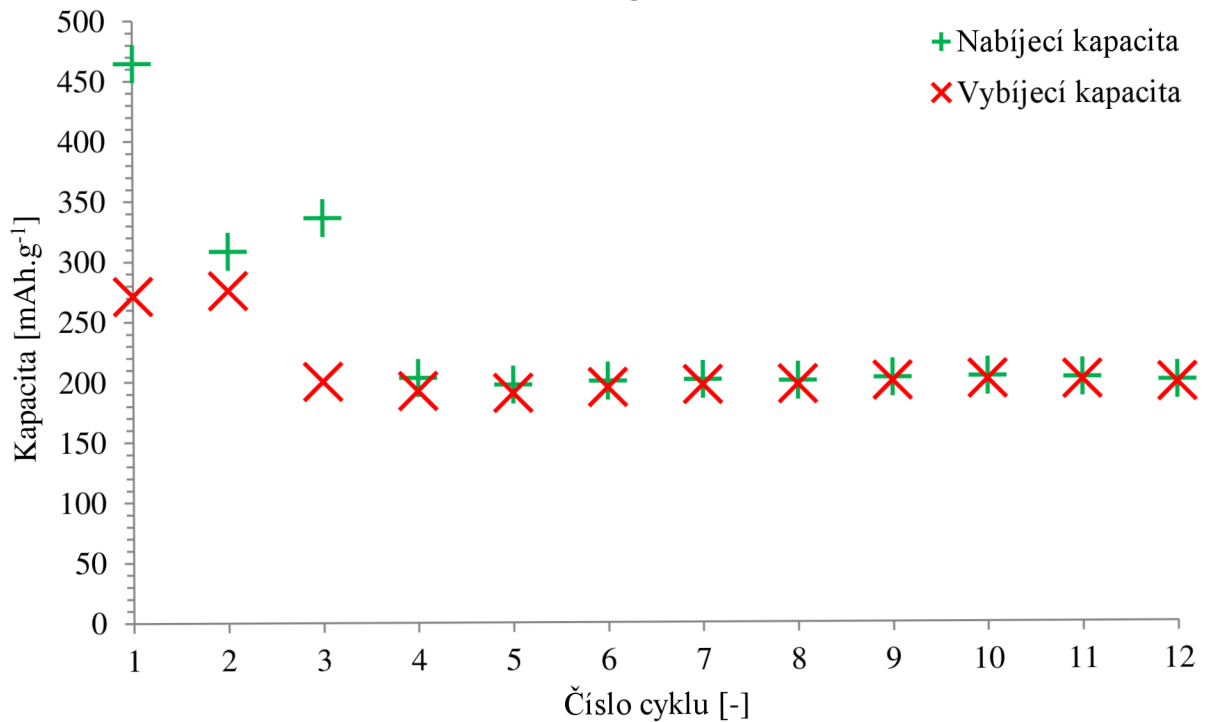
Obr. 53: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 200kg

U elektrody z expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 200kg byla v prvním formovacím cyklu nevratná kapacita 235 mAh.g^{-1} . V druhém stabilizačním cyklu byla nevratná kapacita 23 mAh.g^{-1} . Po deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech byla vratná kapacita elektrody 185 mAh.g^{-1} . Při RC testu elektroda dobře snášela proudové zatížení. Z Obr. 53 je vidět, že při zatěžování elektroda téměř neměnila svoji kapacitu. V cyklu 32 je vidět náhlý pokles kapacity, který je pouze v tomto cyklu. Ten byl pravděpodobně způsoben nízkým lisovacím tlakem, který pouze narušil strukturu elektrody. V tomto cyklu došlo ke ztrátě kontaktu části elektrody se zbytkem elektrody. V dalším cyklu došlo opět ke kontaktu se zbytkem elektrody.

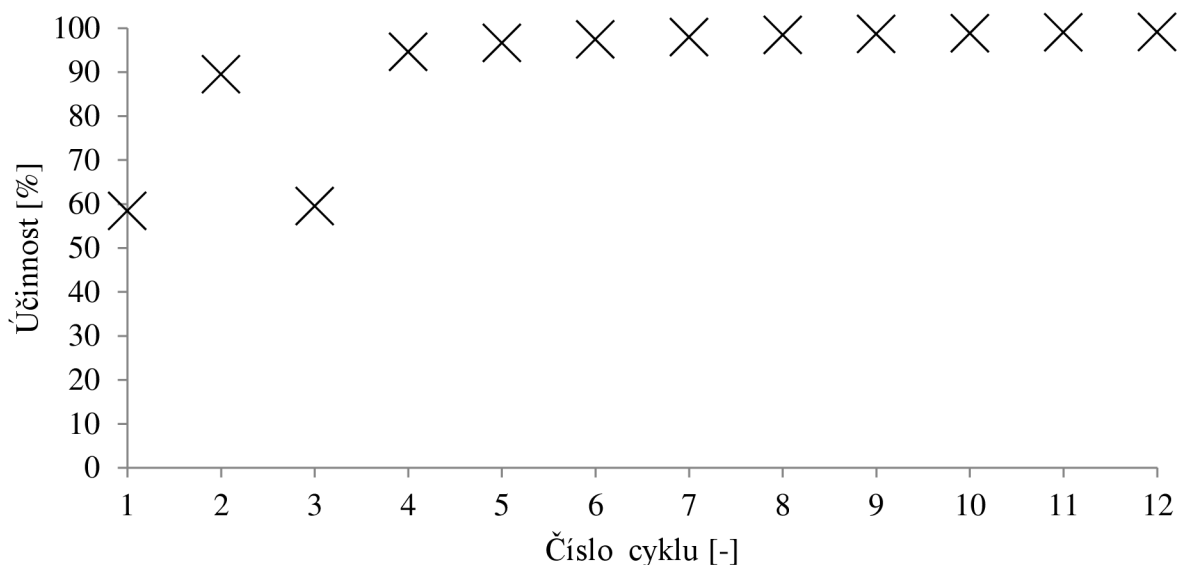
6.2.3 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 400kg



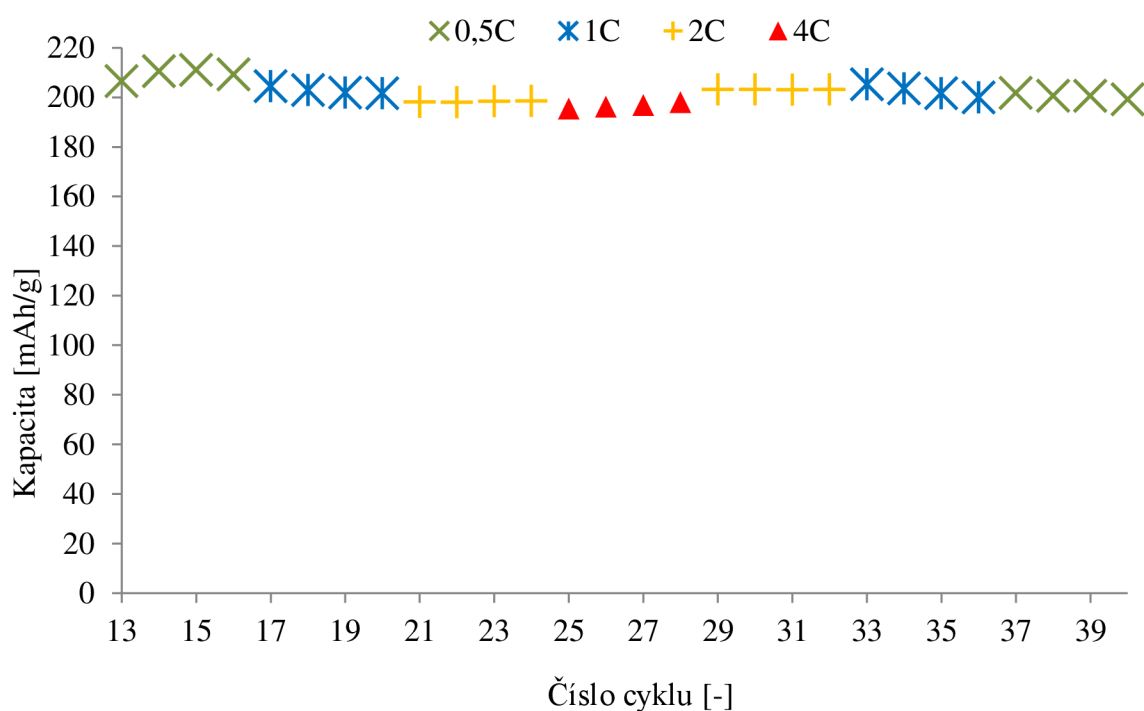
Obr. 54: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 400kg



Obr. 55: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 400kg



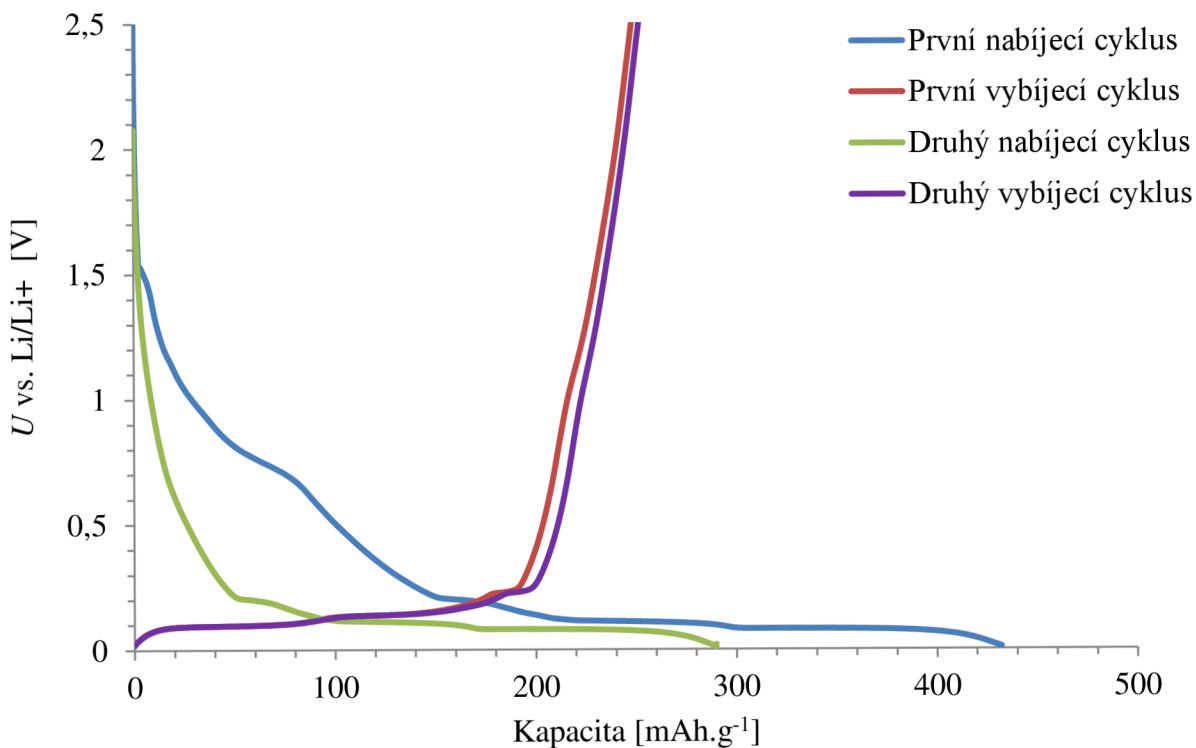
Obr. 56: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 400kg



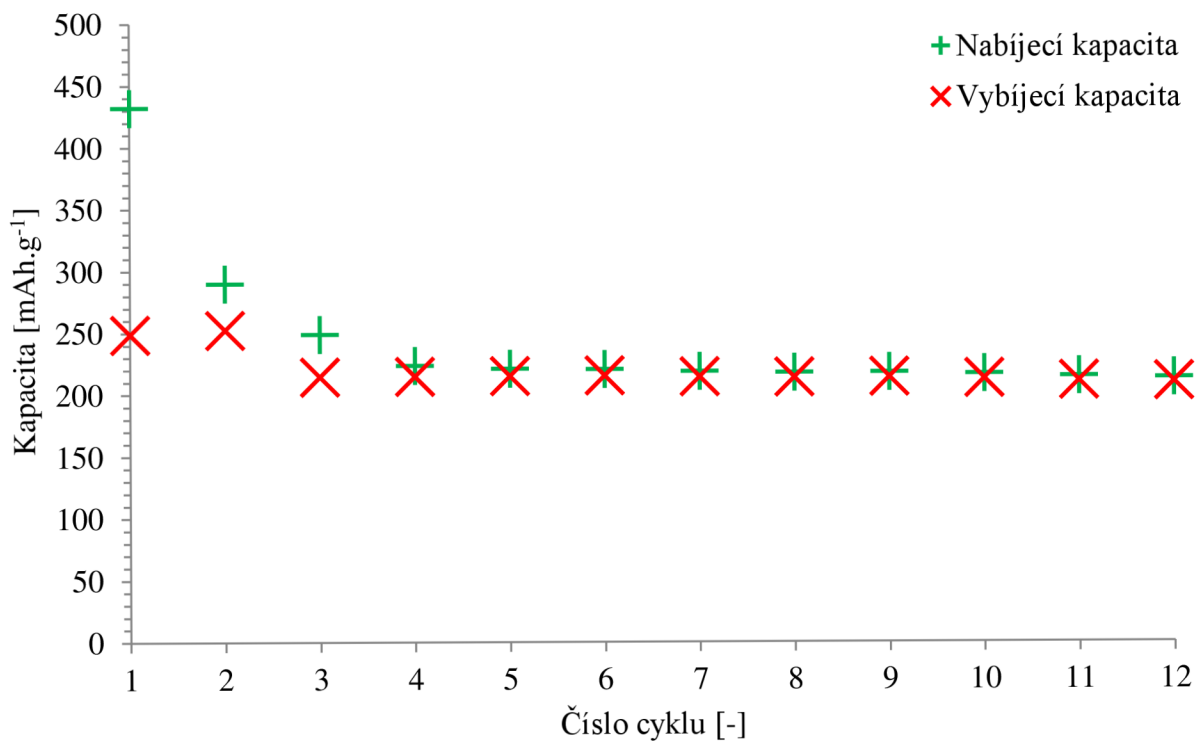
Obr. 57: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 400kg

U elektrody z expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 400kg byla nevratná kapacita formovacího cyklu 193 mAh.g⁻¹. V dalším inicializačním cyklu byla tato kapacita 32,5 mAh.g⁻¹. V dalších deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech je u prvního cyklu vidět vysoká nevratná kapacita. V desátém cyklu byla vratná kapacita elektrody 198 mAh.g⁻¹. Při RC testu dosahovala elektroda dobrých výsledků, v posledním cyklu disponovala vratnou kapacitou 199 mAh.g⁻¹.

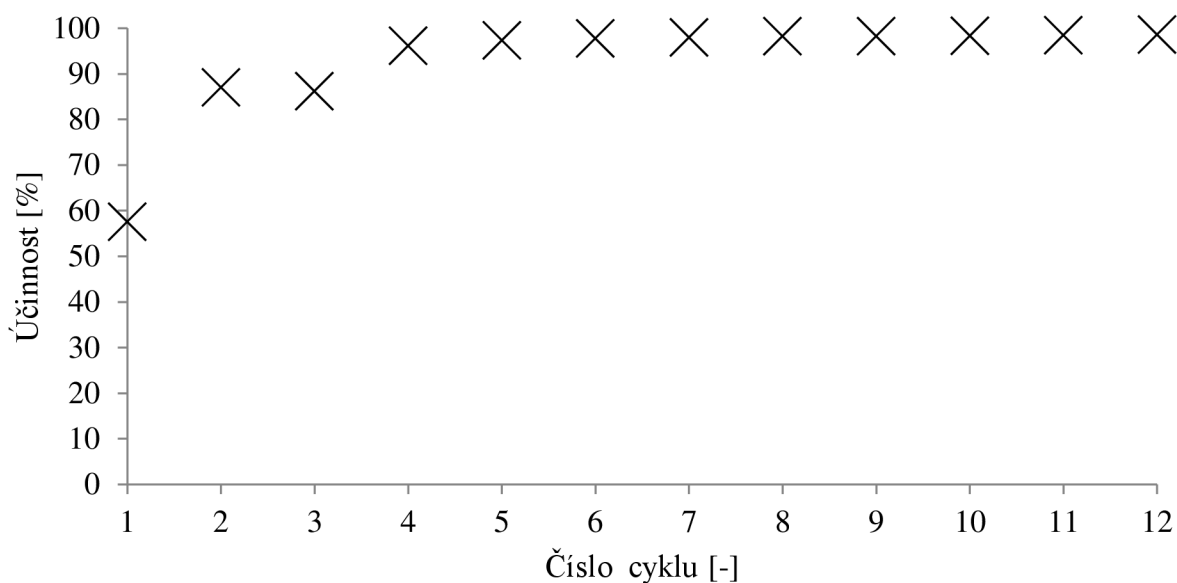
6.2.4 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 600kg



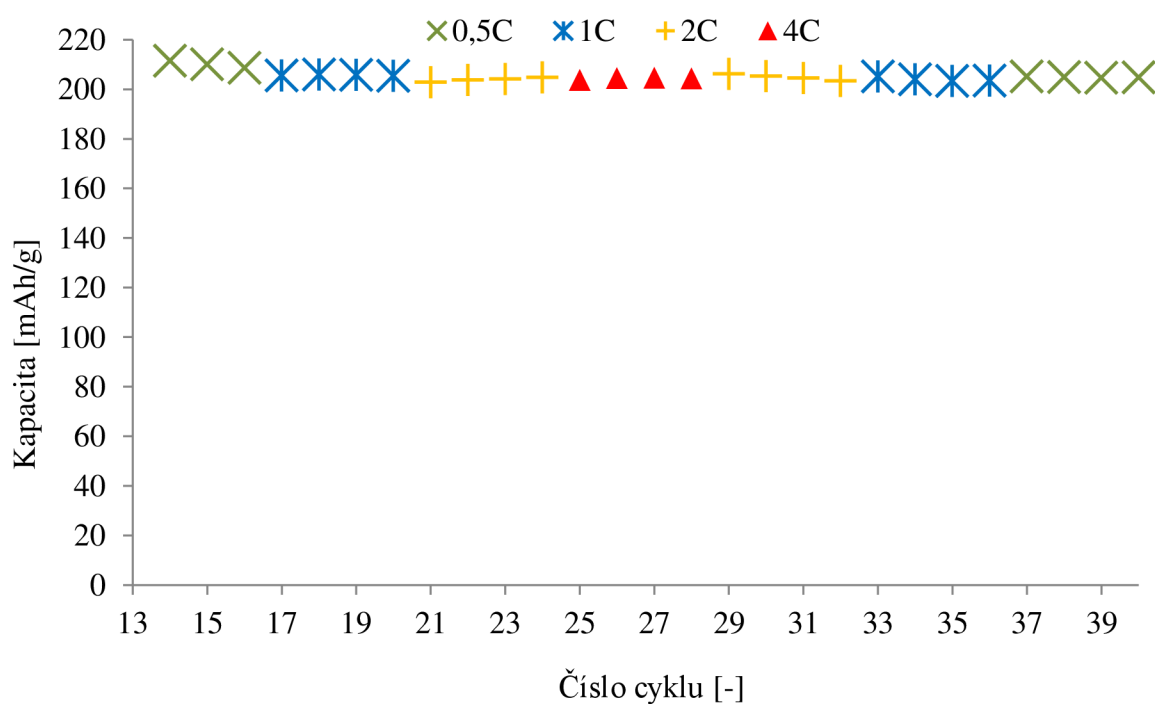
Obr. 58: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 600kg



Obr. 59: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 600kg



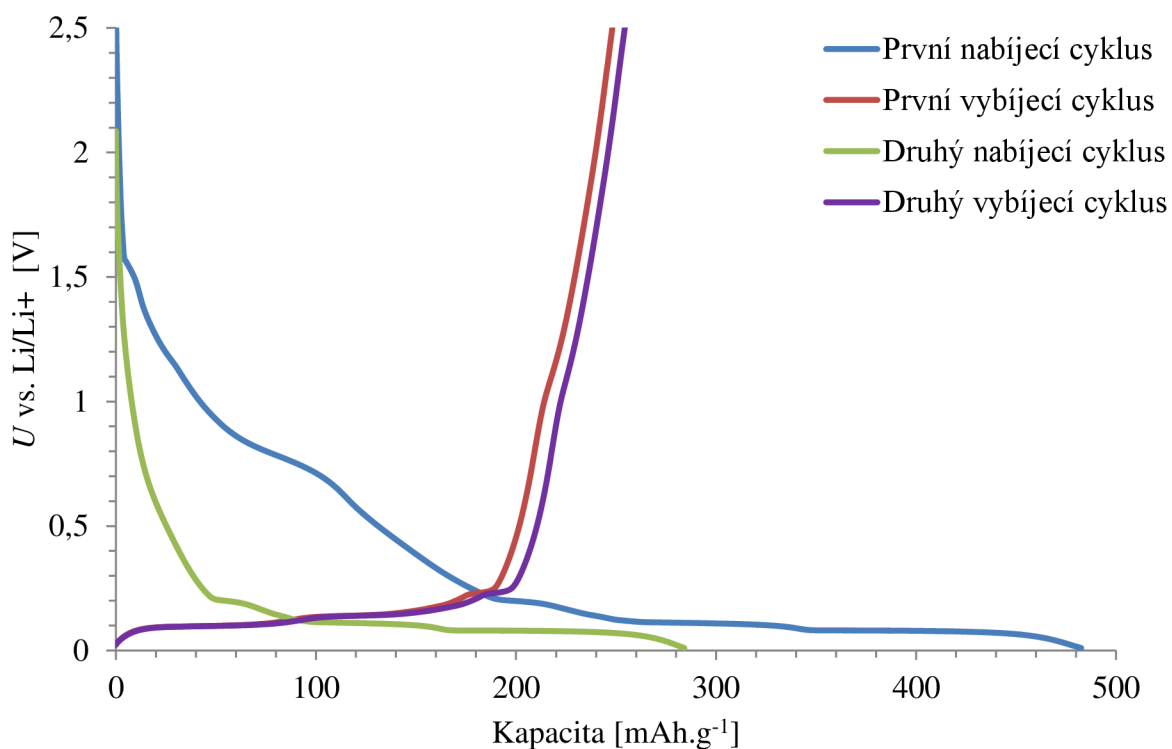
Obr. 60: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 600kg



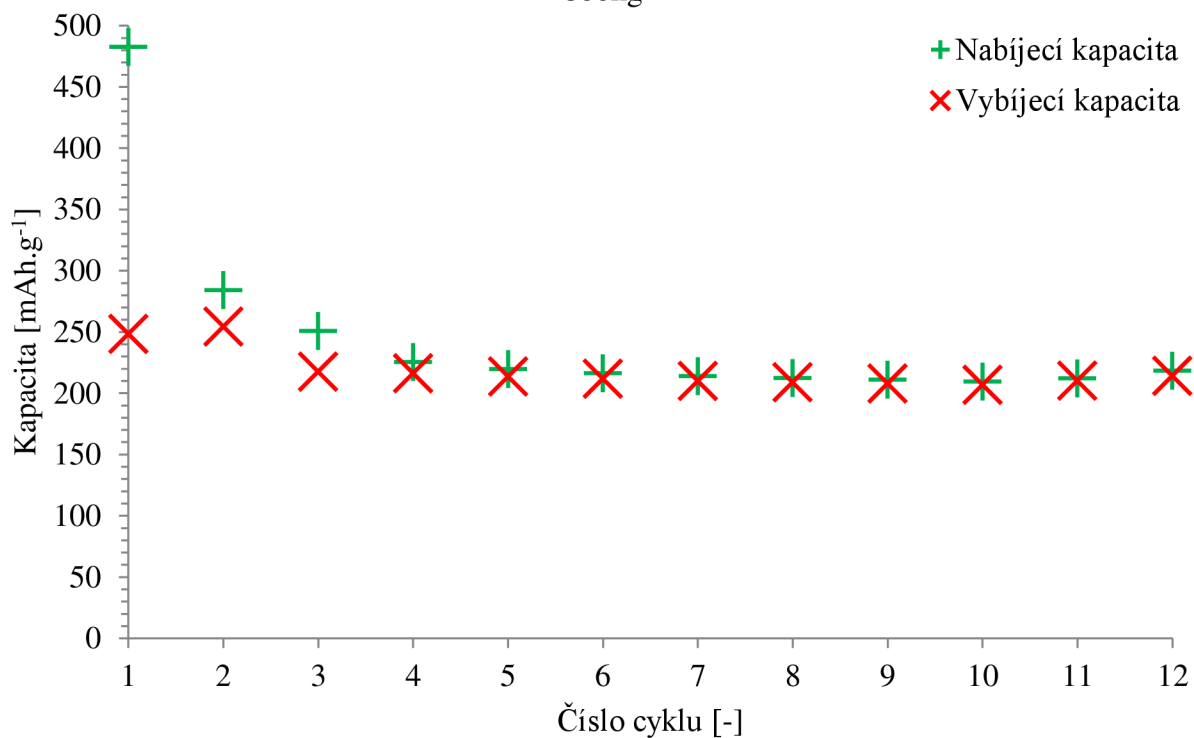
Obr. 61: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 600kg

Elektroda z expandovaného grafitu 3775 lisovaná tlakem 600kg měla nevratnou kapacitu formovacího cyklu $183,5 \text{ mAh.g}^{-1}$. V dalším inicializačním cyklu byla tato kapacita 37 mAh.g^{-1} . Po dalších deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech měla vratnou kapacitu 210 mAh.g^{-1} . Při RC testu byla vratná kapacita v posledním cyklu $204,7 \text{ mAh.g}^{-1}$. Z Obr. 61 je vidět mírný pokles kapacity, i přesto má tato elektroda velmi dobré kapacitní i zatěžovací vlastnosti.

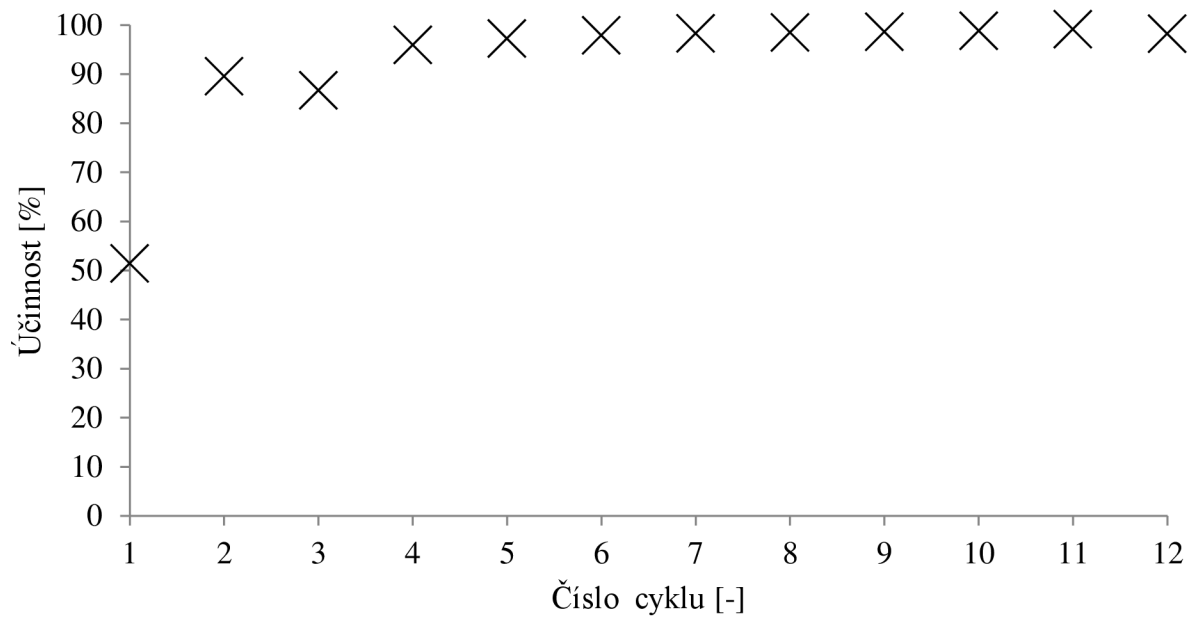
6.2.5 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 800kg



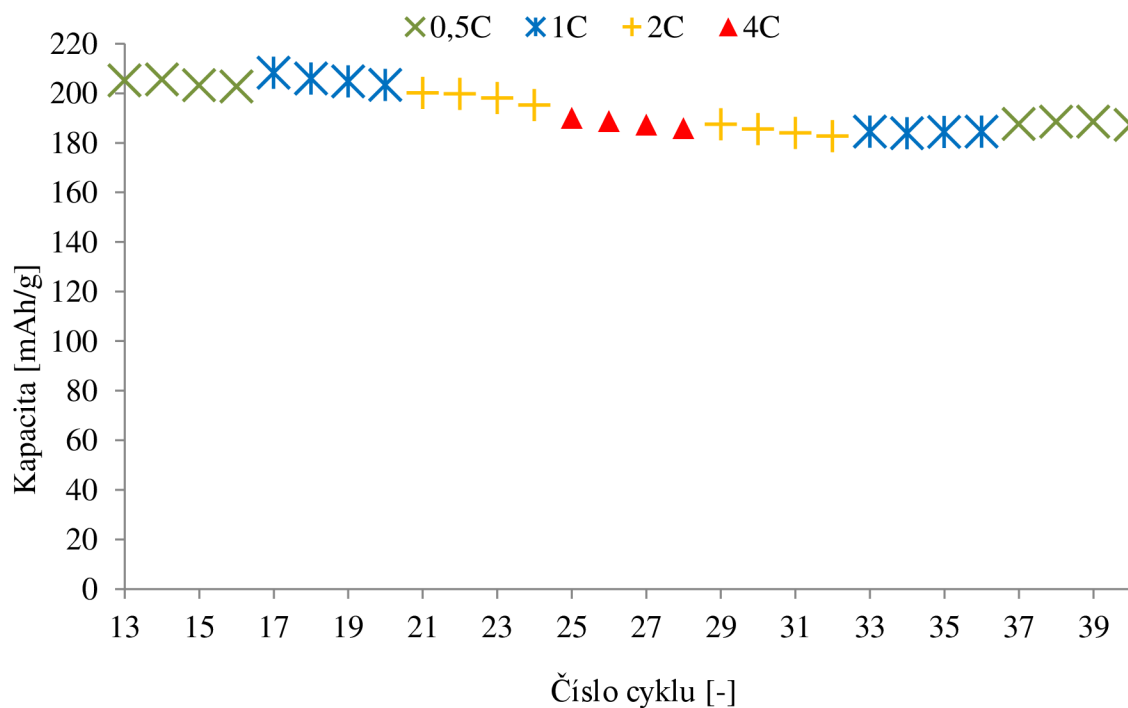
Obr. 62: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 800kg



Obr. 63: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 800kg



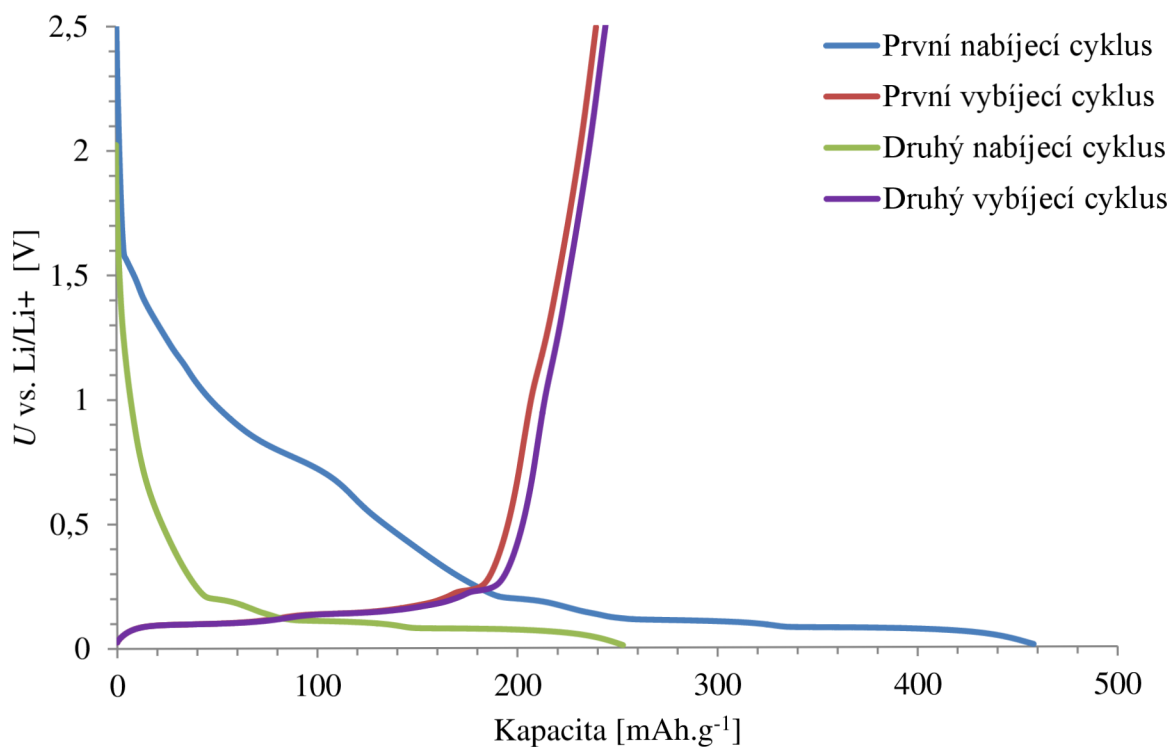
Obr. 64: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 800kg



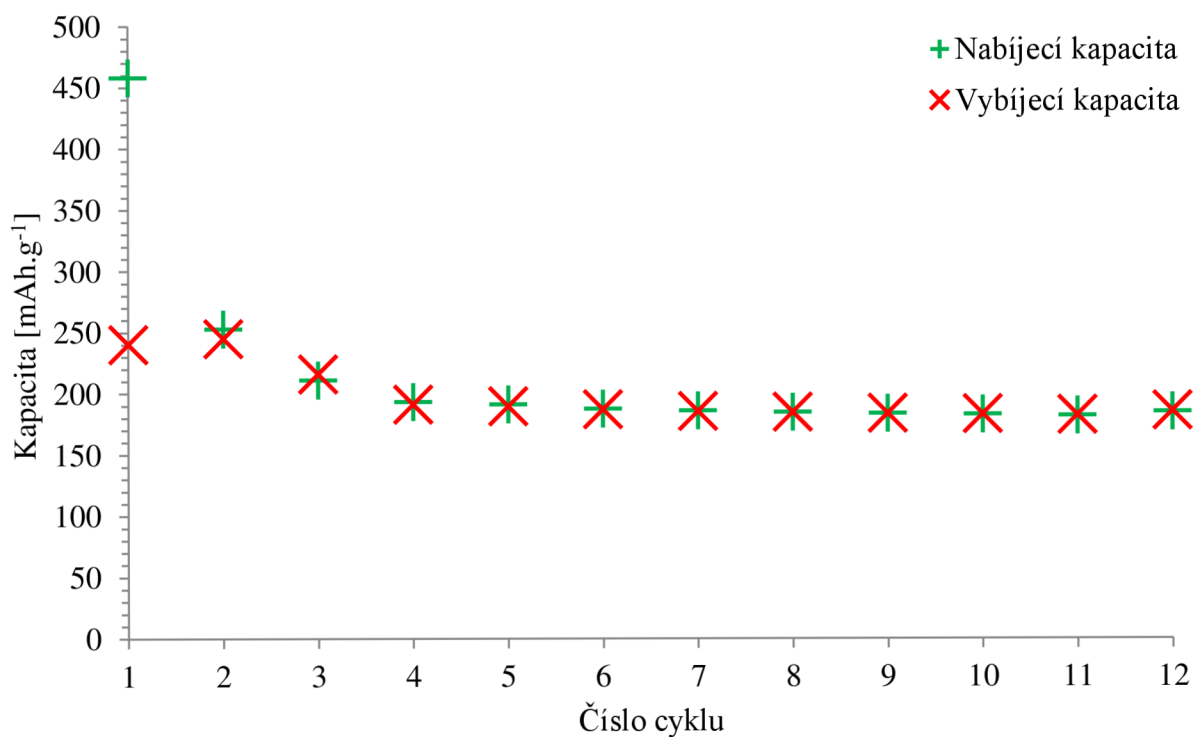
Obr. 65: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 800kg

U elektrody z expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 800kg byla nevratná kapacita formovacího cyklu 234 mAh.g⁻¹. V dalším Inicializačním cyklu byla tato kapacita 30 mAh.g⁻¹. Po deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech měla elektroda vratnou kapacitu 214 mAh.g⁻¹. Při RC testu byl zjištěn pokles kapacity od 13 do 40 cyklu o 18 mAh.g⁻¹ to je oproti ostatním měřením elektrodám z expandovaného grafitu 3775 výrazný pokles. V posledním cyklu dosáhla elektroda vratné kapacity 187 mAh.g⁻¹.

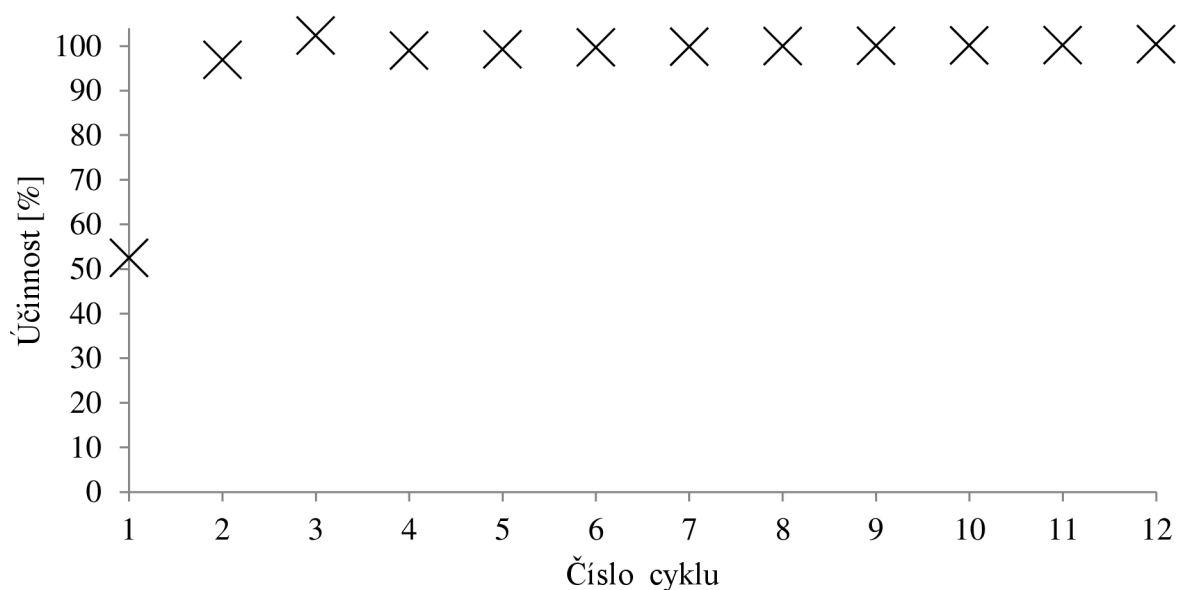
6.2.6 Expandovaný grafit 3775 lisovaný tlakem 1000kg



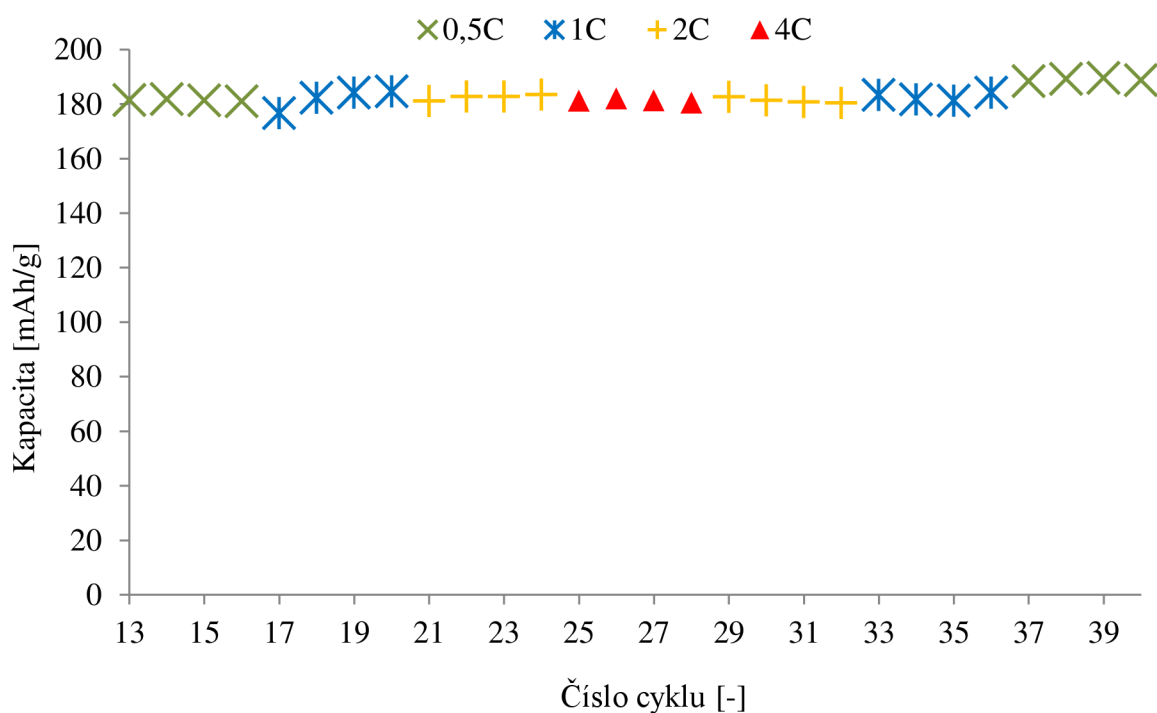
Obr. 66: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 1000kg



Obr. 67: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 1000kg



Obr. 68: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 1000kg

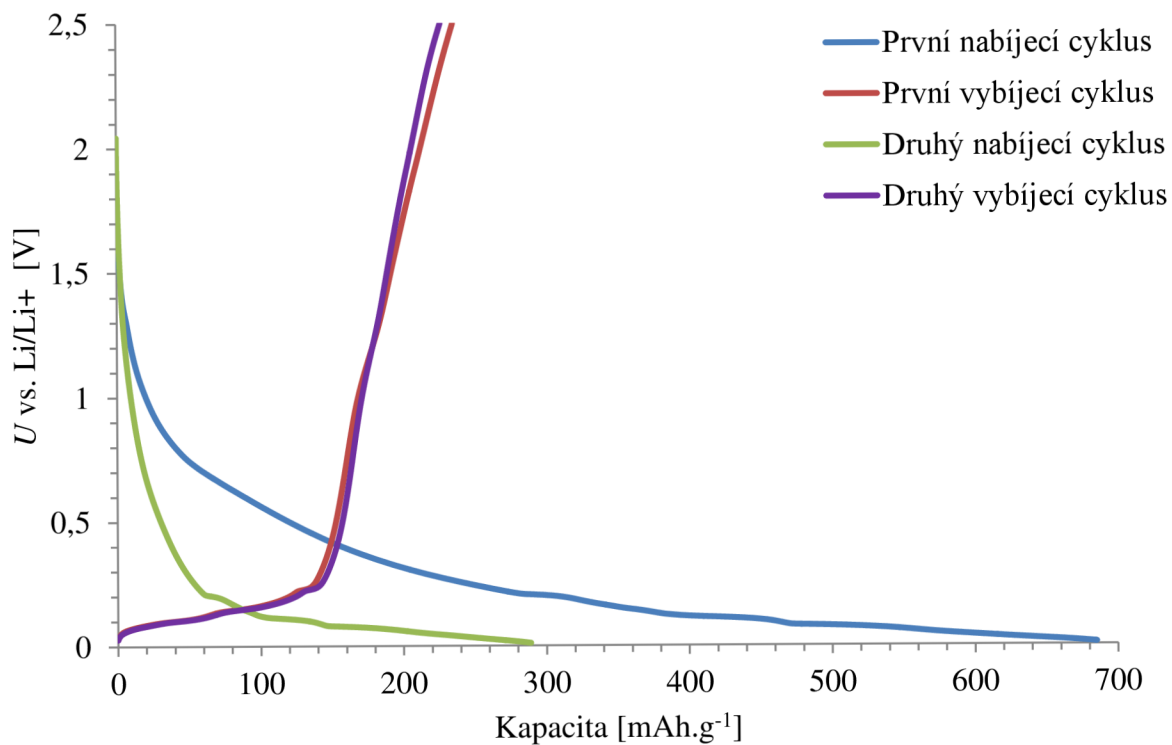


Obr. 69: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 1000kg

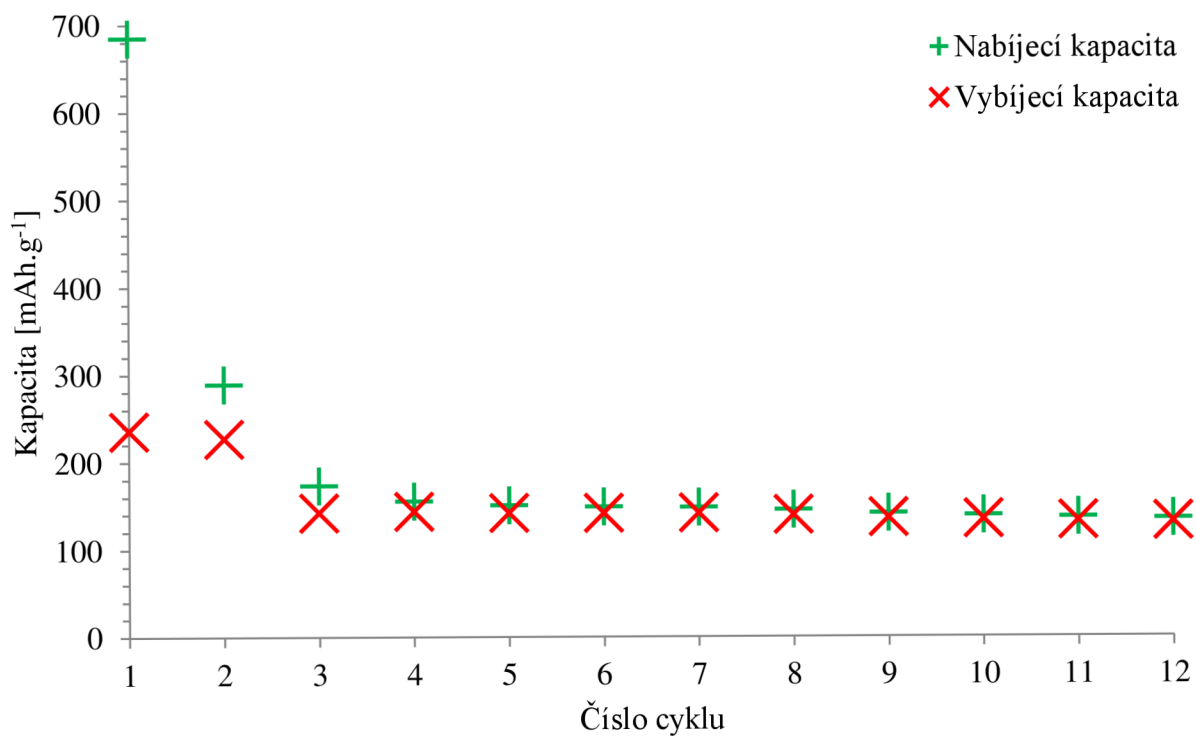
U elektrody z expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 1000kg byla naměřena nevratná kapacita v prvním formovacím cyklu 217 mAh.g⁻¹. V dalším inicializačním cyklu byla tato kapacita 7,9 mAh.g⁻¹. Elektroda po inicializačních cyklech disponovala vratnou kapacitou 244,8 mAh.g⁻¹. V posledním cyklu měla elektroda vratnou kapacitu 188,8 mAh.g⁻¹.

6.3 Přírodní grafit 280 H

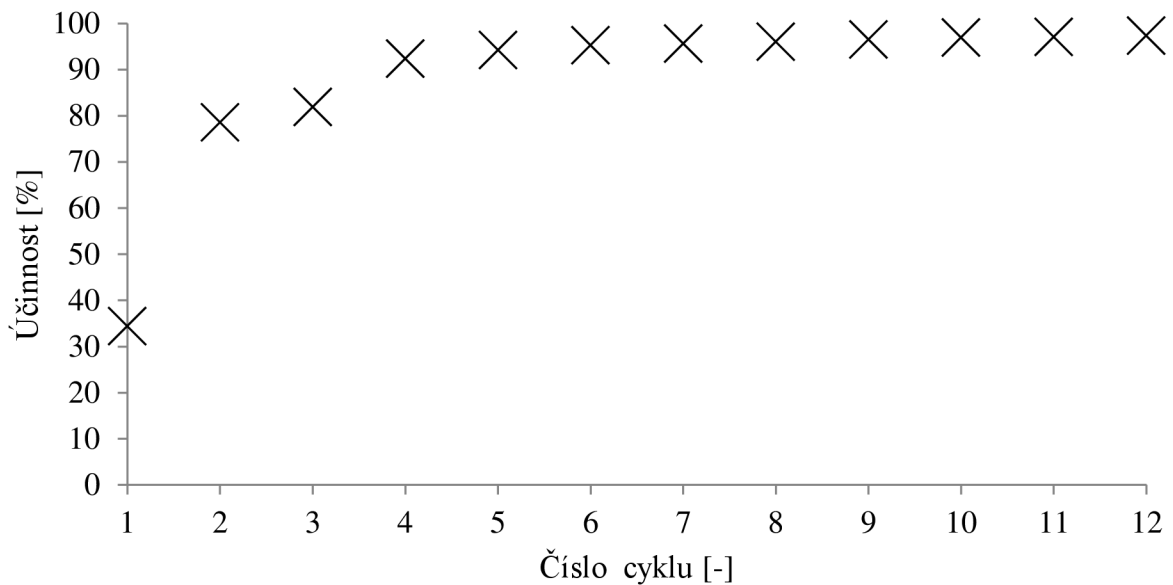
6.3.1 Přírodní grafit 280 H nelisovaný



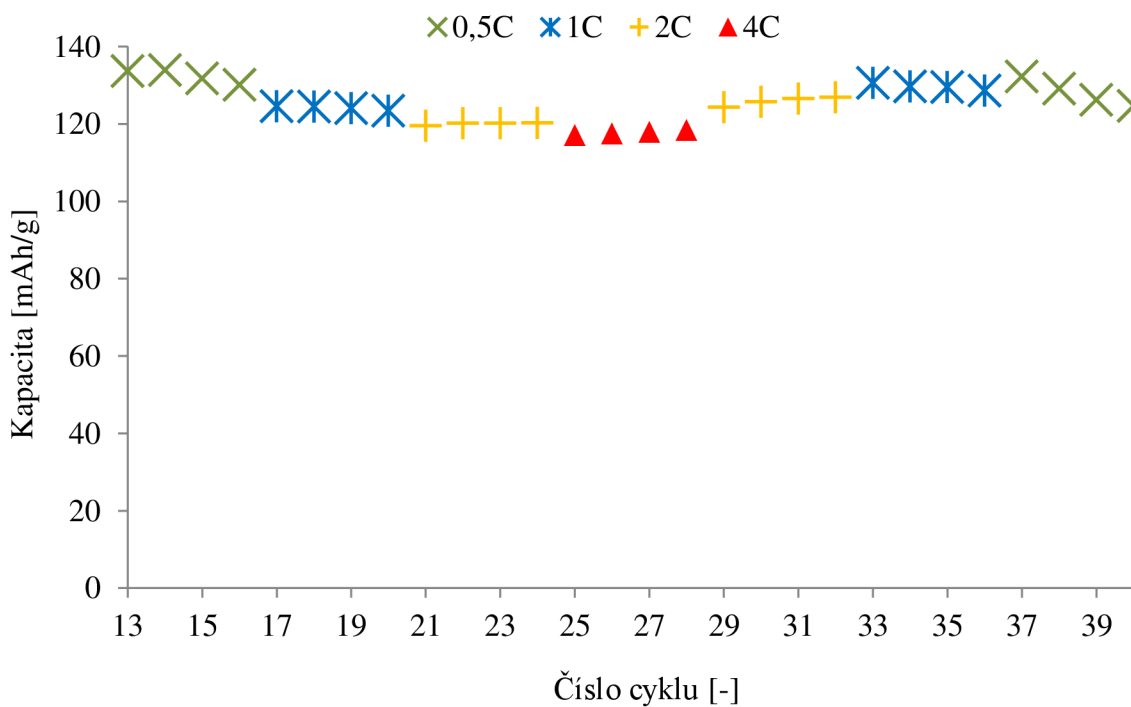
Obr. 70: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H nelisovaného



Obr. 71: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H nelisovaného



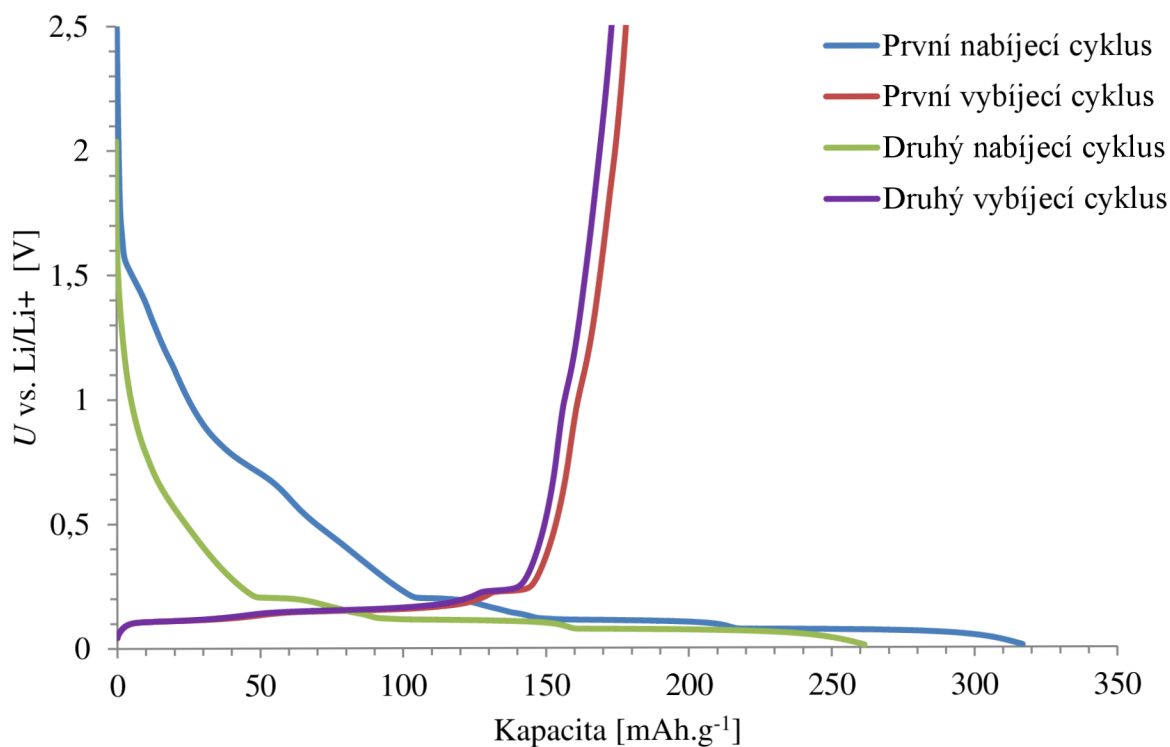
Obr. 72: Účinnost přírodního grafitu 280H nelisovaného



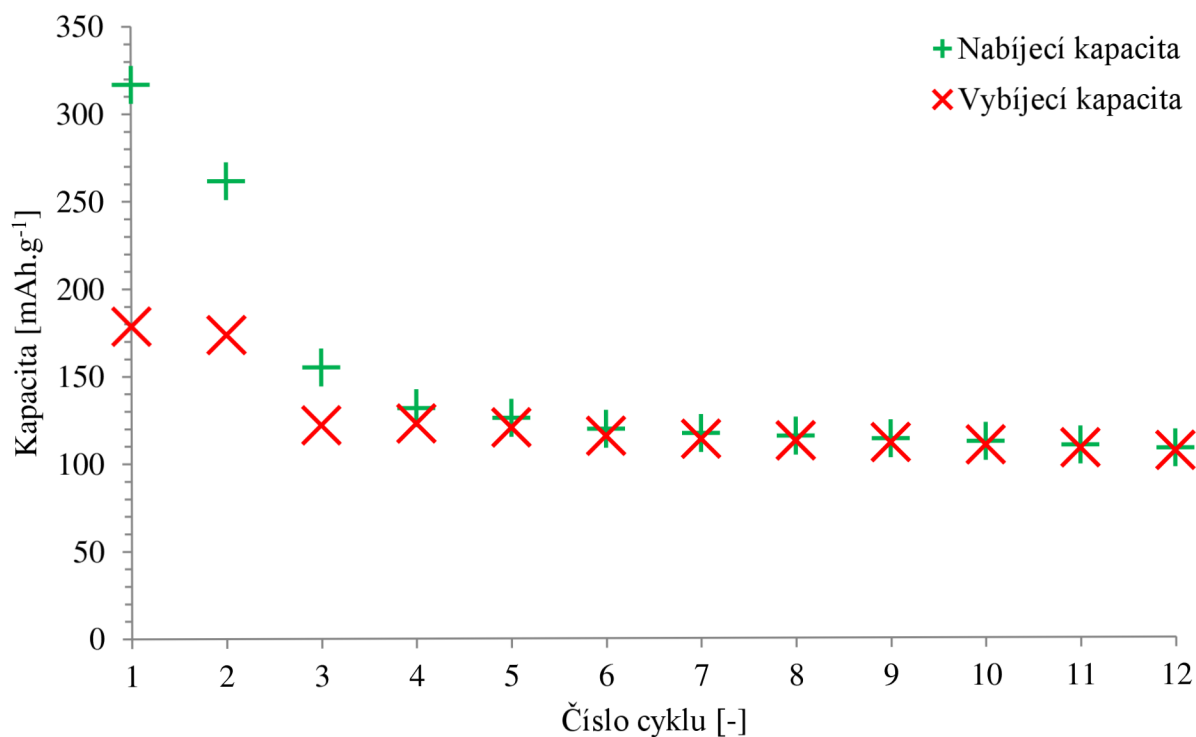
Obr. 73: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H nelisovaného

U elektrody z materiálu 280H byla zjištěna v prvním formovacím cyklu velmi vysoká nevratná kapacita a to 449 mAh.g^{-1} . V druhém inicializačním cyklu, byla tato kapacita 61 mAh.g^{-1} . Vybíjecí kapacita byla po prvních dvou cyklech 226 mAh.g^{-1} . Po změně vybíjecího proudu u dalších deseti cyklů z $0,1 \text{ C}$ na 1 C , způsobil velkou ztrátu vratné kapacity. Po deseti cyklech byla vratná kapacita elektrody 130 mAh.g^{-1} . Při RC testu byla vratná kapacita v 40 cyklu $124,7 \text{ mAh.g}^{-1}$.

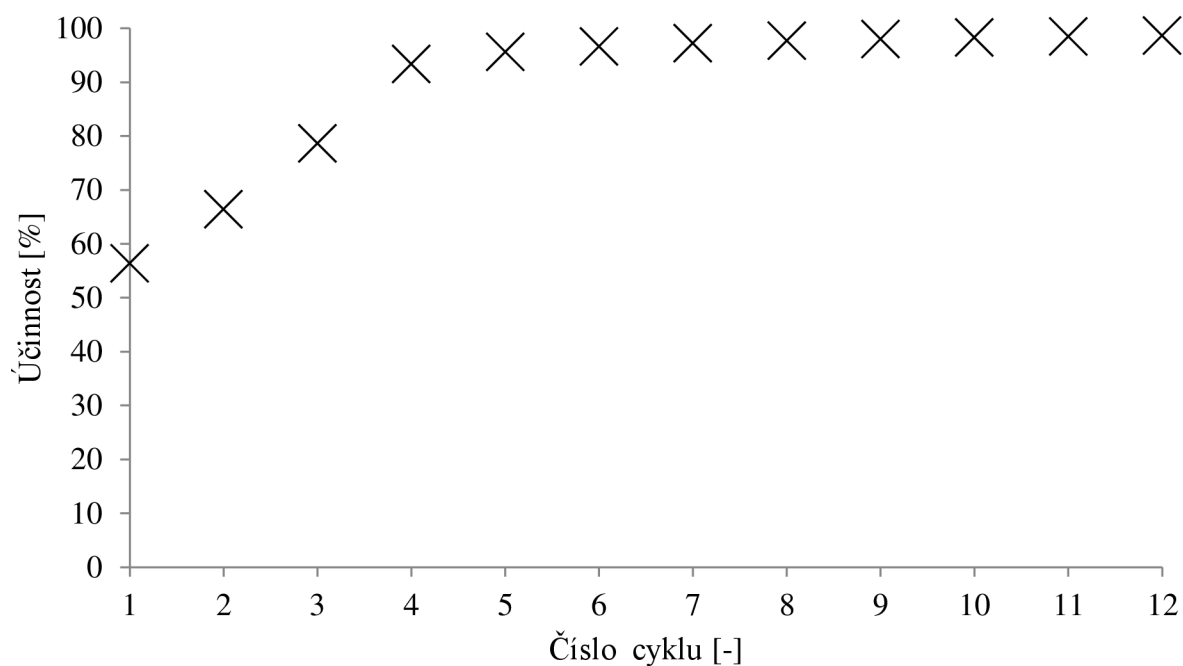
6.3.2 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 200kg



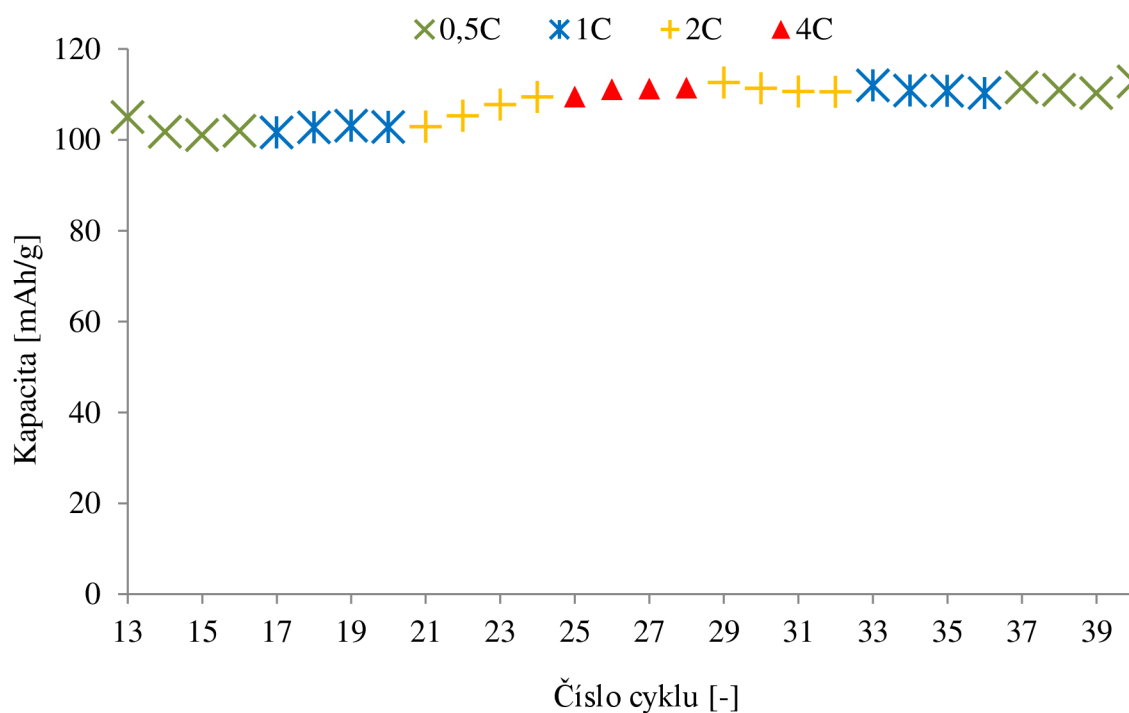
Obr. 74: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg



Obr. 75: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg



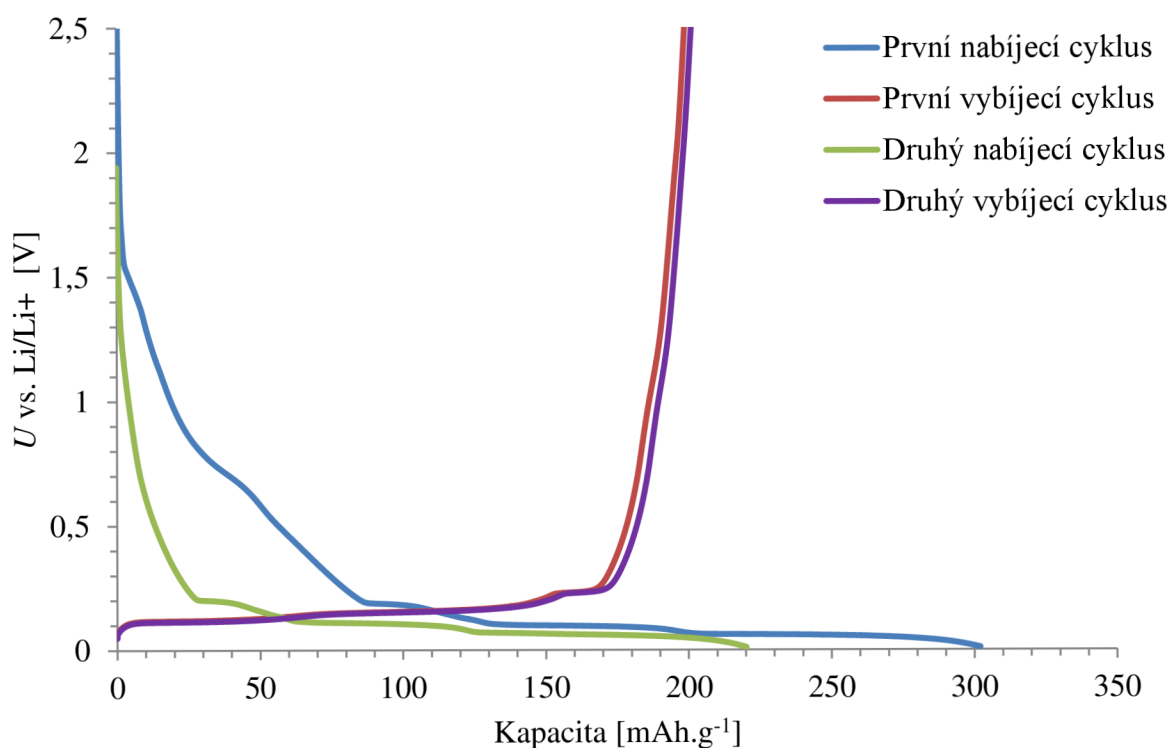
Obr. 76: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg



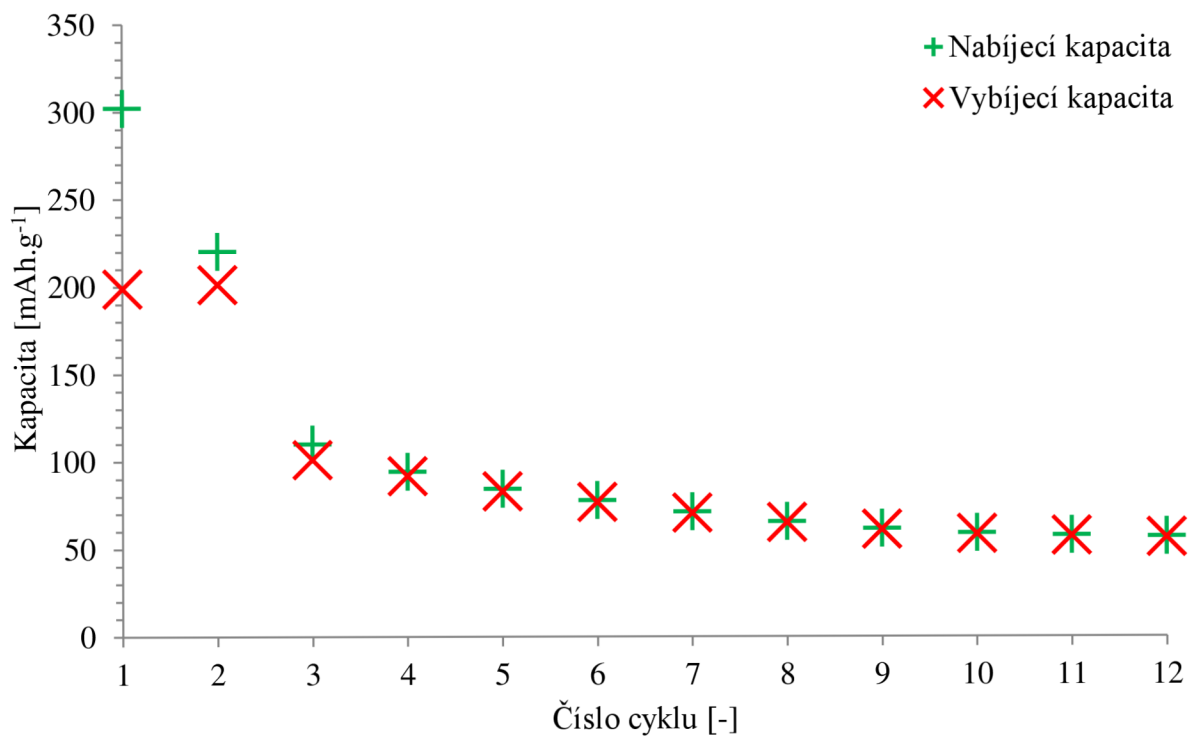
Obr. 77: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg

Elektroda z materiálu 280 H lisovaná 200kg měla v prvním formovacím cyklu kapacitu 138 mAh.g^{-1} . V druhém inicializačním cyklu byla tato kapacita 88 mAh.g^{-1} . Po dalších deseti cyklech byla vratná kapacita 106 mAh.g^{-1} . V 40 cyklu měla elektroda vratnou kapacitu 112 mAh.g^{-1} .

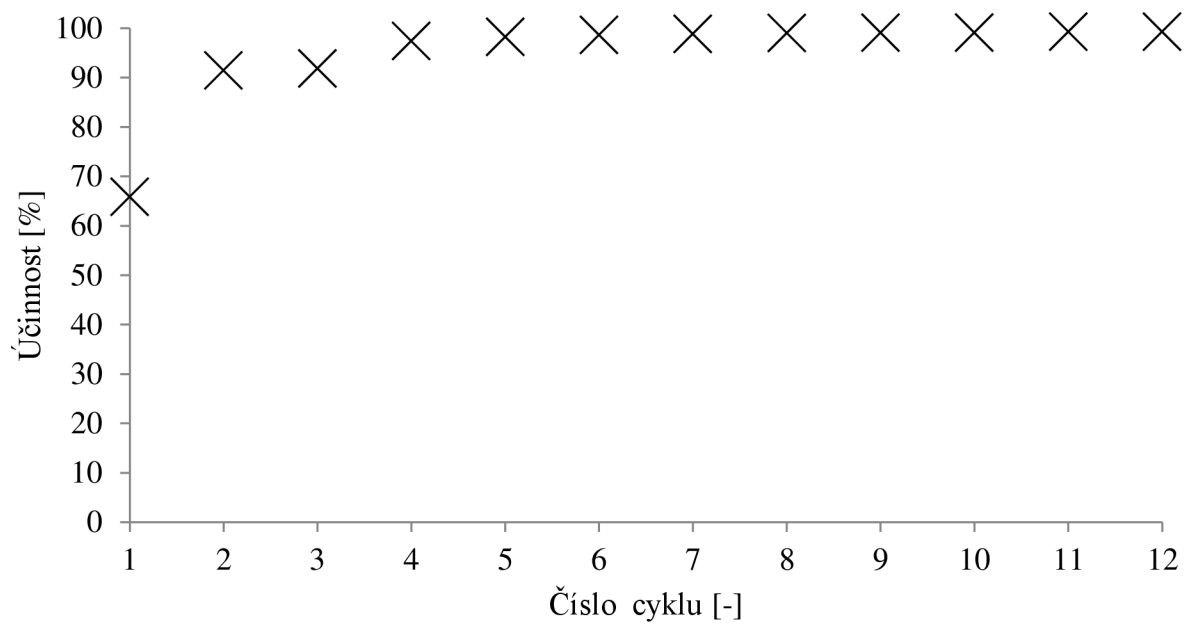
6.3.3 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 400kg



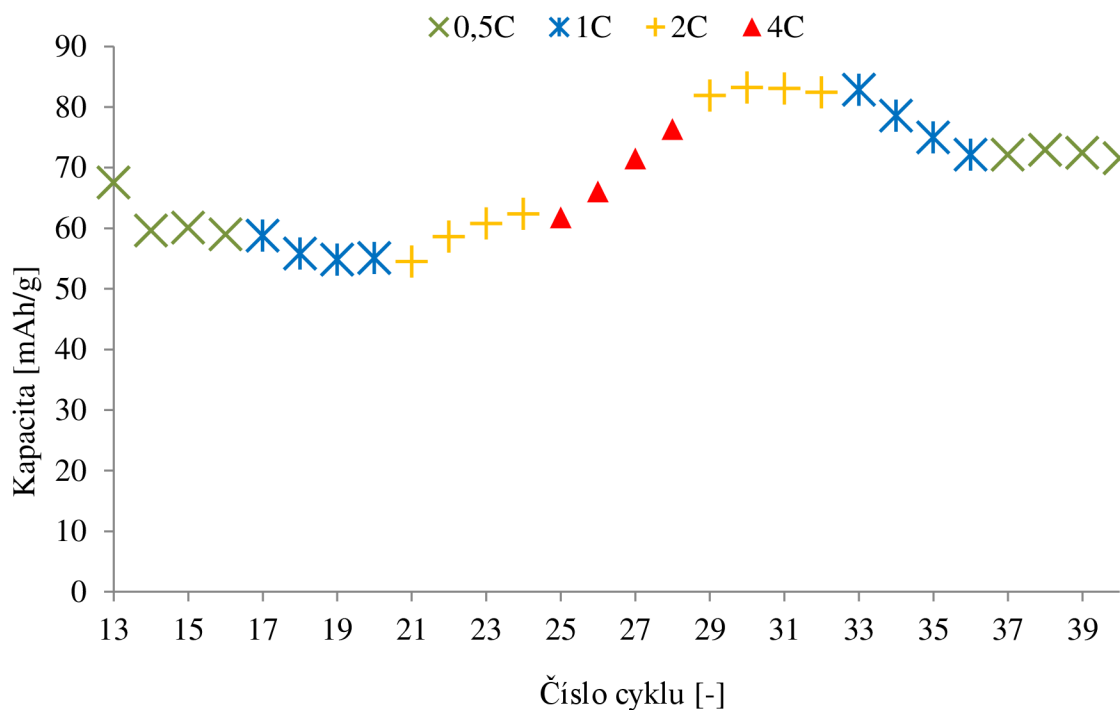
Obr. 78: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg



Obr. 79: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg



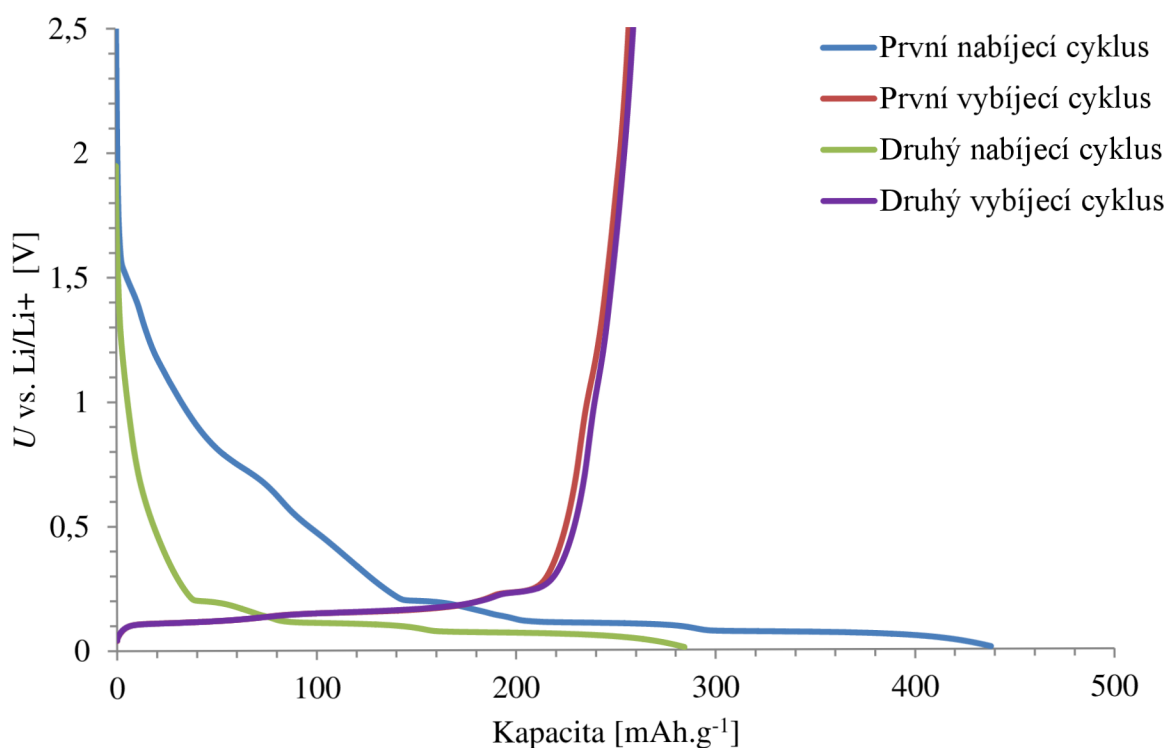
Obr. 80: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg



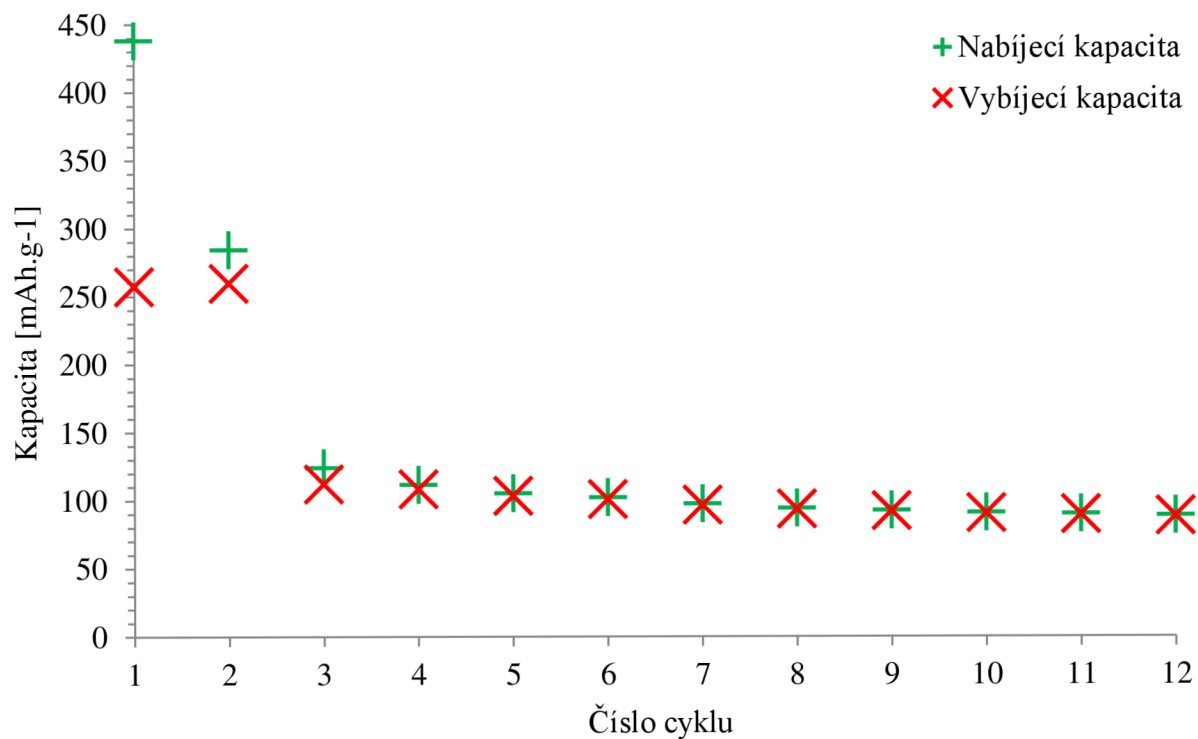
Obr. 81: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg

Elektroda z materiálu 280 H lisovaná tlakem 400kg měla v prvním formovacím cyklu nevratnou kapacitu 103 mAh.g^{-1} . Při druhém inicializačním cyklu měla elektroda nevratnou kapacitu 19 mAh.g^{-1} . Při dalších deseti vybíjecích a nabíjecích cyklech docházelo k postupnému snižování kapacity elektrody. Po deseti cyklech měla elektroda kapacitu $56,5 \text{ mAh.g}^{-1}$. V posledním cyklu měla elektroda kapacitu pouze 71 mAh.g^{-1} .

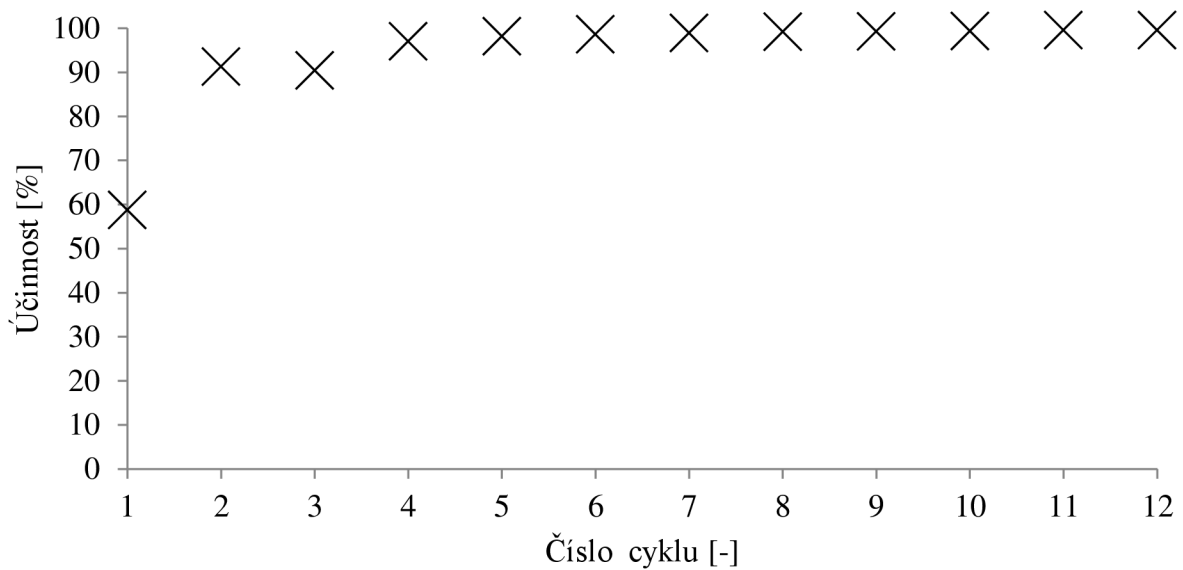
6.3.4 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 600kg



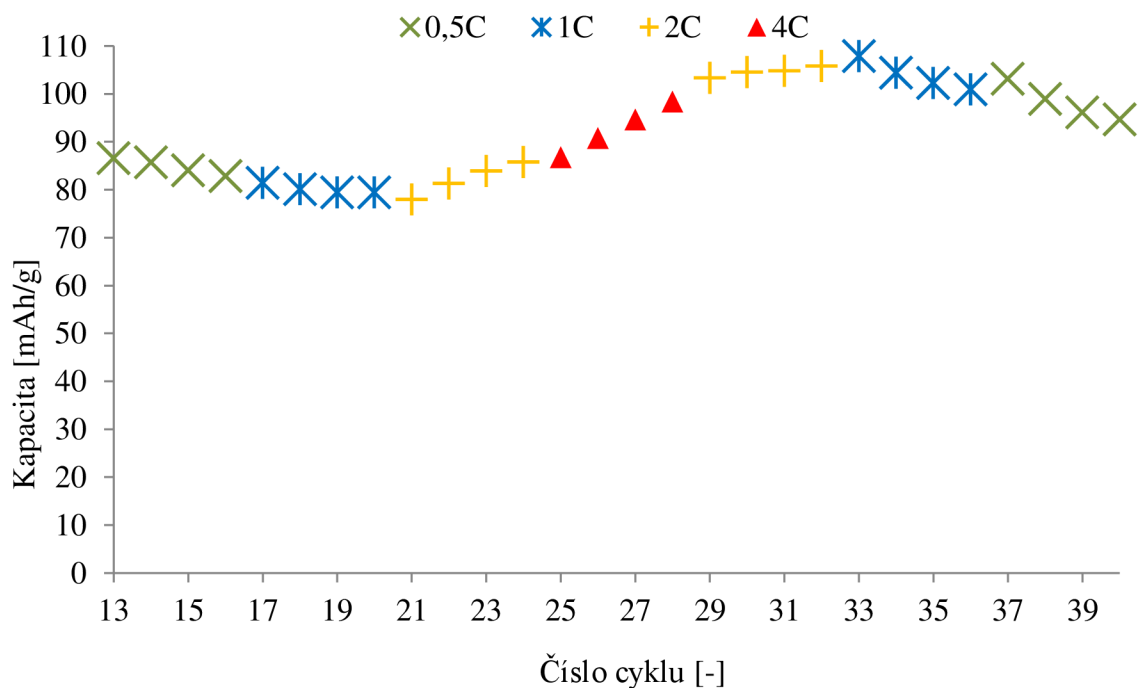
Obr. 82: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg



Obr. 83: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg



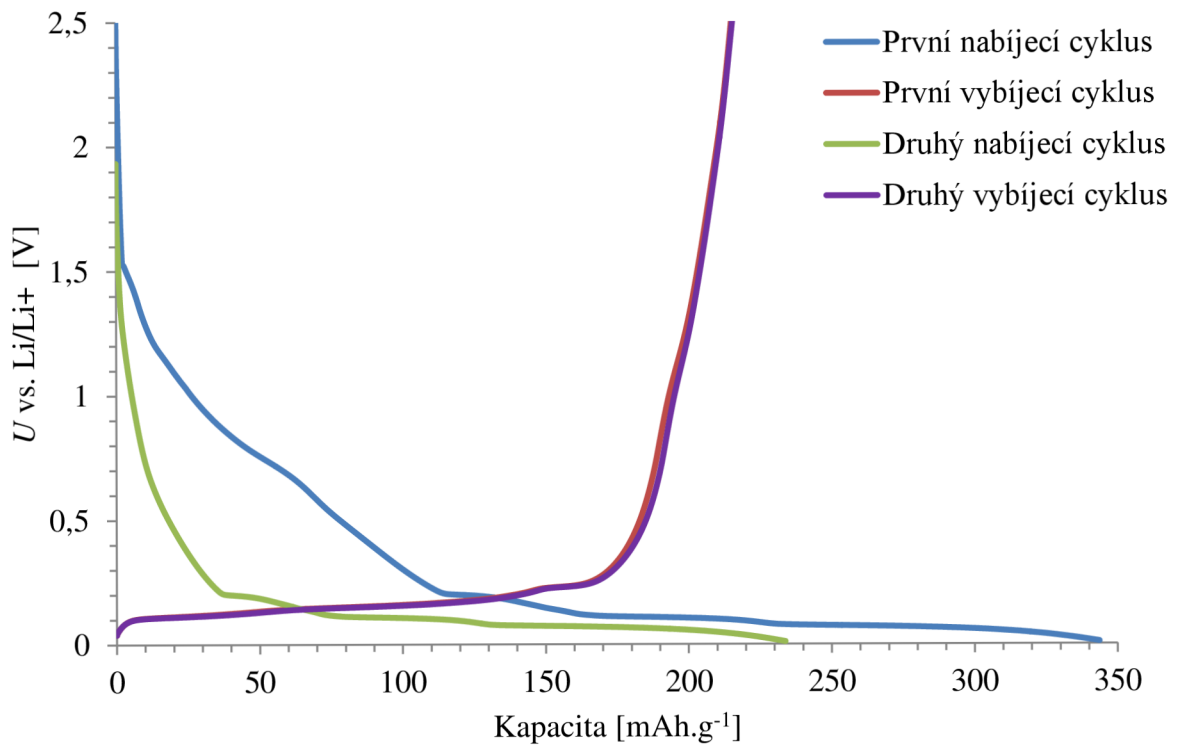
Obr. 84: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg



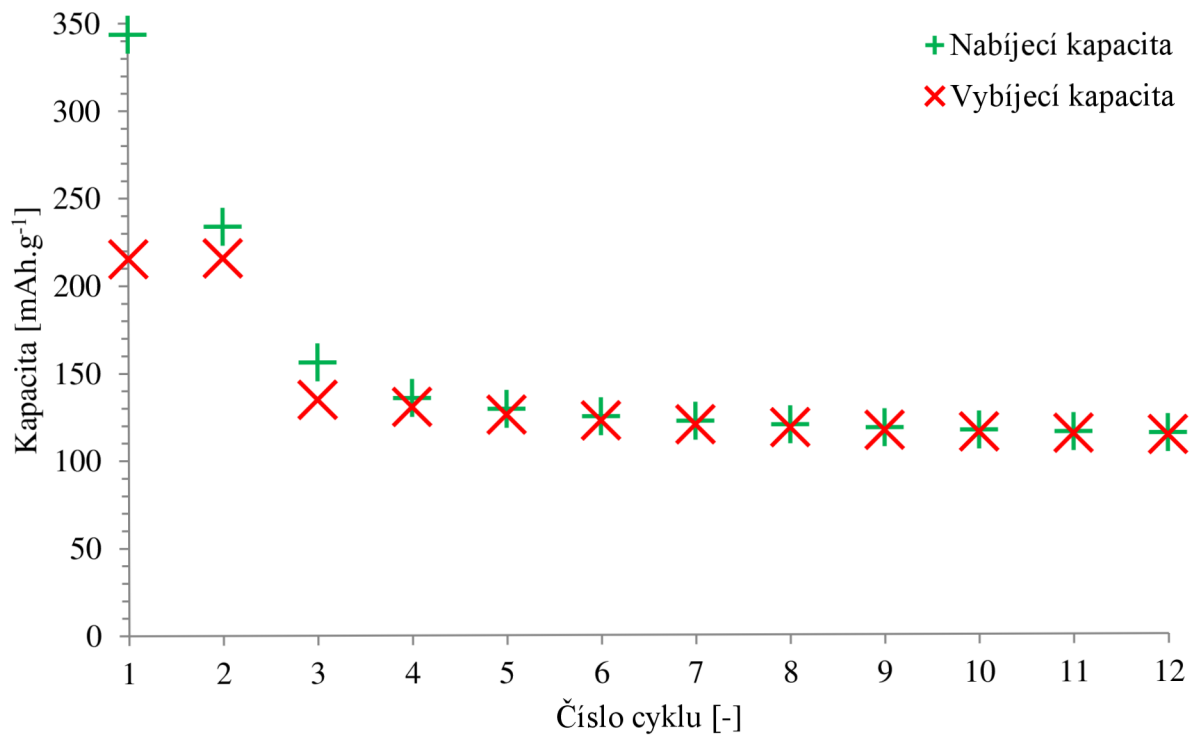
Obr. 85: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg

Elektroda z přírodního grafitu 280 H lisovaná tlakem 600kg vykazovala podobné vlastnosti jako předchozí elektroda, která byla lisovaná tlakem 400 kg. Nevratná kapacita v prvním formovacím cyklu byla 180 mAh.g^{-1} . V dalším inicializačním cyklu byla nevratná kapacita $88,2 \text{ mAh.g}^{-1}$. Při dalších deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech, došlo stejně jako u předchozího měření k výrazné ztrátě kapacity. V desátém cyklu byla vratná kapacita 88 mAh.g^{-1} . V posledním cyklu byla kapacita elektrody 94 mAh.g^{-1} .

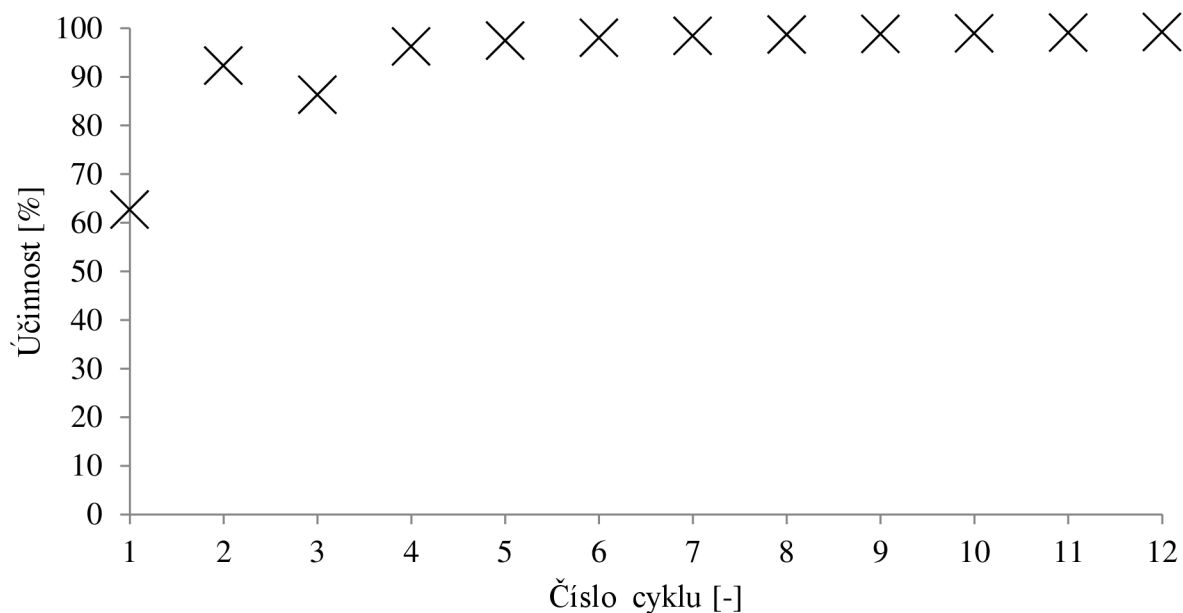
6.3.5 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 800kg



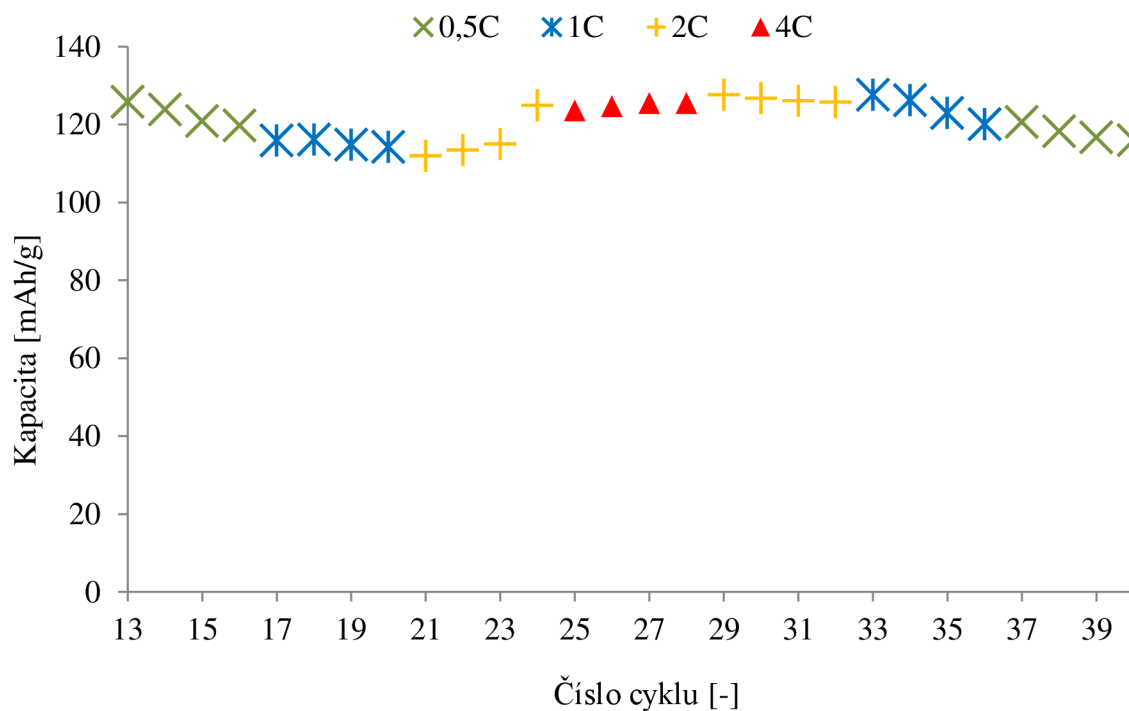
Obr. 86: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg



Obr. 87: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg



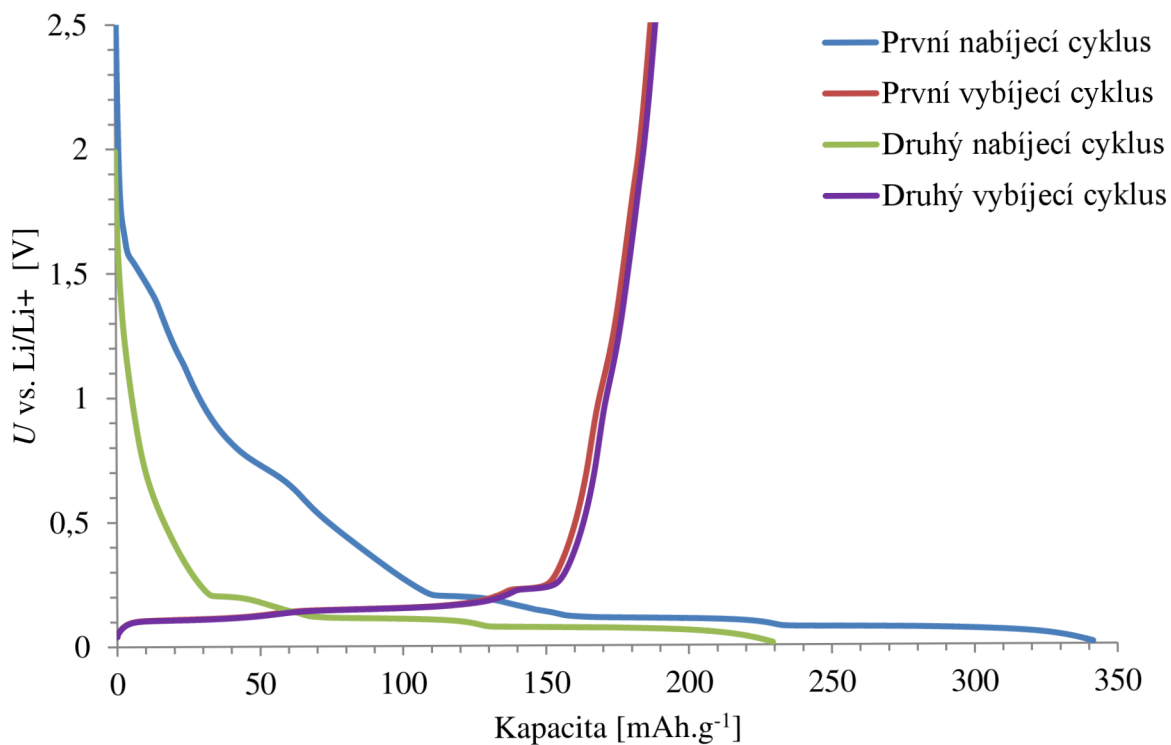
Obr. 88: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg



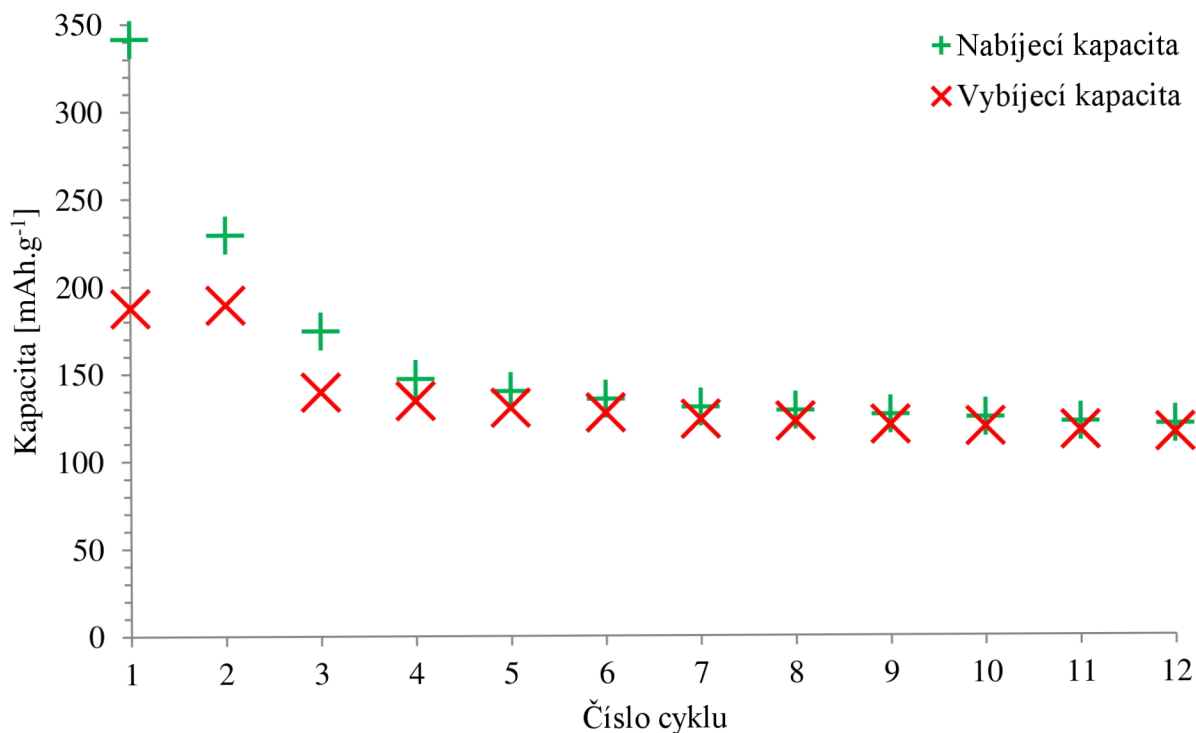
Obr. 89: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg

Elektroda z přírodního grafitu 280 H lisovaného tlakem 800kg měla v prvním formovacím cyklu nevratnou kapacitu 123 mAh.g^{-1} . V dalším inicializačním cyklu byla tato kapacita 18 mAh.g^{-1} . Po dalších deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech, byla vratná kapacita 114 mAh.g^{-1} . V posledním cyklu měla elektroda vratnou kapacitu 116 mAh.g^{-1} .

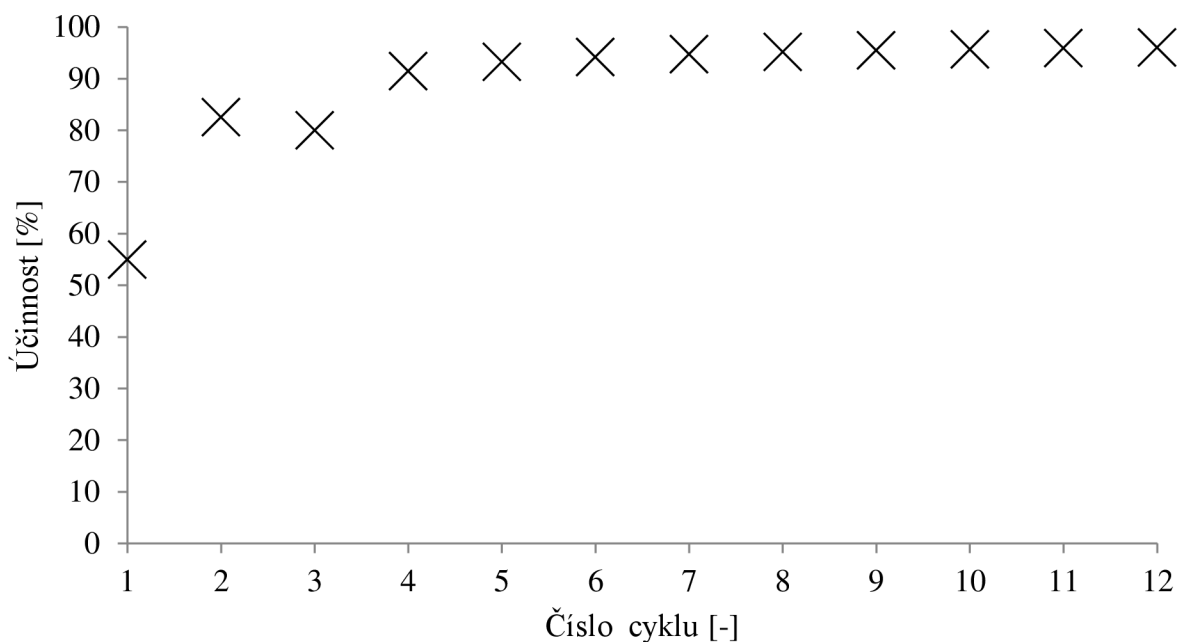
6.3.6 Přírodní grafit 280 H lisovaný tlakem 1000kg



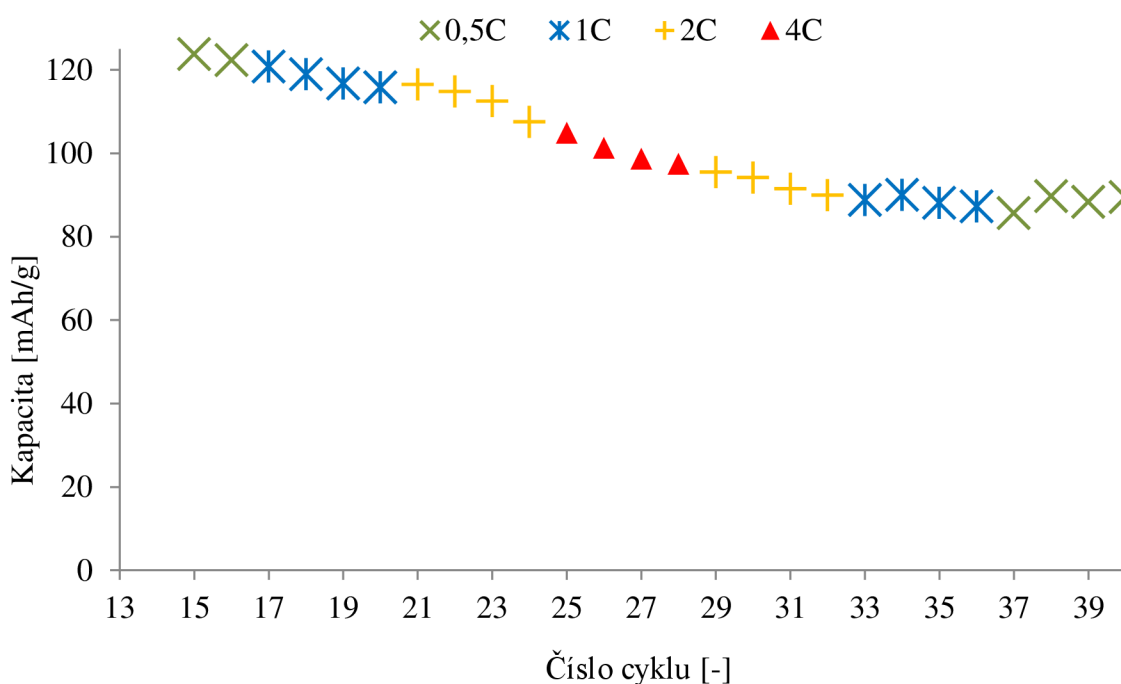
Obr. 90: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg



Obr. 91: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg



Obr. 92: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg



Obr. 93: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg

Elektroda z přírodního grafit 280 H lisovaná tlakem 1000kg měla v prvním formovacím cyklu nevratnou kapacitu $153,9 \text{ mAh.g}^{-1}$. V dalším inicializačním cyklu byla tato kapacita 40 mAh.g^{-1} . Po deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech byla vratná kapacita $115,6 \text{ mAh.g}^{-1}$. V posledním cyklu byla vratná kapacita elektrody 89 mAh.g^{-1} .

7 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Z Tab. 12 a Tab. 13 je patrné, že nejlepších výsledků dosáhla nelisovaná elektroda z expandovaného grafitu 3775. I přes předpoklady, že nelisovaná elektroda se při větším vybíjecím proudu poškodí a ztratí svoji kapacitu, nelisovaná elektroda dosáhla velké kapacity i po RC testu. Po formovacích cyklech si držela stabilně svoji kapacitu až do posledního cyklu. V posledním cyklu byla vybíjecí kapacita 210,1 mAh.g⁻¹. Tato elektroda je nejvíce vhodná pro použití v proudově náročnějších aplikacích. Celkové výsledky dosažené s elektrodami z expandovaného grafitu 3775 byly velice dobré.

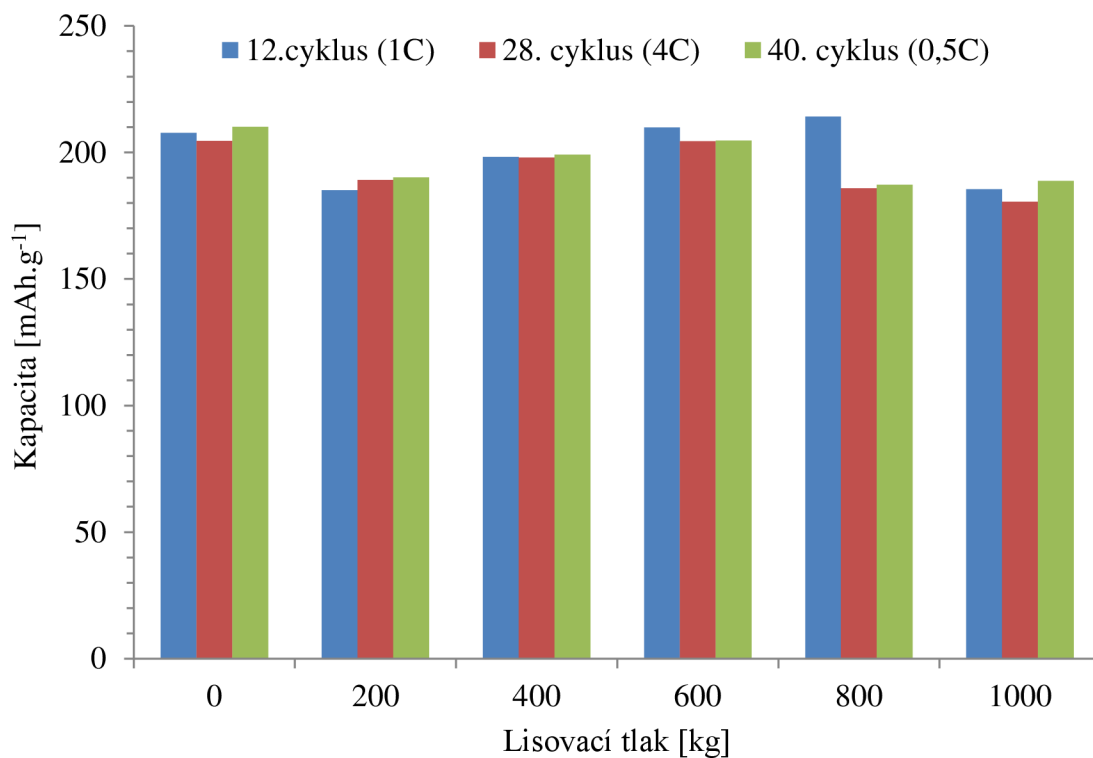
Elektrody vyrobené z přírodního grafitu 280H dosahovaly daleko menší vratné kapacity než elektrody z expandovaného grafitu. V prvních dvou inicializačních cyklech dosahovaly elektrody z přírodního grafitu 280H podobných hodnot vratné kapacity jako elektrody z expandovaného grafitu. Po následném větším zatížení elektrod došlo k jejich poškození a velké ztrátě vratné kapacity. Nestabilita tohoto materiálu byla způsobena složením elektrodové hmoty. Oproti předchozí práci s přírodním grafitem 280 H bylo do elektrodové hmoty přidáno o 4% méně PVDF. To způsobilo popraskání elektrod již během formovacího cyklu a došlo k nevratné ztrátě kapacity elektrod. Vybrané hodnoty vybíjecích kapacit obou měřených materiálů jsou zobrazeny na Obr. 94 a Obr. 95.

Tab. 12: Shrnutí naměřených výsledků elektrod z expandovaného grafitu 3775

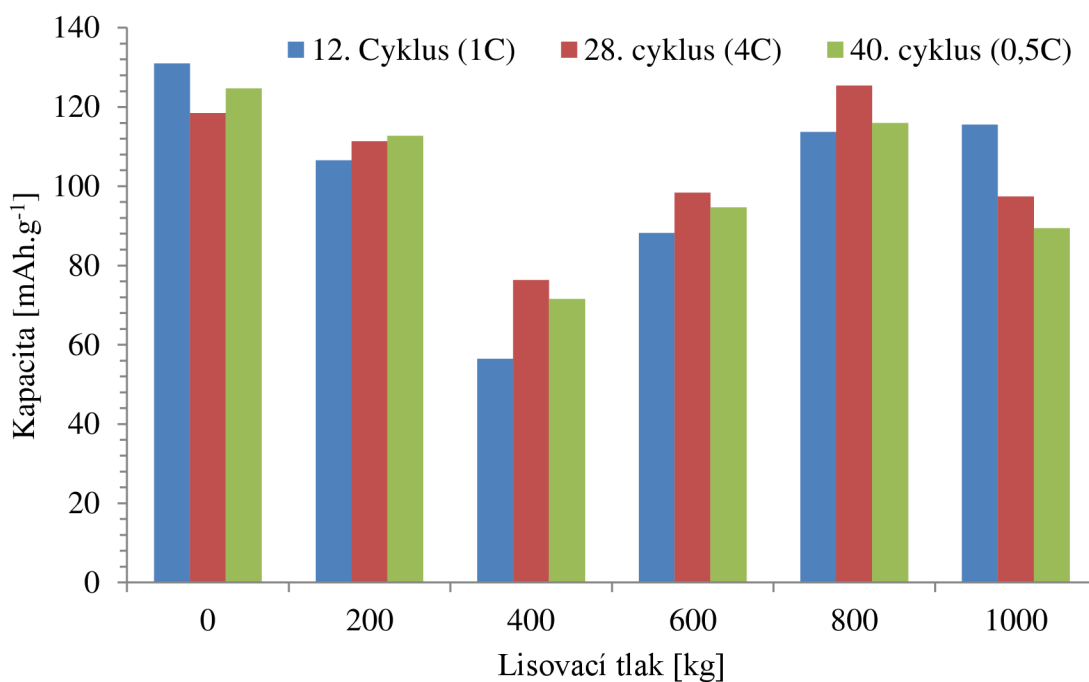
Materiál	Lisovací tlak [kg]	Vybíjecí kapacita 12. cyklu [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita 28. cyklu (4C) [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita posledního cyklu [mAh.g ⁻¹]
Exp. grafit 3775	0	207,7	204,5	210,1
Exp. grafit 3775	200	185,1	189,2	190,2
Exp. grafit 3775	400	198,2	198	199,2
Exp. grafit 3775	600	209,9	204,4	204,7
Exp. grafit 3775	800	214,2	185,9	187,2
Exp. grafit 3775	1000	185,5	180,5	188,8

Tab. 13: Shrnutí naměřených výsledků elektrod z přírodního grafitu 280H

Materiál	Lisovací tlak [kg]	Vybíjecí kapacita 12. cyklu [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita 28. cyklu (4C) [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita posledního cyklu [mAh.g ⁻¹]
Přír. grafit 280 H	0	131	118,5	124,7
Přír. grafit 280 H	200	106,5	111,4	112,8
Přír. grafit 280 H	400	56,5	76,3	71,5
Přír. grafit 280 H	600	88,2	98,4	94,7
Přír. grafit 280 H	800	113,7	125,4	116
Přír. grafit 280 H	1000	115,6	97,4	89,4

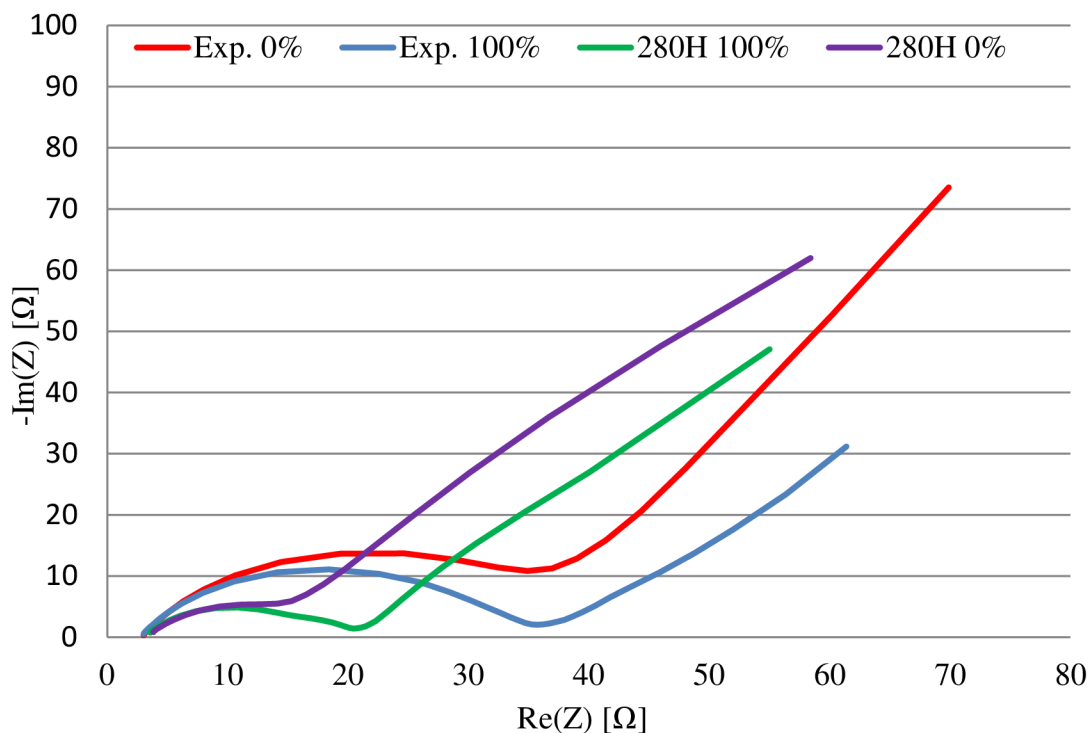


Obr. 94: Shrnutí naměřených výsledků elektrod z expandovaného grafitu 3775



Obr. 95: Shrnutí neměřených výsledků z elektrod z přírodního grafitu 280H

U obou materiálů byla pro hodnotu lisovacího tlaku 1000kg byla vyhodnocená elektrochemická impedanční spektroskopie. Pomocí této měřicí techniky byly naměřeny EIS spektra, která jsou zobrazena na Obr. 96. Je zřejmé, že oba měřené materiály mají rozdílná spektra. Je také vidět i velký rozdíl mezi nabitou a vybitou strukturou.



Obr. 96: Porovnání naměřených EIS spekter pro nabitě a vybité elektrody

Pro oba materiály lisované tlakem 1000kg byl stanoven difuzní koeficient pro nabitou a vybitou elektrodu. Spočtené koeficienty jsou zobrazeny v Tab. 14: Spočtené difuzní koeficienty. Nižší difuzní koeficient vycházel u vybitých materiálů.

Tab. 14: Spočtené difuzní koeficienty

Materiál	Nabití	Difuzní koeficient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Vločkový grafit 280H	0%	8,05E-13
Vločkový grafit 280H	100%	2,02E-10
Expandovaný grafit 3775	0%	1,87E-12
Expandovaný grafit 3775	100%	3,38E-10

8 ZHODNOCENÍ

Hlavním cílem první části diplomové práce bylo seznámení s problematikou Lithium iontových akumulátorů. V práci byly popsány základní principy a elektrochemické děje probíhající v Li-ion akumulátorech. Dále byly popsány základní materiály používané jako kladné elektrody, separátory, elektrolyty a záporné elektrody, na které byla práce zaměřena. Kromě komerčně používaných materiálů záporné elektrody jako je grafit a LTO, obsahuje i základní vlastnosti některých slibných experimentálních materiálů. Nejvíce používaným komerčním materiálem záporné elektrody je grafit. A to díky jeho dobrým vlastnostem jako jsou dobrá tepelná a elektrická vodivost, malá roztažnost při interkalaci lithia do jeho struktury a nízká cena. Mezi nejdůležitější vlastnosti záporných elektrodových materiálů patří kapacita, cyklovatelnost, zatížitelnost a pracovní potenciál proti Lithiu. Tyto vlastnosti ovlivňuje použitý materiál záporné elektrody a parametry zvolené při jeho výrobě. Dále byly popsány základní elektrochemické měřicí techniky a jejich nastavení používané pro stanovení měřených vlastností elektrod.

Druhá část diplomové práce popisuje postup při výrobě záporných elektrod. V této praktické části práce byly vyrobeny dvě elektrodové hmoty. Tyto hmoty byly připraveny z 6 % pojiva PVDF, rozpouštědla NMP, z 12 % grafitu C65 a aktivního materiálu. Jako aktivní materiál byl v první hmotě použit přírodní grafit s označením 280 H. Ve druhé hmotě byl použit expandovaný grafit s označením 3775. Z těchto materiálů byly vyrobeny elektrody s tloušťkou elektrodové hmoty 60 μ m. Tyto elektrody byly lisovány tlaky od 0 do 1000kg.cm² s krokem 200kg.cm². Nejlepších vlastností dosáhly elektrody z expandovaného grafitu 3775 bez použití lisovacího tlaku. Elektroda po dvou inicializačních cyklech disponovala vratnou kapacitou 260 mAh.g⁻¹. Po dalších deseti nabíjecích a vybíjecích cyklech proudem 1C měla elektroda vratnou kapacitu 207,7 mAh.g⁻¹. Během zátěžového RC testu neklesla hodnota vratné kapacity elektrody pod hranici 200 mAh.g⁻¹ v posledním cyklu tohoto testu disponovala elektroda vratnou kapacitou 210,1 mAh.g⁻¹. Důvodem dobrých vlastností je velký povrch elektrody. Nepoužitím lisovacího tlaku nedošlo k porušení struktury elektrody. Tato elektroda je vhodná pro aplikace, které pro svoji činnost potřebují velký proudový odběr. Všechny elektrody, ve kterých byl jako aktivní materiál použit expandovaný grafit 3775, dosahovaly výborných výsledků.

Elektrody, u kterých byl jako aktivní elektrodový materiál, použit přírodní grafit 280 H dosahovaly v inicializačních cyklech dobré vratné kapacity. Ovšem v následujících cyklech s vybíjecím proudem 1C ztratily až polovinu své vratné kapacity. Při RC testu kdy docházelo k dalšímu zvyšování vybíjecího proudu, již vratná kapacita elektrod výrazně neklesala. Nejlepšího výsledku u elektrod vyrobených z materiálu 280H, ve sledovaných parametrech elektrody, dosáhl materiál, který nebyl lisován. Celkově horší parametry materiálu 280H byly způsobeny rozdílnou zrnitostí a měrným povrchem oproti expandovanému grafitu. Horší výsledky vratné kapacity po inicializačních cyklech oproti bakalářské práci jsou způsobené především jiným složením elektrodové hmoty. Vlivem

menšího množství pojiva PVDF docházelo k popraskání struktury elektrody, která spotřebovala velké množství lithných iontů na tvorbu SEI vrstvy. Z toho důvodu byla u nelisované elektrody z materiálu 280H naměřena nevratná kapacita formovacího cyklu 450 mAh.g^{-1} . Závislost lisovacího tlaku na vratné kapacitě i přes malou kapacitu materiálu 280 H u obou měřených materiálů korespondují.

U obou materiálů byl stanoven difuzní koeficient pro elektrody lisované tlakem 1000 kg.cm^{-2} . Měření bylo provedeno po dvou inicializačních cyklech pro nabitou a vybitou elektrodu. Materiál 280 H měl pro nabitou elektrodu difuzní koeficient $2,02 \times 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ při vybité elektrodě byl difuzní koeficient $8,05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Expandovaný grafit 3775 měl difuzní koeficient při nabitě elektrodě $3,38 \times 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, při vybité elektrodě byl difuzní koeficient $1,87 \times 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Lepší difuzní koeficient má tedy expandovaný grafit 3775. Na difuzní koeficient má vliv celá řada faktorů. Mezi nejvýznamnější patří teplota, lisovací tlak, složení elektrodové hmoty a její vlastnosti.

9 ZÁVĚR

V první části diplomové práce byly popsány základní principy, používané materiály, měřicí techniky a postupy při výrobě lithium iontových článků.

V praktické části diplomové práce byly měřeny dva elektrodové materiály z přírodního grafitu. Elektrody vyrobené z expandovaného grafitu vykazovaly dobrou vratnou kapacitu, cyklovatelnost i zatížitelnost. Nejlepších výsledků bylo naměřeno u nelisované elektrody. Důvodem byl velký měrný povrch elektrody a neporušení integrity struktury povrchu elektrody lisováním. Tento nelisovaný materiál je vhodný pro aplikace s velkým proudovým odběrem.

Elektrody vyrobené z vločkového grafitu dosahovaly výrazně nižších kapacitních vlastností. V inicializačních cyklech měly elektrody velkou nevratnou kapacitu. Ta byla způsobena poškozením (popraskáním) elektrody již během prvního cyklu a následnou tvorbou SEI vrstvy. Důvodem poškození elektrody z vločkového grafitu bylo malé množství PVDF v elektrodové hmotě. Naměřené závislosti obou materiálů na lisovacím tlaku, i přes jejich rozdílnou kapacitu, korespondovaly.

Pro oba materiály byly stanoveny difuzní koeficienty, které byly u obou materiálů rozdílné. Expandovaný grafit měl vyšší difuzní koeficient než vločkový, takže se do jeho struktury za stejný čas dostalo více lithných iontů. Bylo zjištěno, že difuzní koeficient je také závislý na hodnotě nabití elektrody. Při plně nabité elektrodě je difuzní koeficient větší než při vybité. Stejného výsledku bylo zjištěno i u vločkového grafitu. Hodnota difuzního koeficientu je závislá také na mnoha dalších parametrech, jako jsou teplota, elektrická vodivost elektrody, struktura elektrody, velikost částic a lisovací tlak. Navazující práce bude zaměřena na studium kapacitních a výkonových vlastností nelisovaných elektrod na bázi grafitu s různým poměrným zastoupením jednotlivých složek elektrodové hmoty.

LITERATURA

- [1] EXPONENT [online] 2015 [cit. 2017-11-12] Dostupné z: https://www.exponent.com/services/practices/engineering/polymer-science--materials-chemistry/capabilities/micro-xray-computed-tomography-ct-scanning--anal__/?serviceId=d17acbc6-a863-42d1-ac76-632dd9d2a04b&loadAllByPageSize=true&knowledgePageSize=3&knowledgePageNum=0&newseventPageSize=3&newseventPageNum=0
- [2] SYBIL T. *Galvanic Cells* [online] 2015 [cit. 2017-10-14] Dostupné z: <http://slideplayer.com/slide/4522367/15/images/57/WUT+-+MESC+-+Galvanic+Cells+II.jpg>
- [3] KAZDA T. *Modifikace materiálů pro kladné elektrody lithium-iontových akumulátorů* [online] (str. 18) 2015 [cit. 2017-11-9] Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=109611
- [4] CRYSTALLOGRAPHY365 *LiDePO4-The Unexpected Battery Success Story* [online] 2014 [cit. 2017-10-20] Dostupné z: <https://crystallography365.wordpress.com/2014/04/29/lifepo4-the-unexpected-battery-success-story/>
- [5] WANG Z., SELBACH S., GRANDE T. *Van ser Waals density functional study of tka energetics of alkali metal intercalation in graphite* [online] 2013 [cit. 2017-10-20] Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ra/c3ra47187j/unauth#!divAbstract>
- [6] NANOSHEL [online] 2015 [cit. 2017-10-12] Dostupné z: <https://www.nanoshel.com/product/battery-pe-separator/>
- [7] TAELEE J., MITTA N., BENSON J., MAGASINSKI A. FULLER T. YUSHIN G. *Carbon 52 comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full lithium battery cells.* [online] (str. 288-297) 2013 [cit. 2017-11-01] Dostupné z: <http://www.nano-tech.gatech.edu/SEI%20studies.pdf>
- [8] WIKIPEDIA. *Lithium-hexafluorophosphate* [online] 2015 [cit. 2017-11-08] Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_hexafluorophosphate

- [9] MÁČA J. *Elektrolyty s rozpouštědly typu sulfolanu* [online] 2011 [cit. 2017-11-12] Dostupné z : https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=38284
- [10] CYPRESS *Battery Charger & Management System* [online] [cit. 2017-10-9] Dostupné z: <http://www.cypress.com/applications/battery-charger-management-system>
- [11] FARAG M. *Lithium-Ion Batteries: Modelling and State of Charge Estimation* [online] 2013 [cit. 2017-10-9] Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Mohammed_Farag3/publication/306240899/figure/fig/7/AS:396045998673928@1471436132318/Figure-27-Schematic-representation-of-a-Li-ion-battery-during-discharging-7.jpg
- [12] LIBICH J. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory* 2015 [cit. 2017-10-28] 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=
- [13] UP V OLOMOUCI KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE [online] 2014 [cit. 2017-10-07] Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/files/eam-linvoltametrie1.pdf>
- [14] LUCHT B. *Revealing the illusive interphase in Lithium Ion Batteries* [online] 2013 [cit. 2017-10-9] Dostupné z: <https://science.energy.gov/bes/highlights/2013/bes-2013-01-d/>
- [15] YANNAN Z. YINGJIE Z. SHUBIAO X. PENG D. LIYING J. JINJIE S. *Challenges in the Development of Film-Forming Additives for Lithium Ion Battery* [online] 2013 [cit. 2017-10-08] Dostupné z: http://file.scirp.org/Html/2-2200582_33450.htm
- [16] ASHLEIGHFLETCHER. *Carbon* 2008 [cit. 2017-9-13] Dostupné z: <http://personal.strath.ac.uk/Ashleigh.Fletcher/carbon.htm>
- [17] ABSURY ONLINE [online] 2017 [cit. 2017-12-12] Dostupné z: <http://www.asburystore.com/>
- [18] CANADACARBON. *Graphite* [online] 2015 [cit. 2017-10-04] Dostupné z: <http://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>

- [19] ABSURY *Flake Graphite* [online]2016[cit. 2017-11-12] Dostupné z:
<https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
- [20] ABSURY *Vein Graphite* [online]2016[cit. 2017-11-12] Dostupné z:
<http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/vein-graphite/>
- [21] CISZEWSKI M., MIANOWSKI A. *Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids* [online] 2017 [cit. 2017-11-12] Dostupné z:
<http://www.chemikinternational.com/year-2013/year-2013-issue-4/survey-of-graphite-oxidation-methods-using-oxidizing-mixtures-in-inorganic-acids/>
- [22] ACS MATERIAL. *Expandable graphite* [online] 2014 [cit. 2017-10-20] Dostupné z:
<http://acsmaterial.com/product.asp?cid=116&id=148>
- [23] ASBURY. *Synthetic graphite part I* [online] 2006 [cit. 2017-10-12] Dostupné z:
<http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>
- [24] SGL GROUP [online] 2017 [cit. 2017-10-12] Dostupné z:
http://www.sglgroup.com/cms/_common/images/products/lexicon-of-materials/carbon-en-1.jpg
- [25] TING-FENGYI, SHUANG-YUANYANG, YINGXIE. *A $Li_4Ti_5O_{12}$ -rutile TiO_2 nanocomposite with an excellent high rate cycling stability for lithium ion batteries* [online] 2015 [cit. 2017-11-02] Dostupné z:
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c4ta06882c#!divAbstract>
- [26] ZHU W., YANG H., ZHANG W., HUANG H., TAO X., XIA Y., GAN Y., GUO X. *Synthesis and electrochemical performance $Li_4Ti_5O_{12}/TiO_2/C$ nanocrystallines for high-rate lithium ion batteries* [online] 2015 [cit. 2017-10-02] Dostupné z:
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra12397f/unauth#!divAbstract>
- [27] GORIPARTI S., MIELE E., DE ANGELIS F., DI FABRIZIO E., PROIETTI ZACCARIA R., CAPIGLIA C. *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries* [online] Genova 2013 [cit. 2017-10-28] Dostupné z :
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019460>

- [28] KIM J., YOON K. PHAM-CONG, JEONG Y., CHANG J., CHOI J., BRAUN P., CHO.C. *Individually carbon-coated and electrostatic-force-derived graphene-oxide-wrapped lithium titanium oxide nanofibers as anode material for lithium-ion batteries* [online] 2016[cit. 2017-10-02] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861630706X>
- [29] SLAC NATIONAL ACCELERATOR LABORATORY *New battery research: Double-Walled nanotubes improve durability and lifetime* [online] 2012 [cit. 2017-10-02] Dostupné z: <https://cleantechnica.com/2012/05/10/new-battery-research-double-walled-nanotubes-improve-durability-and-lifetime/>
- [30] KOLEKAR S., PINJARI D., PAWAR B., HAN. S *Effect of sintering temperatures on the synthesis of SnO₂ nanospheres* [online] 2012[cit. 2017-10-02] Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/258404805_fig2_SEM-image-of-SnO2-nanoparticles-synthesized-by-sol-gel-method-a-as-prepared-b
- [31] ŠIKULDA M. *Záporné elektrodové materiály v litiumiontovém akumulátoru* 2015[cit.2017-08-28] Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=10130_3
- [32] EL-CELL.ECC-REF [online] [cit.2017-10-28] Dostupné z : <http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-ref/>
- [33] ČERNOŠEK M. *Impedanční spektroskopie organických vodičů a polovodičů* [online]2010[cit. 2018-05-08] Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/33014/Cernosek-DP.pdf?sequence=-1>
- [34] PAULOVIC S P. *Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory*[online] 2016[cit. 2018-05-08] Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=126315
- [35] GAMRY INSTRUMENTS *Basic of Electrochemical impedance spectroscopy*[online] [cit. 2018-05-08] Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [36] WANG LI, JISHI ZHAO, XIANGMING HE, JIAN GAO, JIANJUN LI, CHUNRONG WAN, CHANGYIN JIANG *Electrochemical impedance spectroscopy Study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-ion Batteries* [online]2011[2018-05-08] Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010345.pdf>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Rentgenová tomografie Válcového typu lithium iontového článku[1]	10
Obr. 2: Struktura LiCoO_2 [2].....	11
Obr. 3: Struktura LiFePO_4 [4]	12
Obr. 4: Stabilní fáze LiC_6 [5]	12
Obr. 5: Separátor PE (SEM)[6]	13
Obr. 6: Rozpouštědla použitá v elektrolytu[7]	14
Obr. 7: Molekula propylenkarbonátu	15
Obr. 8: Molekula diethylkarbonátu	15
Obr. 9: Molekula ethylenkarbonátu.....	15
Obr. 10: Řídící elektronika při použití více článků	16
Obr. 11: Blokové schéma řídicí elektroniky (BMS) pro jeden Li-ion článek [10]	17
Obr. 12: Princip Li-ion článku (vybití) [11]	18
Obr. 13: Srovnání kapacit různých akumulátorů [12, 13]	20
Obr. 14: SEI vrstva [14]	22
Obr. 15: Velké ztráty kapacity při formování SEI způsobené velkým měrným povrchem materiálu elektrody [15]	23
Obr. 16: Složení SEI vrstvy a) neopotřebovaný akumulátor, b) opotřebovaný akumulátor [15]	24
Obr. 17: Složení SEI vrstvy v různých hloubkách[15].....	24
Obr. 18: Uspořádání grafenových vrstev a) Hexagonální uspořádání, b) Klecová struktura [16]	26
Obr. 19: Vločkový grafit [19].....	27
Obr. 20: Žilní grafit[20].....	27
Obr. 21: Expandování grafitu [21]	28
Obr. 22: Expandovaný grafit (SEM) [22].....	29
Obr. 23: Proces grafitalizace amorfního uhlíku [24].....	30
Obr. 24: Vybíjecí charakteristika LTO materiálu [25]	31
Obr. 25: Vliv počtu cyklů na kapacitu [25]	31
Obr. 26: Nanostruktura LTO (SEM) [26].....	32
Obr. 27: Krychlový krystalografický systém LTO, nabitá a vybitá struktura materiálu [25] ..	32
Obr. 28: TiO_2 obalené grafenem [28].....	33
Obr. 29: Uhlíkové nanotrubičky potažené křemíkem [29]	34
Obr. 30: SEM oxid cínu[30]	35
Obr. 31: Princip měření potenciostatu	36
Obr. 32: Složení elektrochemické měřicí cely [32].....	38
Obr. 33: Cyklická voltametrie přírodního grafitu.....	39
Obr. 34: SEM přírodního grafitu 280H- zvětšeno 500x	40
Obr. 35: SEM přírodního grafitu 280H- zvětšeno 5000x	40

Obr. 36: SEM expandovaného grafitu 3775- zvětšeno 500x.....	41
Obr. 37: SEM expandovaného grafitu 3775- zvětšeno 5000x.....	41
Obr. 38: Tyče pro nanášení elektrodových hmot	43
Obr. 39: Vyrobená elektroda z přírodního grafitu 280 H nelisovaná.....	43
Obr. 40: Připravená elektrochemická cela pro měření	44
Obr. 41: Tabulka nastavení OCV v programu EC-Lab.....	45
Obr. 42: Tab. nastavení GCPL v programu EC-Lab	46
Obr. 43: Tabulka nastavení EIS v programu EC-Lab	47
Obr. 44: Ekvivalentní obvod použitý k simulaci EIS spekter	49
Obr. 45: Naměřená a simulovaná EIS vybitého materiálu 280 H lisovaného tlakem 1000kg.	50
Obr. 46: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 nelisovaného	51
Obr. 47: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 nelisovaného	51
Obr. 48: Účinnost expandovaného grafitu nelisovaného.....	52
Obr. 49: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 nelisovaného	52
Obr. 50 : První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 200kg	53
Obr. 51: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 200kg	53
Obr. 52: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 200kg	54
Obr. 53: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 200kg	54
Obr. 54: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 400kg	55
Obr. 55: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 400kg	55
Obr. 56: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 400kg	56
Obr. 57: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 400kg	56
Obr. 58: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 600kg	57
Obr. 59: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 600kg	57
Obr. 60: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 600kg	58
Obr. 61: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 600kg	58
Obr. 62: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 800kg	59

Obr. 63: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 800kg	59
Obr. 64: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 800kg	60
Obr. 65: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 800kg	60
Obr. 66: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 1000kg	61
Obr. 67: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 1000kg	61
Obr. 68: Účinnost expandovaného grafitu lisovaného tlakem 1000kg	62
Obr. 69: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u expandovaného grafitu 3775 lisovaného tlakem 1000kg	62
Obr. 70: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H nelisovaného.....	63
Obr. 71: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H nelisovaného..	63
Obr. 72: Účinnost přírodního grafitu 280H nelisovaného.....	64
Obr. 73: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H nelisovaného.....	64
Obr. 74: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg	65
Obr. 75: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg	65
Obr. 76: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg.....	66
Obr. 77: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 200kg	66
Obr. 78: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg	67
Obr. 79: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg	67
Obr. 80: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg.....	68
Obr. 81: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 400kg	68
Obr. 82: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg	69
Obr. 83: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg	69
Obr. 84: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg.....	70
Obr. 85: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 600kg	70
Obr. 86: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg	71

Obr. 87: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg	71
Obr. 88: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg.....	72
Obr. 89: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 800kg	72
Obr. 90: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg	73
Obr. 91: Nabíjecí a vybíjecí kapacita každého cyklu přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg	73
Obr. 92: Účinnost přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg.....	74
Obr. 93: Závislost změny vybíjecí kapacity na velikosti vybíjecího proudu u přírodního grafitu 280H lisovaného tlakem 1000kg	74
Obr. 94: Shrnutí naměřených výsledků elektrod z expandovaného grafitu 3775	76
Obr. 95: Shrnutí neměřených výsledků z elektrod z přírodního grafitu 280H.....	76
Obr. 96: Porovnání naměřených EIS spekter pro nabité a vybité elektrody	77

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled základních parametrů vybraných akumulátorů	20
Tab. 2: Základní vlastnosti vybraných záporných elektrodoých materiálů.....	21
Tab. 3: Srovnání cen vybraných komerčně dostupných grafitových materiálů [17].....	26
Tab. 4: Složení připravovaných elektrodoých hmot.....	42
Tab. 5: Zvolené lisovací tlaky	44
Tab. 6: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při OCV.....	45
Tab. 7: Význam a hodnoty nastavovaných parametrů při GCPL.....	46
Tab. 8: Význam a nastavované hodnoty EIS.....	47
Tab. 9: Sled nastavovaných parametrů měření.....	48
Tab. 10: Simulované hodnoty prvků EIS pro jednotlivé elektrody	49
Tab. 11: Spočtené hodnoty difuzních koeficientů	50
Tab. 12: Shrnutí naměřených výsledků elektrod z expandovaného grafitu 3775	75
Tab. 13: Shrnutí naměřených výsledků elektrod z přírodního grafitu 280H.....	75
Tab. 14: Spočtené difuzní koeficienty	77

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

LTO	Lithiom titanát oxid	
EC	Ethylen karbonát	
PC	Propylen karbonát	
DEC	Diethyl karbonát	
PVDF	Polyvinildenfluorid	
MNP	N-Methyl -2-Pyrrolidon	
CV	Cyklická voltametrie	
GCPL	Galvanostatické cyklování s potenciálovým limitem	
CH	Chromoamperometrie	
RE	Referenční elektroda	
WE	Pracovní elektroda	
CE	Protielektróda	
BET	Metoda měření měrného povrchu (Bunauer-Emmett-Teller)	
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie	
C	Kapacita	[Ah]
N_A	Avogardova konstanta	$[6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}]$
F	Faradayova konstanta	$[96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
M	Molární hmotnost	[mol]
D	Dipólový moment	$[3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}]$
BMS	Battery management system	
RC	Rate capability	
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie	
R	Molární plynová konstanta	$[8,3144598 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1.....	92
Příloha 2.....	93
Příloha 3.....	94